

УДК 549.32/33

НОВЫЕ ДАННЫЕ О K,Na-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДАХ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА

© 2003 г. А. П. Хомяков, М. Г. Добровольская, А. И. Цепин, Д. К. Щербачев

Представлено академиком Н. А. Шилов 01.07.2002 г.

Поступило 01.08.2002 г.

Щелочно-сульфидная минерализация является типоморфной для ультраагпаитовых пегматитов Хибинского массива, где она представлена, в частности, расвумитом KFe_2S_3 , мурунским $K_2Cu_3FeS_4$, джерфишеритом $K_6(Fe,Cu)_{25}S_{26}Cl$ и хлорбартонитом $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$ [1–3]. Объектами настоящего исследования явились находки двух необычных по составу и свойствам минералов с идеализированными формулами $Cu(Fe,Cu)S_2 \cdot K_2O$ и $Cu(Fe,Cu)S_2 \cdot NaOH$. В данной работе они условно обозначены как “сульфид К” и “сульфид Na”.

Оба минерала обнаружены первым автором в юго-восточной части массива (район горы Коашва) в крупном пегматитовом теле ультраагпаитового типа, вскрытом глубоким карьером в ийолит-уртигах, на контакте последних с апатит-нефелиновыми рудами. Субвертикально падающее трубообразное пегматитовое тело, диаметром около 5 м, известное как “чкаловитовый пегматит”, прослежено по падению на протяжении 100 м. В раздувах верхней половины тела выделяется интенсивно минерализованное солевое ядро, сложенное водорастворимыми фторидами (виллиомит), карбонатами (натрит, термонатрит) и фосфатами натрия (натрофосфат). Окаймляющая его краевая силикатная зона состоит из сферолитов эгирина. В солевом ядре и на его контакте с эгириновой зоной развиты микроклин, содалит, пектолит и ломоносовит. К более редким минералам относятся чкаловит, витусит и REE, Sr-фторапатит, а также канкринит, натролит, щелочной амфибол, флогопит, лампрофиллит, лозерит, умбит, леммлейнит-К, беловит, фторкафит, накафит, бонштедтит. Из рудных минералов, кроме описываемых ниже К, Na-содержащих

сульфидов, встречены джерфишерит, сфалерит, галенит и молибденит. Своеобразие вещественного состава пегматита определяется развитием его осевой зоне обильных скоплений водорастворимых минералов и твердых битумов, а также наличием малохарактерной для Хибинского массива, но весьма отчетливо проявленной в данном теле щелочно-бериллиевой (чкаловитовой) минерализации, широким разнообразием предельно щелочных минералов различных классов, включая недавние находки новых боро- и алюмосиликатов калия – лисицынита ($KBSi_2O_6$) и мегакальсилита ($KAlSiO_4$) [4, 8].

Описываемые сульфиды встречены в отвале свежевскрытых взрывными работами пород существенно виллиомитового состава, относящихся к солевому ядру верхней половины пегматитового тела. Оба сульфида макроскопически и под бинокляром практически неразличимы. Они представлены плохо ограненными выделениями таблитчатой формы, размером до 3 мм, легко расщепляющимися по пластинчатости на тонкие чешуйки. Цвет сульфидов желтовато-коричневатого-бронзового. В полированных шлифах они сходны с минералом, описанным ранее под названием “пластинчатый сульфид с халькопиритоподобной структурой” [5, 6]. В отраженном свете сульфиды сиреневато-желтого и серого цвета в зависимости от сечения зерен. Спектры коэффициентов отражения представлены на рис. 1 и в табл. 1. Значения R при длине волны 590 нм составляют 19–20% (сульфид К) и 28–29% (сульфид Na). По характеру спектров оба минерала напоминают халькопирит, от которого отличаются более низкими значениями коэффициентов отражения. У сульфида К двуотражение и анизотропия слабые, у сульфида Na двуотражение и анизотропия не заметны. Для обоих сульфидов характерна совершенная спайность по пластинчатости. Минералы мягкие и хрупкие. Микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3 по методу вдавливания, при одинаковых нагрузках 5 и 10 Г/с составляет соответственно 140 и 200 кг/мм² (сульфид К), 57 и 82 кг/мм² (сульфид Na). По шкале Мооса эти значения примерно соответствуют для

*Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов, Москва
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва
Всероссийский институт минерального сырья,
Москва*

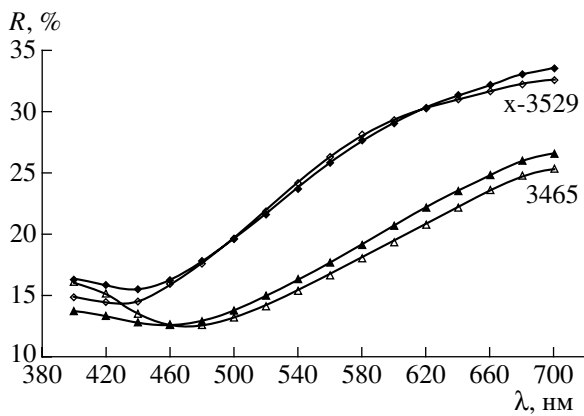


Рис. 1. Спектры отражения сульфида Na (обр. x-3529) и сульфида K (обр. 3465).

первого минерала – 3, для второго – 2. Плотность, определенная объеметрическим методом для сульфида Na, равна $3.36(2) \text{ г/см}^3$.

Химический состав минералов (табл. 2, 3) определен на рентгеновском микроанализаторе “Самебах SX-50” “Самеса”. Анализ 7 зерен сульфида K и 7 зерен сульфида Na выявил довольно значительную изменчивость содержаний большинства элементов как в первом, так и во втором минералах. Непостоянными оказались и суммы анализов, что можно объяснить очень небольшими размерами анализируемых зерен, либо различной степенью их окисления. В K-сульфиде содержания Cu, Fe и K варьируют соответственно в пределах 44.82–47.70; 17.42–19.39 и 0.61–0.77 мас. %. Na-содержащий сульфид характеризуется менее выдержанным составом (табл. 3). Содержания Cu, Fe и S варьируют соответственно в пределах 29.76–38.68; 16.93–18.10 и 23.52–30.32 мас. %, содержания Na и K меняются в пределах 1.37–3.91 и 0.27–0.45 мас. %. В составе сульфида Na присутствует примесь As до 0.38 мас. %. Мышьяк (до 0.25 мас. %) обнаружен также в составе джерфи-

