

Ю. К. ВОРОБЬЕВ

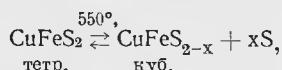
**МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ШАРОВИДНЫЕ СКОПЛЕНИЯ ПИРИТА  
В ГИПОГЕННОМ ХАЛЬКОПИРИТЕ**

При микроскопическом изучении руд Дарасунского месторождения автор обратил внимание на своеобразные глобулярные включения пирита в халькопирите (рис. 1). Эти глобулы были встречены в раннем халькопирите в халькопирит-пирротиновых рудах Западного участка и глубоких горизонтов Центрального участка. Помимо пиритовых глобул этот халькопирит обычно содержит крупные метакристаллы пирита, арсенопирита и сфалеритовые «звездочки» и характеризуется хорошо развитыми двойниками превращения (рис. 1, а).

Глобулярные пиритовые включения в сечении плоскостью шлифа обычно имеют форму колец, овальных скоплений, состоящих из отдельных зерен, и изредка бывают представлены округлыми монокристаллами (рис. 1, б, в, г, д). Диаметр этих включений колеблется в пределах 0,05—0,15 мм. Наиболее часто встречаются кольцеобразные включения, показанные на рис. 1, б. В большинстве случаев центральная часть включений представлена зияющей пустотой, реже она заполнена поздним кальцитом и кварцем и совсем редко залечена таким же, как и вмещающий, халькопиритом (рис. 1, в). Отдельные пиритовые зерна, слагающие эти скопления, по-видимому, имеют тенденцию к агрегированию — укрупнению и слиянию. Микрофотографии на рис. 1 отражают последовательность этого процесса.

Уже при первоначальном знакомстве с этими образованиями автор классифицировал их как различные стадии формирования метакристаллов. В настоящее время появились новые данные, подкрепляющие эту точку зрения и освещающие подробности возможного механизма образования подобных пиритовых включений. Эти новые данные были попутно получены автором при изучении превращения в халькопирите.

Проведенное экспериментальное изучение процесса фазового превращения в согласии с данными других авторов (Hiller, Probsthain, 1956; Doppau, Kullerud, 1958; Yund, Kullerud, 1966) показало, что при нагревании выше 550° обычный тетрагональный халькопирит переходит в разупорядоченную кубическую фазу, имеющую, как показали наши эксперименты, состав  $CuFeS_{2-x}$  и ребро ячейки  $a = 5,30 \text{ \AA}$ . В условиях замкнутого пространства (в запаянной ампуле) этот переход обратим и сопровождается таким же обратимым выделением — поглощением некоторого количества серы. Процесс может быть выражен следующей схемой<sup>1</sup>:



где  $x \approx 0,2^1$ .

<sup>1</sup> Результаты изучения превращения в халькопирите будут подробно изложены в специальной статье.

