

УДК 549.332:553.2 (261.03)

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ ФОРМА Cu_2S В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДАХ РЕЙНБОУ (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ, $36^\circ 14'$ с.ш.)

И.Ф. Габлина

Институт литосферы окраинных и внутренних морей РАН, Москва, gablina@mdmgroup.ru

Ю.С. Борогаев

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

Н.Н. Мозгова

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

Ю.А. Богданов

Институт океанологии РАН им. Ширшова, Москва

О.Ю. Кузнецова

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

В.И. Старостин

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

Ф.Ф. Фаргуст

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

Исследованы образцы руд, полученные из активных труб гидротермального поля Рейнбоу (САХ, $36^\circ 14'$ с.ш.) на глубине 2276 м в рейсе 47 НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2002 г.). Используются оптический, микрозондовый и рентгеновский методы анализа. Основным методом идентификации минералов является рентгеновский анализ (дебаевский фотометод порошка). Образцы представляли собой обломки мелких гидротермальных трубок, имеющих зональное строение: в направлении от канала к внешней стенке изокубанитовая зона («фаза Y») сменяется халькопиритовой, за ней следует борнитовая, которая к периферии постепенно переходит в зону сульфидов меди. В последней впервые в современных океанских рудах установлена тетрагональная форма Cu_2S — метастабильная модификация халькозина, устойчивость которой ограничена областью повышенного давления (более 0.8 кбар.) и температуры (выше 102°C). Тетрагональный Cu_2S идентифицирован в одном образце в смеси с халькозинитом и джарлентом, в другом — в смеси с борнитом. Параметры его элементарной ячейки, рассчитанные по дебаеграмме: $a = 4.0042\text{Å}$, $c = 11.3475\text{Å}$, $V = 181.938\text{Å}^3$, средний состав (4 изм.) $\text{Cu}_{2.02}\text{S}$. Находка высокотемпературной тетрагональной модификации халькозина в современных глубоководных активных курильщиках, по-видимому, закономерна. Формирование сульфидных руд Рейнбоу происходит под давлением столба воды более 2000 м и при температуре $250 - 362^\circ\text{C}$. Тетрагональный халькозин не встречен в изученных нами ранее неактивных (реликтовых) постройках более древнего поля Логачев. По-видимому, после затухания гидротермальной деятельности Cu_2S быстро трансформируется в нестехиометрические сульфидные минералы, более устойчивые к воздействию окружающей морской воды. 4 таблицы, 1 рисунок, в списке литературы 26 наименований

До недавнего времени в системе Cu-S было известно всего три минерала: халькозин, дигенит и ковеллин. Как показали исследования, проведенные в пятидесятых-восьмидесятых годах прошлого столетия (Djurle, 1958; Roseboom, 1962, 1966; Morimoto *et al.*, 1969; Skinner, 1970; Goble, 1980; Goble, Robinson, 1980; Mumme *et al.*, 1988 и др.), нередко под этими названиями скрываются другие, близкие к ним минералы, отличающиеся составом, структурой и пределами устойчивости. 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 — отно-

шение Cu/S в них меняется от 1 до 2 (табл. 1). Большое разнообразие нестехиометрических минералов в системе Cu-S обусловлено тем, что даже ничтожное отклонение состава сульфидов меди от стехиометрии сопровождается структурной перестройкой их кристаллической решетки, т.е. образованием нового минерального индивида. Отклонение от стехиометрии обусловлено частичным вхождением в кристаллическую решетку минералов двухвалентной (окисленной) меди (Белов, 1953; Елисеев и др., 1964; Goble, 1985), что обычно связано с присутствием в минералообразующей системе кислорода. Н.В. Белов представлял формулу дигенита в виде $\text{Cu}_{1.6}^+ \text{Cu}_{0.2}^{2+} \text{S}$. По аналогии с этим Е.Н. Елисеев с соавторами (1964) предложили для нестехиометричес-