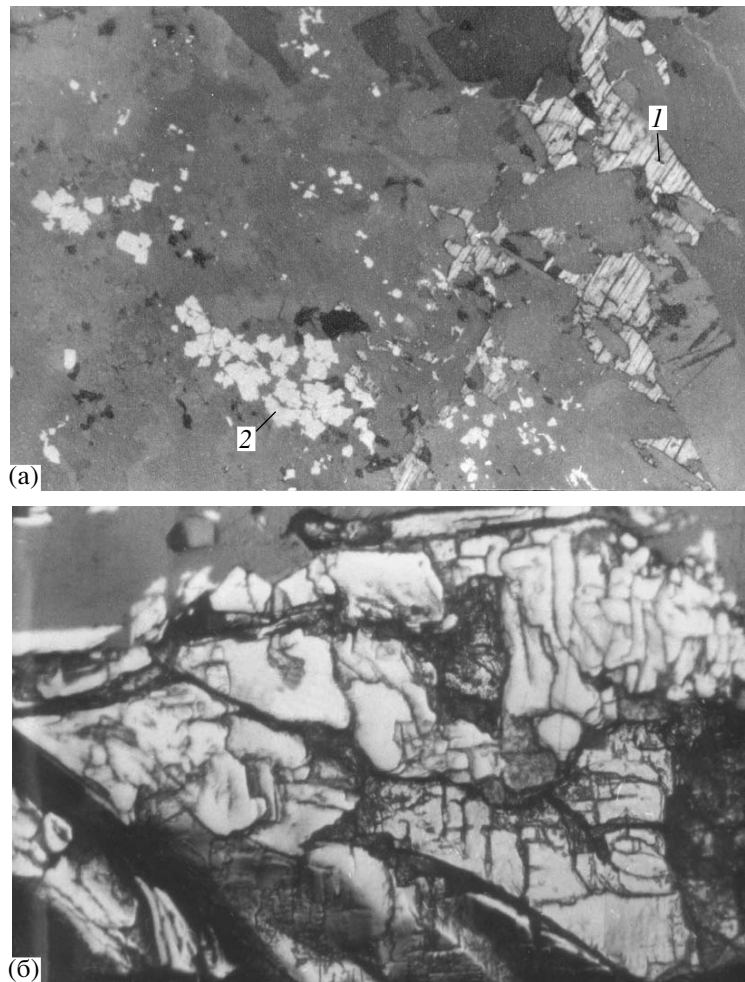


Рис. 2. Формы выделения K-содержащих (а) и Na-содержащих (б) сульфидов. 1 – пластины сульфида K с четко выраженной спайностью; 2 – джерфишерит, образующий скопления кристаллов кубической формы. Полированный шлиф, 200х.

Таблица 1. Значения коэффициентов отражения К, Na-содержащих сульфидов

λ , нм	Сульфид К		Сульфид Na	
	R_1	R_2	R_1	R_2
400	16.1	13.7	16.3	14.8
420	15.1	13.4	15.8	14.4
440	13.5	12.8	15.4	14.5
460	12.6	12.7	16.2	15.8
480	12.6	13.0	17.7	17.5
500	13.2	13.8	19.6	19.5
520	14.2	15.0	21.6	21.9
540	15.4	16.2	23.7	24.2
560	16.6	17.6	25.8	26.3
580	18.0	19.1	27.6	28.0
600	19.4	20.6	29.0	29.4
620	20.8	22.1	30.2	30.2
640	22.2	23.4	31.8	31.0
660	23.6	24.8	32.4	31.7
680	24.8	26.0	33.1	33.3
700	25.3	26.6	33.6	35.7

Примечание. Микроспектрофотометр МСФУ-312Л. Эталон – карбид кремния.

Таблица 2. Химический состав К-содержащего сульфида меди и железа, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
К	0.69	0.72	0.77	0.73	0.61	0.68	0.77
Na	0.13	Не обн.	Не обн.	0.02	Не обн.	0.07	Не обн.
Cu	44.82	45.10	45.34	47.70	45.52	45.50	45.56
Fe	19.39	18.44	18.53	17.42	18.86	18.74	18.58
As	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.05	0.03	0.04	0.09
S	33.65	32.60	32.82	33.31	33.12	32.44	32.14
Сумма	98.74	96.99	97.46	99.23	98.15	97.49	97.18

Примечание. В анализах 1, 2 присутствует Se соответственно 0.06 и 0.09 мас. %. Микроанализатор “Сameбах SX-50”, рабочее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, экспозиция 10 с. Эталоны сравнения: FeS (S, Fe), Cu (Cu), Co (Co), альбит (Na), ортоклаз (K). Измеренные относительные интенсивности пересчитывались в концентрации по программе PАР из математического обеспечения микроанализатора.

Таблица 3. Химический состав Na-содержащего сульфида меди и железа, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
Na	2.31	2.15	1.65	2.06	1.37	3.91	1.64
К	0.36	0.38	0.29	0.29	0.27	0.45	0.32
Cu	31.87	31.70	37.26	30.06	38.68	29.76	34.02
Fe	18.03	18.06	18.07	16.93	17.85	18.10	17.22
As	0.03	0.17	0.28	0.38	0.19	0.26	0.26
S	25.93	25.62	28.87	25.46	30.32	23.52	28.01
Сумма	78.58	78.08	86.48	75.27	88.69	76.02	81.70

Примечание. В анализах 1 и 4 определен Cl соответственно 0.05 и 0.07 мас. %, в ан. 1 присутствует Se – 0.17 мас. %. Условия анализа те же.

шерита, образующего сростания с сульфидом К (рис. 2).