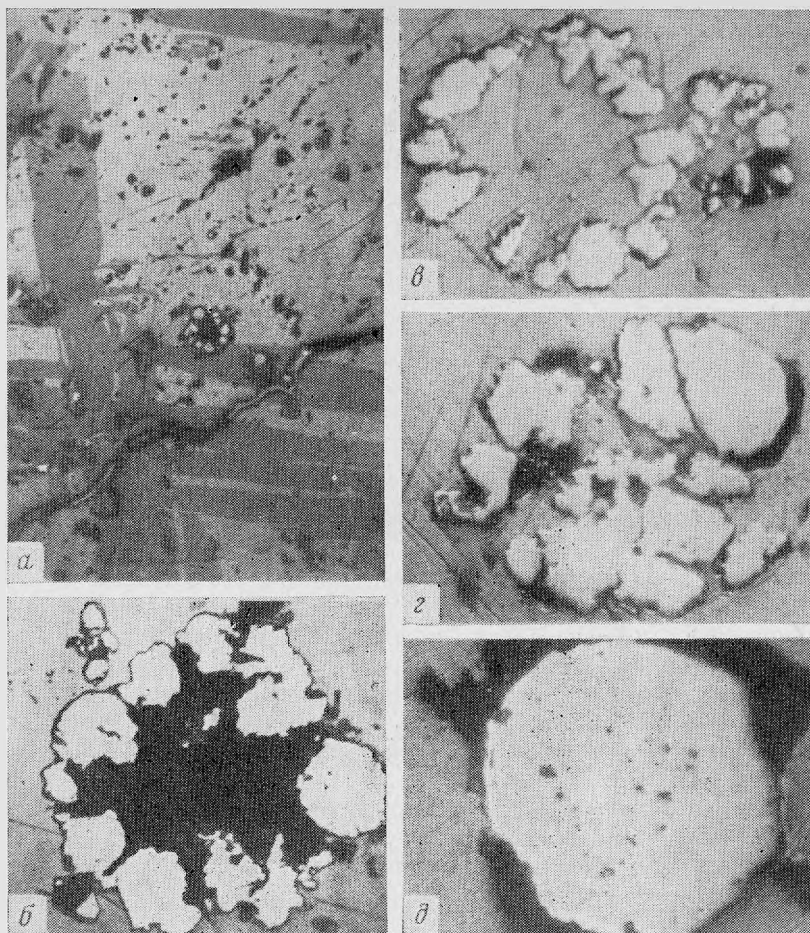


Рис. 1. Включения пирита в халькопирите Дарасунского месторождения  
 а — полир. шлиф., увел. 45, николи почти полностью скрещены. Видны крупные чечевицеобразные двойники превращения в халькопирите; б — в — то же, увел. 450

С понижением температуры реакция может быть реверсирована только при определенных условиях. Долгое время автору не удавалось получить мономинеральный продукт при охлаждении кубической фазы  $\text{CuFeS}_{2-x}$  в запаянной ампуле. Получившийся при охлаждении ниже  $550^\circ$  тетрагональный халькопирит всегда содержал значительную примесь пирита. Описанные ниже эксперименты по синтезу халькопирита позволили установить природу этой примеси.

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ

*Методика экспериментов.* Во всех опытах в качестве исходного материала использовалась смесь элементарных Cu, Fe и S, имеющая состав  $\text{CuFeS}_{2,00}$ . Навеска этой шихты в виде брикета весом 1—2 г заваривалась под вакуумом в ампулу из кварцевого стекла. Ампулы нагревались в обычной муфельной лабораторной печи МП-1У. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, проградуированной по стандартным точкам. Автоматическое поддержание постоянной температуры осуществлялось с помощью потенциометра ПСР-1 (в пределах  $\pm 10^\circ$ ).

Все составы первоначально выдерживались в течение 5—7 час. при  $\sim 600^\circ$  для того, чтобы вся сера прореагировала с металлами и образовала

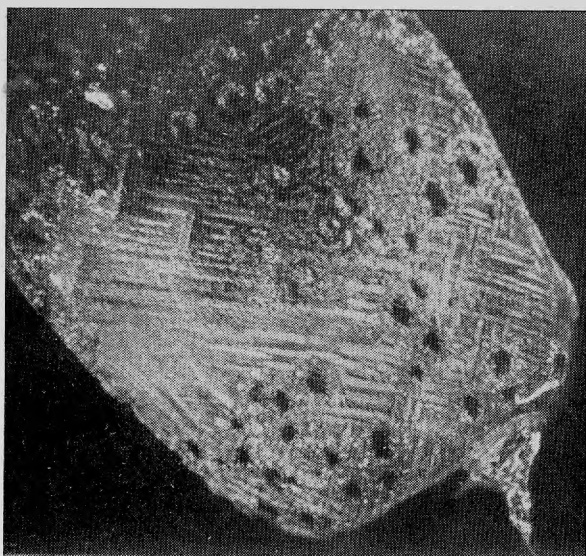


Рис. 2. Сульфидный корольек, полученный путем кристаллизации расплава. Опыт 4

Вся видимая поверхность булы покрыта корочкой пирита, сквозь которую проступает прекрасная решетка двойников превращения в халькопирите. Особенно заметны зернистые пиритовые оторочки вокруг «кратеров». Увел. 7

сульфиды — в противном случае при дальнейшем нагреве ампулы взрываются. После остановки при  $600^{\circ}$  шихта нагревалась до плавления, т. е. до  $900^{\circ}$  (температура плавления халькопирита, по данным Б. И. Болтакса и Н. Н. Тарновского (1955),  $875^{\circ}$ ). После 4-часовой выдержки при этой температуре расплав медленно кристаллизовался: охлаждение с  $900$  до  $850^{\circ}$  длилось около 10 час. Далее ампула либо закаливалась в воде, либо медленно охлаждалась — в зависимости от задачи опыта.