ких сульфидов меди общую формулу: $\text{Cu}^{+2-y}\text{Cu}^{2+}_{0.5y}\text{S}$, в которой содержание двухвалентной меди растет пропорционально числу дефектов в структуре сульфида. В результате в присутствии кислорода изменяется отношение Cu/S , хотя сумма валентностей катионов и анионов в структуре сохраняется. Позже это предположение было подтверждено исследованиями размеров элементарной ячейки и характера электронных связей методом монокристалльной съемки (Goble, 1985). Р.Гобл в цитируемой работе показал, что содержание двухвалентной меди в сульфидах возрастает с уменьшением отношения Cu/S . Устойчивость большинства нестехиометрических сульфидов ограничена узкими пределами, а фазовые переходы часто носят необратимый характер. Эти особенности, а также способность нестехиометрических сульфидов меди к быстрым фазовым переходам при незначительных колебаниях физико-химических параметров среды позволяют использовать их в качестве индикаторов условий минералообразования и последующих преобразований под воздействием эндогенных и экзогенных факторов (Габлина, 1993, 1997). Наноразмерность частиц, часто характерная для выделений сульфидов меди, близость состава и оптических характеристик, низкая стабильность (возможность фазовых переходов при хранении и подготовке проб) сильно затрудняют изучение этих минералов, требуют специфического подхода и применения комплекса методов исследования. Наиболее информативным

из них является рентгеновский анализ.

Особое место среди сульфидов меди занимает тетрагональная форма $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ — метастабильное соединение, встречающееся в природных рудах, но не имеющее статуса минерала. В литературе его называют «тетрагональная фаза», «тетрагональная форма Cu_2S » или «тетрагональный халькозин». Впервые это соединение было получено в экспериментах по высокотемпературному синтезу сульфидов меди (Djurle, 1958; Roseboom, 1962; Janosi, 1964). Как показали эти исследования, синтетическая тетрагональная форма халькозина представляет собой метастабильную фазу, возникающую при полиморфных переходах высокотемпературного гексагонального халькозина в кубическую модификацию (при 430–450°C по разным авторам) или в моноклинную (при 102°C). Установлено (Roseboom, 1966), что тетрагональная фаза образует твердый раствор от Cu_2S до $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. Синтезированная при повышенных температурах (более ~100°C) она может быть закалена при комнатной температуре, но со временем переходит в низкотемпературные полиморфы — моноклинный халькозин или джарлеит — в зависимости от исходного состава. Как показали эксперименты, наиболее устойчивыми в обычных условиях оказываются образцы, синтезированные при наиболее высоких температурах (выше 350°C). Тетрагональная форма $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ в экспериментах Е.Розебума (Roseboom, 1966) сохранилась даже после четырех лет пребывания при комнатной температуре. Е.Розебум в цитируемой работе высказывает предположение, что тетра-

Таблица 1. Состав, структура, пределы температурной устойчивости минералов системы $\text{Cu}-\text{S}$ (Djurle, 1958; Roseboom, 1966; Morimoto, Koto, 1969; Skinner, 1970; Potter, Evans, 1976; Potter, 1977; Grace, Cohen, 1979; Goble, 1980; Goble, Robinson, 1980; Mumme et al., 1988 и др.)

Название минерала	Состав	Сингония	Симметрия погрешетки серы	Пределы устойчивости °С	Продукты фазовых переходов
Халькозин (высокий)	$\text{Cu}_{2.00}\text{S}$	Гексагональная	ГПУ	102±2 - 452±3	Дигенит (высокий)
Халькозин (низкий)	$\text{Cu}_{1.993-2.001}\text{S}$	Моноклинная	ГПУ	< 0 - 102±2	Халькозин (высокий)
Тетрагональный Cu_{2-x}S (x=0-0.04)	$\text{Cu}_{1.96-2.00}\text{S}$	Тетрагональная	ГЦК	102 - 340* 340 - 500(?)**	Халькозин (высокий) Дигенит(высокий)
Джарлеит	$\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$	Моноклинная	ГПУ	< 0 - 93±2	Халькозин + дигенит
Роксбиит	$\text{Cu}_{1.72-1.82}\text{S}$	Моноклинная	ГПУ	< 0 - 65-70	Дигенит (низкий)
Дигенит (высокий)	Cu_2S	Кубическая	ГЦК	> 1000	Расплав
Дигенит (низкий)	$\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$	Тригональная	ГЦК	18 - 76-83	Дигенит(высокий)
Анилит	$\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	Ромбическая	ГЦК	< 0 - 30	Дигенит (низкий)
Джирит	$\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$	Ромбическая (псевдокуб.)	ОЦК	н.д.	н.д.
Спионкопит	$\text{Cu}_{1.4}\text{S}$	Гексагональная	ГПУ	< 0 - 157	Ковеллин
Ярроуит	$\text{Cu}_{1.1}\text{S}$	Гексагональная	ГПУ	< 0 - 157	Ковеллин
Ковеллин	CuS	Гексагональная	ГПУ	< 0 - 507	Дигенит (высокий)

Примечание:

ГЦК — гранецентрированная кубическая, ОЦК — объемноцентрированная кубическая, ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка. * — при давлении > 1 кбар., ** — при давлении > 9 кбар. (Grace, Cohen, 1979), остальное — при 1 бар. н.д. — нет данных.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния тетрагонального Cu_2S в полиминеральных смесях: с моноклинным халькозином и джарлеитом (Проба 2), с борнитом и примесью джарлеита (Проба 5)

Обр. 4393-2 (Пр.2)		Джарлеит (Roseboom, 1962) ¹⁾		Халькозин моноклинный (Potter, Evans, 1976) ²⁾		Тетрагональный Cu_2S (Janosi, 1964),			Обр. 4412-6 (Пр.5)		Борнит (Berry, Thompson, 1962)	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	hkl	I	d, Å	I	d, Å
		1	4.28						15	4.18*		
10	3.81*	1	3.89	25	3.735							
		2	3.752									
		2	3.586	13	3.599							
20	3.41*	5	3.386									
		1	3.35	6	3.336							
				18	3.315							
20	3.29	3	3.282	35	3.276	16	3.27	1 0 2	30	3.27	40	3.31
		3	3.192	18	3.188				40	3.17	60	3.18
		2	3.100	25	3.158							
30	3.03*	3	3.04	13	3.057				30	3.02*	5	3.01
		3	3.01	18	2.952							
				13	2.933							
		2	2.89	6	2.886							
30	2.816*	1	2.82			20	2.827	1 1 0	30	2.819	20	2.80
100	2.751	6	2.785	13	2.765	100	2.740	1 0 3	90	2.753	50	2.74
				9	2.732							
		1/2	2.73	35	2.726							
		1	2.69	18	2.668							
		1	2.654	18	2.620							
		1/2	2.595									
50	2.540*	1	2.557	6	2.562							
				13	2.533							
		1/2	2.514	18	2.527				40	2.510	40	2.50
		1	2.477	18	2.477							
40	2.408**	1/2	2.41	50	2.407							
				70	2.403							
		9	2.387	35	2.399							
90	2.317			25	2.330	80	2.302	1 0 4	70	2.309		
30	2.273	1/2	2.289	13	2.242	30	2.259	1 1 3				
				35	2.210							
		1/2	2.142	6	2.182				20	2.134	20	2.13
		1/2	2.107	9	2.120							
		1	2.069									
		1/2	2.047	6	2.028							
80	2.003**			9	2.012	30	1.998	2 0 0	50	2.004		
				9	1.981							
80	1.972**	9	1.964	70	1.975	30	1.967	2 0 1				
		9	1.957	13	1.952							
				6	1.911				100	1.937	100	1.937
				70	1.881	35	1.883	2 0 2	30	1.886		
				100	1.880							
				9	1.877							
70	1.874*	10	1.871	9	1.875							
				6	1.799							
20	1.773			6	1.788	12	1.764	1 1 5	20	1.764		
60	1.714**	1	1.693	9	1.709	30	1.704	2 1 2	40	1.706		
				13	1.704							
				13	1.687							
50	1.616					12	1.614	2 1 3	10	1.664	30	1.652
50	1.488*	1	1.514			6	1.495	1 0 7	20	1.613		
40	1.407					30	1.401	2 1 5	30	1.488*		
									20	1.405		
									10	1.368	20	1.370
40	1.331					8	1.330	1 0 8	10	1.327	5b	1.335
10	1.283*	12	1.283									
20	1.264	6	1.26			18	1.260	1 1 8	20	1.262	50b	1.258
20	1.239					12	1.234	3 1 2	20	1.238		
30	1.200					16	1.196	1 0 9	10	1.197	10b	1.198
									20	1.116	50	1.119
30	1.093					18	1.087	3 0 6				

* — линии Джарлеита или усиленные им; ** — то же для халькозина

¹⁾ — по 10-балльной шкале

²⁾ — из 93 линий, приведенных в цитируемой работе, показаны наиболее сильные (более 5)

гональная форма $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ более стабильна при обычных условиях, чем тетрагональный Cu_2S , устойчивость которого ограничена областью высоких давлений (более 0.8 кбар.). В экспериментальной работе (Grase, Cohen, 1979) поле стабильности тетрагонального Cu_2S определено в пределах 102–500°C и 1–13,5 кбар. Границу поля исследователи считают в определенной мере условной из-за недостатка данных (Grase, Cohen, 1979). Ограничение стабильности тетрагонального Cu_2S областью высоких давлений отражается в его плотности: удельный вес тетрагонального Cu_2S , определенный Б.Скиннером (Skinner, 1970), составляет 5.932, что существенно выше удельного веса обычного (моноклинного) халькозина (5.783) и джарлеита (5.747±0.005). По оптическим характеристикам тетрагональная форма не отличается от обычного халькозина и диагностируется только на основе рентгеновского анализа. Рентгенограмма тетрагональной формы существенно отличается от рентгенограмм моноклинного халькозина и джарлеита (табл. 2). Наиболее характерными для нее являются отражения 2.740 и 2.302.