Детальное рассмотрение данных табл. 2 и 3 показывает, что в каждом из двух сульфидов на фоне заметной изменчивости содержания различных элементов в отдельных зернах отношение суммы атомных количеств Cu и Fe к атомным количествам S во всех зернах сохраняется близким к единице. Это косвенно свидетельствует о вероятной связи щелочных металлов в структуре сульфидов с кислородом или ОН-группами и соответствует рентгенографическим данным (см. ниже), согласно которым оба исследуемых сульфида могут рассматриваться как структурные аналоги халькопирита – CuFeS_2 . Приняв за основу пересчета анализов (табл. 2, 3) равенство $\text{Cu} + \text{Fe} + \text{S} = 4$, приходим к следующей эмпирической формуле К-содержащего сульфида: $\text{Cu}(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})\text{S}_2 \cdot 0.02\text{K}_2\text{O}$ или $(\text{Cu}_{0.96}\text{K}_{0.04})(\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})(\text{S}_{1.98}\text{O}_{0.02})$. Эмпирическая формула сульфида Na: $\text{Cu}(\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})(\text{S}_{1.99}\text{As}_{0.01}) \cdot (\text{NaOH})_{0.29} \cdot (\text{KOH})_{0.02}$. Наличие большого дефицита сумм в табл. 3 указывает на вероятное присутствие в составе сульфида Na молекул воды.

Рентгенограммы порошка обоих сульфидов, полученные при одинаковых условиях съемки (камера РКД-57,3 мм, $\text{FeK}_{\alpha, \beta}$ -излучение), различаются лишь несущественными деталями. По общему характеру они чрезвычайно близки рентгенограмме эталонного халькопирита, от которой отличаются диффузностью всех без исключения линий и их систематическим смещением в сторону малых углов θ . Это позволяет рассматривать данные минералы как обладающие неупорядоченной халькопиритоподобной структурой. Более четкая рентгенограмма сульфида Na, проиндексированная на основе параметров тетрагональной ячейки халькопирита, содержит следующий набор линий (d , Å, $(I)(hkl)$): 3.05(100)(112), 2.654(20)(020), 1.870(90)(024), 1.596(50)(132), 1.328(10)(040), 1.214(20)(332), 1.082(30)(244). Вычисленные из рентгенограммы параметры a и c тетрагональной ячейки равны соответственно 5.304(4) и 10.51(2) Å, причем оба найденных параметра заметно выше, чем у эталонного халькопирита: $a = 5.281$, $c = 10.401$ Å [7].

Со сделанными выше заключениями о принадлежности рассматриваемых сульфидов к соединениям неупорядоченной кристаллической структуры хорошо согласуется широкая изменчивость их химического состава, прежде всего в отношении главных катионов – Cu и Fe, формульные количества которых изменяются соответственно от 1.39

и 0.64 в сульфиде К до 1.25 и 0.76 в сульфиде Na. Несмотря на то, что составы изученных сульфидов различаются по содержанию щелочных катионов, это практически не отражается на особенностях рентгенодифракционных спектров минералов. Вероятно, поэтому сульфиды щелочных металлов разного состава малоразличимы при использовании методов рентгеновской диагностики.

К сожалению, форма вхождения щелочных элементов, как и протон-кислородных группировок, в рассматриваемые сульфиды остается невыясненной. Не исключено, что в экстремально щелочной обстановке, характерной для условий минералообразования в ультраагпаитовых пегматитах, они могут выступать в роли своеобразных некогерентных изоморфных примесей, стимулирующих разупорядочение сульфидных структур. В таком случае оба описанных сульфида могли бы рассматриваться как химические разновидности одного минерального вида с общей формулой $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S}_2 \cdot (\text{KOH}, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O})$. Для минералогической индивидуализации сульфидов, охарактеризованных в данной работе, необходимо проведение их детального рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02–05–64152).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова М.Н. Типоморфизм минералов ультраагпаитовых ассоциаций (на примере Хибинского массива). М.: Наука. 1986. 118 с.
2. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Хомяков А.П., Цепин А.И. Геохимия. Минералогия: Междунар. геол. конгр. XXVI сес.: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1980. С. 199–205.
3. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
4. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Соколова Е.В., Хоторн Ф.К. // Зап. ВМО. 2000. № 6. С. 35–42.
5. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И., Органова Н.И. Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977. С. 65–68.
6. Органова Н.И., Соколова М.Н., Добровольская М.Г. и др. Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983. С. 109–115.
7. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy. Tucson: Mineral Data Publ., 1990. V. 1. P. 89.
8. Khomyakov A.P., Nchelyustov G.N., Sokolova E. et al. // Canad. Mineral. 2002. V. 40. P. 961–970.