Идентификация продуктов реакции производилась по дебаграммам и в шлифах под микроскопом.

*Результаты экспериментов и обсуждение.* Из опытов, результаты и режим которых вкратце суммированы в таблице, вырисовывается следующая картина.

В том случае, когда закристаллизованный расплав шихты состава  $\text{CuFeS}_2$  закаливался с температуры, превышающей  $550^{\circ}$ , в ампуле образовывался сульфидный корольек валового состава  $\text{CuFeS}_{2-x}$  и обильный налет серы на стенках ампулы. Корольек состоял из двух фаз: обычного тетрагонального халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и кубической фазы ( $\text{CuFeS}_{1,80}$ ) с ребром ячейки 5,30 Å. Какие-либо другие фазы отсутствовали.

В другом случае, когда тот же расплав после кристаллизации не закаливался, а медленно охлаждался до температуры ниже  $550^{\circ}$  (до комнатной температуры или до  $500^{\circ}$  — безразлично), в ампуле присутствовал лишь сульфидный корольек; свободной серы в ампуле не было. В таких опытах сульфид состоял из тетрагонального халькопирита; верхняя поверхность, контактировавшая с газовой фазой, была покрыта довольно мощной корочкой пирита (рис. 2). Поверхность, прилегавшая к стенкам ампулы, свободна от пирита. Положение королька в ампуле и пиритовая оторочка на нем показаны на схеме (рис. 3). На рис. 4 показана микрофотография поперечного среза сульфидного королька — примерно верхняя треть, — медленно охлажденного до комнатной температуры (см. таблицу, опыт 4). Изображенный на этой микрофотографии пирит, вероятно, образовался следующим путем.

При нагревании тетрагонального халькопирита выше  $550^{\circ}$  — вплоть до точки плавления — выделяется, как уже упоминалось, некоторое количество серы. При обратном процессе — охлаждении ниже  $550^{\circ}$  эта сера вновь втягивается в халькопиритовую решетку. Однако скорость конденсации и связывания серы в поверхностном слое королька, по-