Исследования особенностей распространения сульфидов системы Cu-S в природных условиях показали, что нестехиометрические сульфиды меди являются типоморфными минералами экзогенных руд — медистых песчаников и сланцев, зон вторичного сульфидного обогащения и окисления. Стехиометрический халькозин более типичен для руд эндогенного происхождения (Габлина, 1997). Метастабильная тетрагональная форма $\text{Cu}_2\text{S-Cu}_{2-x}\text{S}$ в природе отмечается крайне редко и обычно — в высокотемпературных образованиях: в сульфидных корках, осадившихся на обсадных трубах из термальных рассолов Солтон-Си (Skinner *et al.*, 1967) и в экзоконтакте магматогенного месторождения Талнах (Габлина, 1992). В единичном случае упоминается находка тетрагонального $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ в гипергенных образованиях на стенке штольни рудника Мина Мария в Чили (Clark, Sillitoe, 1971). Авторы цитируемой работы не исключают того, что их находка может оказаться артефактом. Однако в экспериментах по выщелачиванию синтетического халькозина при обычной температуре и давлении возникала тетрагональная форма в качестве переходной к дигениту, а затем анилиту (Whiteside, Goble, 1986).

Материалы и методы исследования

Исследованы образцы активных труб гидротермального поля Рейнбоу (САХ, 36°14'с.ш.), открытого в 1997 г. Пробы отобраны в зоне

«дымов» на глубине 2276м с помощью ГОА «Мир-1» в рейсе 47 НИС «Академик Мстислав Келдыш» летом 2002 г. Авторами изучено два образца: № 4393-2 и № 4412-6. Образцы представляли собой небольшие трубки диаметром до 7 см, отломленные от более крупных активных труб или их сростков. Размер последних колеблется в длину от нескольких десятков сантиметров до полутора метров при диаметре до 25 см. Трубы покрыты рыжей коркой гидроокислов железа и имеют пустотелые каналы с гладкой поверхностью.

Использованы оптический, микрозондовый и рентгеновский методы анализа. Оптические исследования проводились на рудном микроскопе в полированных шлифах, которые изготавливались из поперечных спилов труб без нагрева. Химический состав минералов изучен на микроанализаторе «Самбах SX-50» в Московском государственном университете (МГУ) (условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 10 мА, эталоны на Fe и S — природный пирит, на Zn — синтетический ZnSe, на остальные элементы — чистые металлы), а также в Московском государственном строительном университете (МГСУ) на микроанализаторе «Самбах microbeam». Количественный анализ проводился с помощью программы ZAF-4. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, анализируемая область 1.5–2 мкм, эталоны на Fe и S — природный пирит, на остальные элементы — чистые металлы. Кроме основных элементов (Cu, Fe, S) определялись Ti, Ni, Ag, Au, Zn, Pb, Sb, As, Bi, Mg, Co, Se, Ce, La. Ошибки анализа (мас.%): Cu ± 0.2-0.6, Fe ± 0.1-0.2, S ± 0.15–0.26. Содержания остальных элементов находятся в пределах ошибки (<2 σ) и не приведены в работе.

Основным методом идентификации минералов являлся рентгеновский анализ (дебаевский фотометод порошка), для которого микропробы отбирались под микроскопом преимущественно из исследованных под микрозондом участков. Условия анализа: камера РКД-57.3 в нефилтрованном Fe-излучении, время экспозиции 6 ч. Интенсивность определялась визуально по 100-бальной шкале. Анализы проводились в рентгеновской лаборатории ИГЕМ РАН.