**Результаты экспериментов по синтезу халькопирита**

Исходные данные и результаты опытов	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
Состав и вес исходной шихты (в г)	Cu —0,5512 Fe —0,4845 S —0,5568  Сумма 1,5925	Cu —0,7020 Fe —0,6170 S —0,7085  Сумма 2,0275	Cu —1,0288 Fe —0,9043 S —1,0386  Сумма 2,9717	Cu —0,6210 Fe —0,5458 S —0,6270  Сумма 1,7938	Cu —0,5755 Fe —0,5060 S —0,5808  Сумма 1,6623
Потери при брикетировании	0,0030	0,0030	0,0022	0,0035	0,0017
Вес исходной таблетки (в г)	1,5895	2,0245	2,9695	1,7903	1,6606
Температурный режим опыта (в °С)	Разогрев до 600° — 5 час. Выдержка при 600° — 6 час. Разогрев до 900° — 2 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение с 900 до 850° — 10 час. (кристаллизация) Закалка с 850°	Разогрев до 600° — 4 час. Выдержка при 600° — 7 час. Разогрев до 900° — 2 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение до 850° — 12 час. (кристаллизация) Охлаждение до 600° — 5 час. Закалка с 600°	Разогрев до 600° — 5 час. Выдержка при 600° — 6 час. Разогрев до 900° — 2 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение до 850° — 10 час. (кристаллизация) Охлаждение до 500° — 4 час. Выдержка при 500° — 7 час. Закалка с 500°	Разогрев при 600° — 5 час. Выдержка при 600° — 6 час. Разогрев до 900° — 2 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение до 850° — 10 час. (кристаллизация) Охлаждение до 500° — 7 час. Выдержка при 500° — 8 суток Охлаждение до комнатной температуры — 23 час.	Разогрев до 420° — 3 час. Выдержка при 420° — 20 час. Разогрев до 700° — 2 час. Выдержка при 700° — 39 час. Разогрев до 900° — 3 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение до 850° — 2,5 час. (кристаллизация) Охлаждение до 800° — 15 мин. Закалка с 800°. Измельчение и повторное заваривание несбрикетированного порошка в ампулу вместе с недостающим до формулы CuFeS <sub>2</sub> количеством серы. Разогрев до 500° — 2 час. Выдержка при 500° — 8 суток. Закалка с 500°
Продукты реакции	Монолитный сульфидный королек весом 1,5558 г; сера элементарная (налет на стенках ампулы) — 0,0337 г. Королек имеет валовый состав CuFeS <sub>1,88</sub> и состоит из тетрагональной фазы (~50%) и кубической (~50%)	Монолитный сульфидный королек весом 1,9885 г; сера элементарная (налет на стенках ампулы) — 0,0360 г. Королек имеет валовый состав CuFeS <sub>1,90</sub> и состоит из тетрагональной фазы (~55%) и кубической фазы (~45%)	Монолитный сульфидный королек весом 2,9690; элементарная сера отсутствует. Фазовый состав королека: тетрагональный халькопирит (~80%), пирит (~15%), борнит (~5%)	Монолитный сульфидный королек весом 1,7900 г; элементарная сера отсутствует. Фазовый состав королека тот же, что в опыте 3	После первой закалки — монолитный сульфидный королек весом 1,6094 г. Фазовый и химический состав королека тот же, что и в опыте 1; сера элементарная (налет на стенках ампулы) — 0,0512 г. После окончательного охлаждения единственным продуктом реакции был гомогенный тетрагональный халькопирит

Примечание. Во всех опытах первоначальное отношение Cu : Fe : S = 1 : 1 : 2.

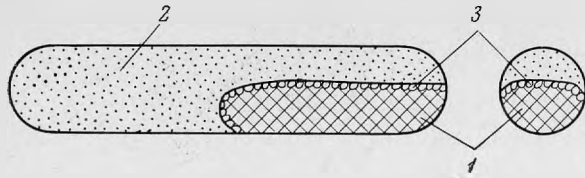


Рис. 3. Продольный и поперечный разрез кварцевой ампулы с сульфидным корольком. Natur. вел.

1 — халькопирит, 2 — пары серы, 3 — пиритовая корочка

видимому, значительно выше, чем скорость ее диффузии в глубь королька. Вследствие этого в ходе сульфуризации на поверхности королька образуется слой с большим содержанием серы, чем это требуется для состава  $\text{CuFeS}_2$ . Этот избыток серы в поверхностной зоне и приводит к метасоматическому замещению халькопирита пиритом и образованию пиритового чехла на халькопиритовом корольке. Этот процесс одинаково проявляется как при медленном охлаждении до комнатной температуры, так и при охлаждении только до  $500^\circ$  и последующей закалке (см. таблицу, опыт 3 и 4).

Следует заметить, что образовавшийся таким образом пирит оказывается очень устойчивым. Из сравнения опытов 3 и 4 видно, что даже продолжительное (8 суток) нагревание при  $500^\circ$  не приводит к сколько-нибудь заметному перераспределению серы в сульфидном корольке и уменьшению количества пирита.

Реальность описанного здесь механизма подтверждается удачным опытом получения гомогенного тетрагонального халькопирита  $\text{CuFeS}_{2,00}$ . Как следует из вышеизложенного, для того, чтобы получить гомогенный халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  из сульфидной були состава  $\text{CuFeS}_{2-x}$ , сульфуризацию нужно проводить таким образом, чтобы выравнивание концентрации серы по всему объему халькопирита достигалось раньше, чем в поверхностном слое успеет образоваться пирит. Это условие может быть выполнено двумя способами: либо крайним замедлением конденсации серы на поверхности королька с тем, чтобы она не могла опережать диффу-

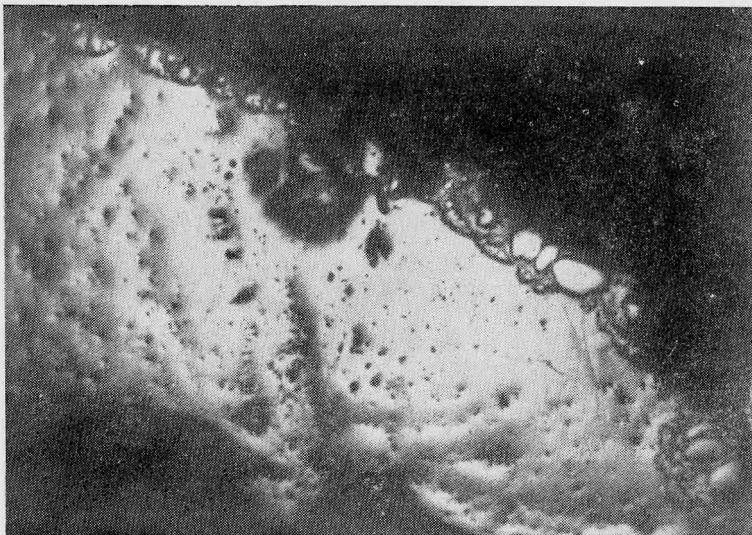


Рис. 4. Поперечный разрез верхней трети халькопиритового королька из опыта 4. Отчетливо видна пиритовая корочка на верхней поверхности королька. Полир. шлиф, увел. 18

зию серы в глубь образца, либо измельчением булы в порошок — в этом случае диффузия серы в глубь каждого зерна будет опережать конденсацию вследствие малого пути диффузии. Автор избрал второй способ. Для получения гомогенного халькопирита (см. таблицу, опыт 5) полученный после кристаллизации из расплава королек состава  $\text{CuFeS}_{2-x}$  был закален с  $850^\circ$  и тонко измельчен вместе с недостающим до стехиометрического состава  $\text{CuFeS}_2$  количеством серы. Приготовленный таким образом порошковый препарат был заварен в ампуле и выдерживался при  $500 \pm 10^\circ$  8 суток, а затем был закален с этой температуры. Единственным продуктом реакции оказался обычный, в высокой степени гомогенный, тетрагональный халькопирит.

Возвращаясь к вопросу о происхождении пиритовых включений в халькопирите из Дарасуна, обратимся еще раз к рис. 2 и 4. На микрофотографии (рис. 4) видно, что рельеф пиритовой корочки неровный — она повторяет неровности поверхности халькопиритовой булы. Эта поверхность испещрена своеобразными «кратерами» — остатками газовых пузырей, образовавшимися при выделении серы из сульфидного расплава (рис. 2). Продольный разрез такого газового пузыря представлен на рис. 5, показывающем, что стенки и дно «кратера», так же как и остальная поверхность образца, выстланы пиритом. Поперечные срезы такого

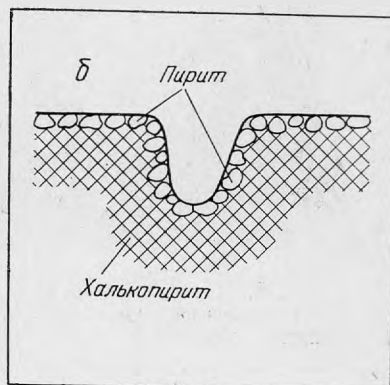
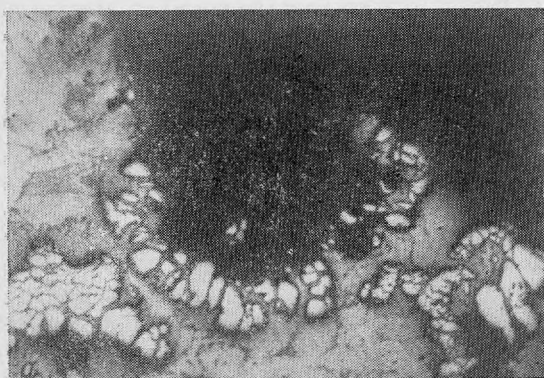


Рис. 5. Продольный разрез «кратера» на поверхности королька из опыта 4  
 а — полир, шлиф, увел. 32; б — схематическая зарисовка

«кратера» представляют собой кольцеобразные скопления пирита (рис. 6, а), а донные сечения выглядят как неправильные округлые скопления пирита в халькопирите (рис. 6, б).