Результаты исследования

В работе исследовано два образца. Один из них — обломок трубки эллипсоидного сечения 65×35мм с толщиной стенки 10мм; другой — часть трехканальной трубки с площадью сечения 35×35мм и

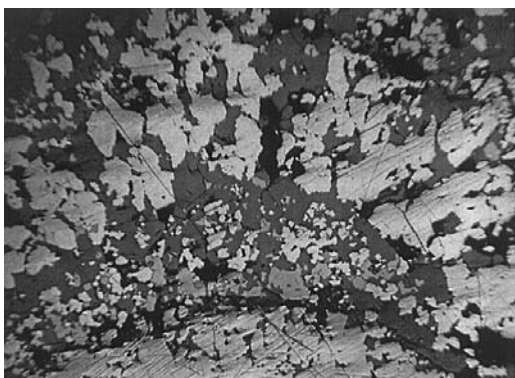


РИС.1. Сульфиды меди (светлое) в периферической зоне стенки активного канала. Серое – борнит. Темно-серое – сульфаты. Полированный шиф. Ув. 90.

высотой 80мм, диаметр каналов от 0.5мм до 18мм. Трубки имеют зональное строение: в направлении от канала к внешней стенке изокубанитовая зона («фаза Y») сменяется халькопиритовой, за ней следует борнитовая, которая к периферии постепенно переходит в зону сульфидов меди (Бородаев и др., в печати). В отраженном свете в зоне сульфидов меди различаются две прерывистые подзоны изменчивой ширины (в раздувах до 1.5 – 2 мм): голубовато-серая, примыкающая к борнитовой зоне, и более светлая, серая – периферийная.

Первая подзона сложена смесями сульфидов меди с борнитом, которые, вероятно, представляют собой закаленные высокотемпературные твердые растворы халькозин-борнитового ряда и (или) продукты их распада. По направлению к борнитовой зоне голубой цвет смеси очень постепенно переходит в розовый. Иногда в области перехода к борнитовой зоне появляются тонкопластинчатые структуры типа распада твердого раствора, видимые в отраженном свете при увеличении $\times 210$, причем в направлении от периферии к центру голубая матрица с розовыми пластинками очень постепенно сменяется розовой матрицей с голубыми пластинками.

Во второй подзоне преобладают сульфиды халькозин-дигенитового ряда, на периферии обычно погруженные в ангидритовый «цемент» (рис.1). Они представлены главным образом моноклинным халькозином или тонкой его смесью с тетрагональной фазой Cu_2S . Иногда на периферии халькозиновых зон встречаются нестехиометрические минералы – джарлеит и дигенит (диагностирован условно), образующие полиминеральные смеси с моноклинным халь-

козином и (или) тетрагональным Cu_2S . В редких случаях отмечаются спионкопит и ярроуит, замещающие перечисленные выше сульфиды меди.

Тетрагональный Cu_2S идентифицирован по рентгенограммам в обоих исследованных образцах: в одном из них (обр.4393-2, проба 2) – в смеси с халькозином и джарлеитом, в другом (обр.4412-6, проба 5) – в смеси с борнитом (табл.2).

Проба № 2 для рентгеновского анализа отобрана из наиболее однородной массивной части зоны сульфидов меди. По оптическим характеристикам в отраженном свете (серый цвет, слабая анизотропия) проанализированный сульфид меди идентичен обычному халькозину, имеет аллотриоморфнозернистую структуру с размером отдельных зерен от 0.01 до 0.2 мм, редко крупнее. Средний состав его (из 4 изм.) $\text{Cu}_{2.02}\text{S}$ (табл.3). В некоторых участках в оптическом микроскопе при увеличении $\times 210$ наблюдается неоднородная тонкопластинчатая структура (голубовато-серые пластинки в серой матрице). В электронном микроскопе разница между этими фазами не фиксируется из-за близости состава. Приведенные в табл.2 данные рентгеновского анализа пробы № 2 позволяют интерпретировать их как смесь трех минералов: обычного (моноклинного) халькозина, его тетрагональной формы и джарлеита. Судя по максимальной интенсивности в рентгенограмме основных пиков тетрагональной формы Cu_2S , именно она преобладает в смеси. Параметры элементарной ячейки этой фазы, рассчитанные по дебаеграмме пробы № 2: $a = 4.0042\text{\AA}$, $c = 11.3475\text{\AA}$, $V = 181.938\text{\AA}^3$, близки к опубликованным для тетрагонального $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$: $a = 4.008$, $c = 11.268\text{\AA}$ (Djurle, 1958). Голубовато-серые пластинки в неоднородных участках, по-видимому, представлены джарлеитом, присутствие которого подтверждается данными рентгена и микронзондовыми исследованиями. Средний состав джарлеита (3 изм.) отвечает формуле $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ (табл.3).