Сопоставляя рис. 1 и 6, легко заметить сходство в морфологии природных и искусственных образований пирита в халькопирите. Принимая во внимание высокую температуру образования этого дарасунского халькопирита (на которую указывают характерные двойники превращения и в некоторых случаях обильные звездочки сфалерита), можно с достаточным основанием предположить для природных скоплений пирита тот же самый механизм образования, что и для искусственных. Конечно, совершенно необязательно, что природные кольцеобразные скопления, показанные на рис. 1, возникли в подобных газовых пузырьках (природный халькопирит едва ли кристаллизовался из расплава). Такие включения скорее всего образовывались на стенках любых шаровидных пустот и цилиндрических каналов, в которые проникали пары серы.

На микрофотографиях искусственных образцов хорошо видны темные выделения борнита. В ходе сульфуризации халькопирита избыточная сера, как сказано выше, выделяется в виде пирита. Однако при этом

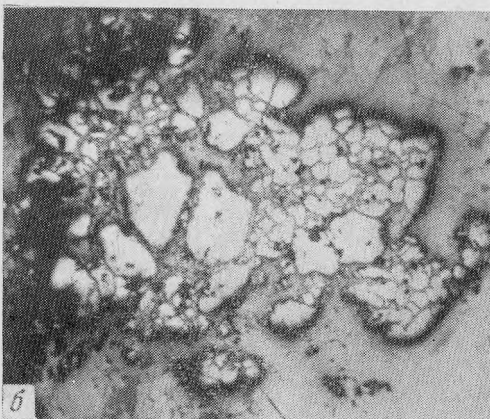
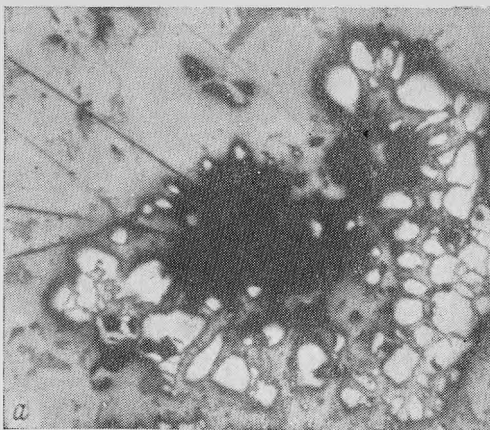
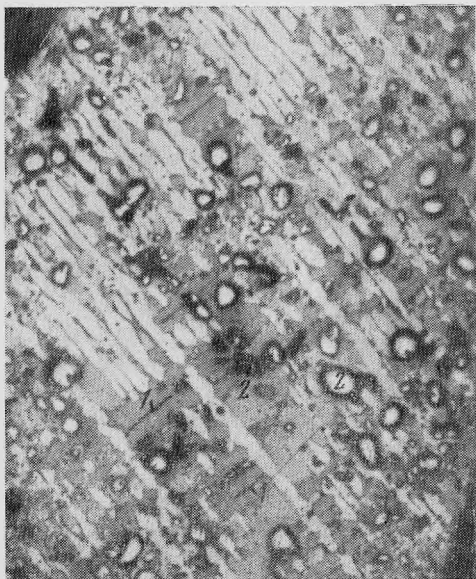


Рис. 6. Поперечное (а) и донное (б) сечения «кратера». Образец из опыта 4. Полир-шлиф, увел. 64



связывается только железо, а освобождающаяся медь диффундирует в глубь образца, в зону, обедненную серой, и выделяется там в виде борнита, который заполняет усадочные и другие трещины и образует характерные структуры распада твердого раствора. Таким образом, в результате сульфуризации королька состава  $\text{CuFeS}_{2-x}$  за счет части халькопирита образуется пирит и борнит по реакции:  $5\text{CuFeS}_2 + 2\text{S} = 4\text{FeS}_2 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . В полном соответствии с этой реакцией в шлифах искусственных образцов пирит значительно преобладает над борнитом.