Проба № 5 отобрана в периферической зоне обр.4412 – 6, представляющей собой тонкую смесь сульфидов меди и борнита. При обычных увеличениях в отраженном свете она имеет серовато-голубой цвет и выглядит гомогенной, лишь местами просматриваются участки более интенсивного голубовато-серого цвета с расплывчатыми очертаниями. В иммерсии при увеличении $\times 950$ наблюдается тончайшая структура распада смеси: буроватые лейсты толщиной до 20 мкм (борнит) погружены в голубоватую

Таблица 3. Состав минералов в смеси тетрагональной фазы, моноклинного халькозина и джарлеита из активных труб Рейнбоу

№ обр. (№ пробы рентген. анализа)	№ ан.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Минералы (по данным рентген. анализа, см. табл. 2)
4393-2(Пр.2) халькозина тетра. фаза	15	79.642	0.158	19.393	99.193	Cu _{2,07} SМонокл.	
"	17	79.464	0.437	19.739	99.640	Cu _{2,03} S	"
"	18	79.556	0.083	20.018	99.657	Cu ₂ S	"
"	19	78.411	0.201	19.818	98.430	Cu ₂ S	"
Среднее из 4		79.268	0.220	19.742	99.230	Cu _{2,02} S	"
4393-2	33*	77.749	0.054	21.114	98.917	Cu _{1,86} S	Дигенит(?)
4393-2(Пр.2)	20	78.154	0.413	20.101	98.668	Cu _{1,96} S	Джарлеит
"	34*	79.547	0.083	20.621	100.251	Cu _{1,96} S	"
"	35*	78.599	0.106	20.552	99.257	Cu _{1,93} S	"
Среднее из 3		78.512	0.164	20.597	99.273	Cu _{1,95} S	"
Теоретический состав халькозина		79.86	-	20.14		Cu ₂ S	
Состав джарлеита (Roseboom 1966)		79.53	-	20.47		Cu _{1,96} S	

* — анализы проведены МГУ, остальные — в МГСУ

Таблица 4. Химический состав смеси сульфидов меди и борнита из активных труб Рейнбоу (Обр. 4412-6, проба 5)

№ ан.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Минералы	Халькозин/борнит (n ₁ ,n ₂)
1	72.682	4.346	21.491	98.519	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,10} S	Смесь борнита и тетрагон. Cu ₂ S	0.867
2	73.242	3.882	20.617	97.741	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,21} S	"	0.768
4	72.012	4.564	21.254	97.830	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,20} S	"	0.973
5	73.012	3.430	21.232	97.674	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,02} S	"	0.592
6	70.032	6.275	22.078	98.385	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,26} S	"	1.879
7	68.811	7.737	22.998	99.546	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,39} S	"	3.397
11	71.025	5.440	21.776	98.242	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,18} S	"	1.345
12	70.346	5.455	22.413	98.214	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,01} S	"	1.267
13	69.168	6.722	22.853	98.743	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{2,10} S	"	2.080
14	69.333	6.309	23.218	98.860	Cu ₃ FeS ₄ + Cu _{1,93} S	Смесь борнита и джарлеита(?)	1.659

Анализы выполнены в МГСУ

матрицу (сульфиды меди). Матрица имеет эмульсионно-пластинчатую структуру распада второго порядка: в ней присутствуют очень тонкая эмульсия и лейсты голубовато-серого цвета с более высоким отражением. Лейсты в основном тонкие и короткие, но отдельные достигают длины 40 мкм. К периферии зоны количество и размер лейст борнита постепенно уменьшается до полного исчезновения. Буроватая фаза присутствует в отдельных участках в виде тонкой эмульсии. Под электронным микроскопом структуры распада не фиксируются. Травление HNO₃ выявляет аллотриоморфнозернистую структуру смеси с размером зерен от 0.05 до 0.25 мм. Зерна увеличиваются и приобретают субрадиальную ориентировку в направлении от периферии, богатой сульфидными меди, к границе с халькопиритовой зоной. Каждое зерно обычно характеризуется тонкомозаичной трещиноватостью — состоит из аллотриоморфного агрегата более мелких (0.01—0.03мм) полигональных изометричных зерен. Границы зерен секут пластинки распада. Описанные структуры

могут быть результатом раскристаллизации твердого раствора, первоначально выделившегося в форме коллоида. При этом распад твердого раствора, видимо, предшествовал раскристаллизации коллоида. Рентгеновским анализом в смеси идентифицируются борнит и тетрагональная форма халькозина примерно в равных соотношениях, судя по интенсивности основных линий (табл. 2). По нескольким дополнительным отражениям можно предположить наличие примеси джарлеита. Состав двух основных фаз смеси (9 изм.) рассчитывался на основе стехиометрической формулы борнита, хотя обычно состав борнита, ассоциирующего с халькозином, имеет отклонение от стехиометрии в сторону обогащения медью и дефицита серы. Этим, по-видимому, объясняется завышение в некоторых случаях содержания меди в составе тетрагонального халькозина (табл. 4). Количественные отношения сульфида меди и борнита в смеси, рассчитанные по сере, колеблются в широких пределах: от 0.592 до 3.397 (табл. 4). Известно, что сульфиды меди халькозин-дигенитового ряда легко

образуют твердые растворы с борнитом. Уже при температуре выше 65°C между синтетическими борнитом и дигенитом возникают ограниченные, а выше 330°C — неограниченные твердые растворы, которые при быстром охлаждении могут быть закалены и существовать в метастабильном состоянии (Kullerud, 1959). Не вызывает сомнения, что исследованные смеси представляют собой начальные продукты распада халькозин-борнитовых твердых растворов, а широкие колебания количественных соотношений сосуществующих фаз могут свидетельствовать о высоких температурах их образования.

Обсуждение результатов

Таким образом, впервые в современных гидротермальных океанских рудах обнаружена метастабильная тетрагональная форма халькозина, устойчивость которой ограничена областью высоких давлений (выше 0.8 кбар) и температур (выше $\sim 100^{\circ}\text{C}$). При низких температурах и атмосферном давлении это эфемерное соединение со временем переходит в низкотемпературные полиморфы соответствующего состава. Как видно из обобщения опубликованных экспериментальных данных (Габлина, 1993), устойчивость тетрагональной модификации Cu_2S находится в прямой зависимости от температуры синтеза, а наиболее устойчивыми являются тетрагональные структуры состава $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ — Cu_2S , синтезированные при температуре выше 350 — 400°C . Находка высокотемпературной плотной модификации халькозина в современных глубоководных активных курильщиках, по-видимому, закономерна, так же, как и ее ассоциация с твердыми растворами халькозин-борнитового ряда. Формирование сульфидных руд Рейнбоу происходит под давлением столба воды более 2000 м и при повышенных температурах: измеренные температуры флюидов в гидротермальном поле Рейнбоу составляли 250 — 362°C (Богданов и др., 2002). В близких условиях тетрагональная форма ранее была установлена в сульфидных корках термальных рассолов Солтон-Си, где она присутствовала в виде пластинок распада твердого раствора в борните. Температура рассолов составляла 300 — 350°C . Через 30 месяцев пребывания образцов сульфидных корок при комнатной температуре тетрагональная фаза полностью перешла в халькозин (Skinner *et al.*, 1967).

В экспериментах по выщелачиванию и растворению халькозина сульфатом железа

при обычных температуре и давлении тетрагональная фаза возникла как кратковременный переходный продукт (Whiteside, Goble, 1986). Это наблюдалось при низкой (10^{-2} — $5 \cdot 10^{-2}$ М) концентрации сульфата железа в растворе. Дальнейшее выщелачивание приводило к преобразованию тетрагональной фазы в дигенит, затем анилит и другие нестехиометрические сульфиды с возрастающим дефицитом меди. При более высокой концентрации сульфата железа в растворе ($> 10^{-1}$) начальным продуктом выщелачивания халькозина был джарлеит. Судя по тому, что тетрагональный Cu_2S встречен в сульфидных постройках Рейнбоу не только в смесях с моноклинным халькозином и джарлеитом, но и в продуктах распада высокотемпературных халькозин-борнитовых твердых растворов, в данном случае он, по-видимому, является не результатом окисления и выщелачивания халькозина, а первичным гидротермальным минералом, сохранившимся в специфических термодинамических условиях функционирования глубоководных термальных источников. Этот вывод подтверждается и тем обстоятельством, что тетрагональный халькозин не встречен в детально изученных неактивных (реликтовых) постройках более древнего поля Логачев. Там, вместе с редкими реликтами халькозина, развиты преимущественно продукты его окисления — джарлеит, анилит, джирит, спионкопит, яроуит и ковеллин (Габлина и др., 2000). В настоящее время рентгенометрически установлен и роксбит — продукт окисления джарлеита. По-видимому, тетрагональная модификация халькозина, хотя и может считаться типоморфным образованием активных «курильщиков», все же остается экзотической находкой, т.к. после затухания гидротермальной деятельности она быстро трансформируется в нестехиометрические сульфидные минералы, более устойчивые к воздействию окружающей морской воды. Уже сейчас в смеси моноклинного халькозина и тетрагональной формы в исследованных образцах присутствует примесь джарлеита и предположительно дигенита — начальных продуктов окисления халькозина, а по внешней стенке трубок эти минералы замещаются маломедистыми сульфидами — спионкопитом и яроуитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01 — 05 — 64679) и Министерства науки и технологии Р.Ф. (Проект № 3.2.2. Федеральная программа