В природных образованиях — дарасунских рудах — борнита обнаружить не удалось. Следует учесть, однако, что если в наших экспериментах пирит составляет  $\sim 1/10$  объема халькопирита, то в природных образцах описываемые включения пирита составляют менее  $1/1000$  доли объема вмещающих халькопиритовых зерен. Согласно вышеприведенной реакции, борнита должно образовываться в четыре раза меньше, чем пирита. Экспериментальные данные (Sugaki, 1965; Yund, Kullerud, 1966) показывают, что примесь  $\sim 0,0025$  доли борнита в халькопирите не может выделиться из твердого раствора в качестве самостоятельной фазы даже при крайне медленном охлаждении до комнатной температуры. Поэтому отсутствие борнита в природных рудах не противоречит предлагаемому механизму образования пирита.

Рис. 7. Халькопирит, нагретый до  $600^\circ$ . Видны двойники превращения трех оптических ориентировок (различные оттенки). Выделения между двойниковыми индивидами (1) — борнит. Белые округлые зерна с высоким рельефом (2) — пирит. Полир-шлиф, николи почти полностью скреплены, увел. 45.

В заключение следует остановиться еще на одном моменте: по-видимому, описанная выше характерная морфология пиритовых новообразований в халькопирите не является все же обязательной при сульфуризации высокотемпературного халькопирита. На рис. 7 показана микрофотография аншлифа природного халькопирита, который был кратковременно (1 час) выдержан при  $600^{\circ}$ , т. е. при температуре, лишь немного превышающей температуру превращения, и затем медленно охлажден. Короткое время нагревания при сравнительно низкой температуре обусловило более ограниченную десульфуризацию исходного халькопирита, чем это имело место в предыдущих опытах при более высоких температурах. При последующем медленном охлаждении до комнатной температуры обратный процесс — процесс сульфуризации также происходит в менее широких масштабах, вследствие чего полированная поверхность шлифа оказалась покрытой не сплошной коркой пирита, а лишь равномерной вкрапленностью округлых пиритовых зерен. Кольцеобразные и какие-либо другие стяжения здесь отсутствуют — отчасти в связи с меньшими масштабами сульфуризации, а отчасти из-за ровной поверхности шлифа, на которой не было заметных пустот и неровностей.

Следует сделать вывод: форма пиритовых новообразований, по-видимому, зависит от характера поверхности, контактировавшей с парами серы. Очевидно кольцеобразные скопления (рис. 1, б, в, и рис. 6) будут наблюдаться только при пересечении плоскостью шлифа сравнительно тонких цилиндрических каналов или шарообразных пустот, в которых циркулировали пары серы. При сульфуризации стенок полостей или трещин будут возникать более или менее ровные пиритовые корки, подобные той, что представлена на рис. 4. Эти корки могут быть сплошными или прерывистыми (описанная выше вкрапленность, см. рис. 7). Они находятся в зависимости от величины парциального давления серы и времени контакта халькопирита с газовой фазой.

Дополнительно можно высказать два предположения. Во-первых, сходный с описанным механизмом образования пирита может, по-видимому, осуществляться при более низких температурах, чем  $550^{\circ}$ , — точка превращения в халькопирите. Для этого требуется, очевидно, чтобы повышенное парциальное давление серы существовало достаточно длительное время — такое, которое могло бы компенсировать резкое уменьшение скорости твердофазных реакций с понижением температуры. Во-вторых, образоваться описанным способом пирит может, вероятно, не только по халькопириту, но и по другим железосодержащим сульфидам.

#### Литература

- Болтакс Б. И., Тарновский Н. Н. Ж. техн. физики, 1955, 25, № 6.  
Donnai G., Jullerud G. High — temperature chalcocopyrite. — Yearbook Carnegie Inst., 1958, 57.  
Hiller J. E., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen an Kupferkies. — Z. Krist., 1956, 108, Н. 1/2.  
Sugaki A. Studies on the join  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  —  $\text{CuFeS}_{2-x}$  as geothermometer. J. Assoc. Miner., Petrol., Econ. Geol., 1965, 53, № 5.  
Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu — Fe — S system. — J. Petrology, 1966, 7, № 3.