«Мировой Океан»)

Литература

- Белов Н.В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. // Вопросы петрологии и минералогии. **1953**. Т. 2. С. 7–13.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В., Лейн А.Ю., Гурвич Е.Г., Сагалевич А.М., Симонов В.А., Икорский С.В., Ставрова О.О., Апполонов В.Н. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, САХ (36°14' с.ш.) // Геология рудн. месторождений. **2002**. Т. 44. № 6. С. 510–542.
- Борогаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф., Богданов Ю.А., Старостин В.И., Фаргуст Ф. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36° 14' с.ш.) // Вестник МГУ (в печати).
- Габлина И.Ф. Тетрагональный сульфид меди (I) в природных рудах // Докл. РАН. **1992**. Т. 323. № 6. С. 1170–1173.
- Габлина И.Ф. Минералы системы медь-сера. М.: Геоинформмарк, **1993**. 45 с.
- Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // Докл. РАН. **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.) // Геология рудн. месторождений. **2000**. Т. 42. № 4. С. 329–349.
- Елисеев Э.Н., Руденко Л.Е., Сиснев Л.А., Кошурников Б.Л., Соловов Н.И. Полиморфизм сульфидов меди в системе Cu_2S - $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. // Минералогический сборник Львов. гос. ун-та. **1964**. № 18. С. 385–400.
- Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals. // Geol. Soc. American. Mem. **1962**.
- Clark A.H., Sillitoe R.H. First occurrence in ores of tetragonal chalcocite. // News Geol. Mineral. Mon. **1971**. № 2. P. 418–424.
- Djurle C. An X-ray study of the system Cu-S // Acta Chem. Scand. **1958**. V. 12. № 7. P. 1415–1426.
- Goble R.Y. Copper sulfides from Alberta: varro-wite Cu_9S_8 and spionkopite $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ // Canad. Miner. **1980**. V. 18. P. 511–518.
- Goble R.Y. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimension in the copper sulfides. // Canad. Miner. **1985**. V. 23. P. 61–76.
- Goble R.Y., Robinson G. Geerite, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$, a new copper sulfide from Dekalb Township, New York // Canad. Miner. **1980**. V. 18. P. 519–523.
- Grace J.D., Cohen L.H. Effect of pressure on chalcocite phase transition // Econ. Geol. **1979**. V. 74. № 3. P. 689–692.
- Janosi A. La structure du sulfure cuivreux quadratique. // Acta Crist. **1964**. V. 17. P. 311–312.
- Kullerud G. The join Cu_9S_5 - Cu_5FeS_4 // Year Book. **1959** / Carnegie Inst. Wash., 1959/1960. P. 114–116.
- Morimoto N., Koto K., Shimazaki Y. Anilite, Cu_7S_4 , a new mineral // Amer. Mineral. **1969**. V. 54. P. 1256–1268.
- Mumme W.G., Sparrow G.J., Walker G.S. Roxbyite, a new copper sulphide mineral from the Olympic Dam deposit, Roxby Downs, South Australia. // Miner. Magaz. **1988**. V. 52. Pt. 3. P. 323–330.
- Potter R.W. An electrochemical investigation on the system copper-sulfur. // Econ. Geol. **1977**. V. 72. P. 1524–1542.
- Potter R.W., Evans H.T. Definitive X-ray powder data for covellite, anilite, djurleite and chalcocite. // Jour. Research U.S. Geol. Survey. **1976**. Vol. 4. № 2. P. 205–212.
- Roseboom E.H., jr. Djurleite, $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ // Amer. Mineral. **1962**. V. 47. P. 1181–1184.
- Roseboom E.M. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulphides between 25°C and 700°C. // Econ. Geol. **1966**. V. 61. № 4. P. 641–671.
- Skinner B.Y. Stability of the tetragonal polymorph of Cu_2S // Economic Geology. **1970**. V. 65. P. 724–730.
- Skinner B.Y., White D.E., Rose H.J., Mays R.E. Sulfides associated with the Solton Sea geothermal brine. // Econ. Geol. **1967**. V. 62. P. 316–330.
- Whiteside L.S., Goble R.Y. Structural and com-