

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕРМАНИЙ-ОЛОВЯННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

В. П. Молошаг, И. В. Викентьев

На Урале германий-оловянные сульфиды были впервые обнаружены в борнитсодержащих рудах Гайского и Учалинского месторождений [8]. В последующем эти минералы установлены в борнитовых рудах месторождений им. III Интернационала и Карабашского. Последние находки германий-оловянных сульфидов были осуществлены на Валенторском месторождении во время полевых работ 2006 г. Наряду с этим новые находки германиевых минералов обнаружены в борнитсодержащих рудах Вишневого месторождения. Целью предлагаемой статьи является обобщение и систематизация полученных нами и другими исследователями результатов по исследованию состава этих минералов и условиям их образования.

По данным минераграфического изучения руд станноидит и моусонит образуются синхронно с борнитом. Они остаются устойчивыми и в ассоциации с дигенитом, который замещает борнит. Возрастание количества находок германий-оловянных сульфидов в борнитовых рудах колчеданных месторождений Урала и других регионов дают основание считать, что наличие рассматриваемых минералов является типоморфным, генетическим признаком борнитовых руд.

Химический состав сульфидов германия, ванадия и олова приводится в табл. 1. Здесь же даны результаты расчета формул минералов на основе 66 атомов в ячейке [9]. Исходя из химического состава данных сульфидов и результатов исследований их кристаллических структур, выполненных в последние десятилетия, величина отношения суммарного количества мышьяка и металлов к сере, обозначаемая как Me/S должна составлять 33/32, т.е. 1.0625 [6].

Среди образцов германита и реньерита намечаются две группы, различающиеся по величине Me/S: первая – со значением близким к единице и вторая – к 1.125, т.е. 36/32. Наряду с реньеритом Александринского месторождения в первую группу можно отнести германит месторождения им. III Интернационала (образец 1036) и Гайского месторождения (образец 501/74). Полученные результаты не исключают возможности существования в природе минералов групп реньерита и германита с отношением Me/S равным единице [10]. Последние сводки анализов групп германита и реньерита показывают значение Me/S близкое к 1.0625 или 34/32 [6, 9]. Полученные нами значения этой величины дают

основание предположить существование минералов с большим количеством дополнительных атомов в элементарной ячейке, т.е. отношением Me/S равным 18/16 как в структуре моихукита  $Cu_9Fe_9S_{16}$ .

Согласно исследованиям структур моусонита и станноидита и последующим уточнениям положений атомов олова и железа общее количество атомов в элементарных ячейках их структур равно соответственно 17 и 25 [1]. Расчет формульных коэффициентов данных минералов показывает, что колебания их состава в определенной степени ограничены. Ванадий и мышьяк в кристаллических структурах рассмотренных минералов, а также энаргита являются пятивалентными, т.е. эти элементы находятся в высшей степени окисления. Структура энаргита является производной от структуры вюртцита, в которой атомы металла также характеризуется тетраэдрической координацией [1]. Оптически энаргит диагностирован в борнитовых рудах месторождений им. III Интернационала, Карабашского и Молодежного. Анализ данного минерала из борнитовых руд Молодежного месторождения (табл. 1) показывает наличие примесей германия, ванадия и олова [3]. Из этого следует, что образование данных сульфидов происходило при повышенной летучести серы. Для условий образования энаргита при 250°C эта величина составляет  $10^{-34.6}$  атм, в то время как давление кислорода, соответствующее замещению халькопирита борнитом на два порядка ниже [5].

Руды Сафьяновского, Блявинского и Карабашского месторождений отличаются пониженными содержаниями редких и благородных элементов. Они образовались в условиях халькопиритовой фации при значениях летучести кислорода, недостаточной для кристаллизации борнита. Появление борнитовых руд колчеданных месторождений связано с повышением потенциала кислорода по сравнению с рудами, не содержащими борнит. Об этом свидетельствуют наличие барита в этих рудах и повышенные содержания галлия, германия и селенра [5].

В современных подводных гидротермальных постройках борнит встречается значительно реже халькопирита, кубанита и изокубанита. Он наблюдается внутри баритовых труб, отобранных из бассейнов Лау и Восточный Манус [11]. В подводных гидротермальных постройках не отмечается протяженных зон развития борнитовой минерали-

**Таблица 1.** Химический состав германий-оловянных сульфидов колчеданных месторождений Урала

Место-рождение	Гайское					Им. III Интернационала		Александринское				
Минерал	Германит					Германит		Реньерит				
Образец	501/74	502/74	*			1306	1036	1	2	3	4	5
Содержание, мас. %												
Cu	50.71	50.90	50.14	49.50	50.41	49.30	50.72	41.33	41.09	42.18	41.32	41.04
Fe	0.80	0.00	0.86	1.34	0.58	0.13	0.27	13.36	12.91	13.23	13.54	13.60
Ge	4.23	3.36	3.95	2.71	2.85	3.39	4.65	5.81	5.75	5.49	5.16	5.91
V	3.58	3.23	3.34	3.22	3.52	3.26	0.83					
Sn	0.51	3.67	0.50	3.31	3.17	0.25	0.20					
Zn	0.20	0.47	0.17	0.55	0.35	3.56	3.62	1.45	1.27	0.89	1.13	1.48
Sb	0.07		0.07			0.32	1.23					
Ag	0.17		0.16			0.24	0.10					
As	9.54	6.12	8.92	6.78	8.42	10.36	0.24	3.08	3.04	3.23	3.42	2.74
S	30.38	32.03	28.79	28.92	29.69	30.19	31.71	32.53	32.54	31.17	32.44	32.54
Сумма	100.19	101.44	96.91	99.33	98.69	101.01	101.57	97.56	96.60	96.19	97.03	97.31
Коэффициент в формуле												
Cu	26.005	26.048	26.701	26.606	26.409	25.221	27.102	20.964	21.003	21.847	21.052	20.844
Fe	0.467		0.521	0.820	0.346	0.076	0.164	7.711	7.508	7.796	7.849	7.860
Ge	1.899	1.505	1.841	1.275	1.307	1.518	2.175	2.580	2.573	2.489	2.301	2.628
V	2.290	2.062	2.219	2.159	2.300	2.080	0.553					
Sn	0.140	1.006	0.143	0.953	0.889	0.068	0.057					
Zn	0.100	0.234	0.088	0.287	0.178	1.770	1.880	0.715	0.631	0.448	0.560	0.731
Sb	0.019		0.019			0.085	0.343					
Ag	0.051		0.050			0.072	0.031					
As	4.149	2.656	4.029	3.091	3.741	4.495	0.109	1.325	1.318	1.419	1.478	1.180
S	30.880	32.489	30.389	30.810	30.829	30.613	33.585	32.705	32.967	32.000	32.760	32.758
Сумма	66.000	66.000	66.000	66.001	65.999	65.998	65.999	66.000	66.000	65.999	66.000	66.001
Me/S	1.137	1.031	1.172	1.142	1.141	1.156	0.965	1.018	1.002	1.031	1.015	1.015

**Таблица 1.** Продолжение

Место-рождение	Гайское					Кара-башское	Учалин-ское	Молодежное				
Минерал	Моусонит			Станноидит		Моусонит		Сульванит	Энарцит	Станноидит		Моусонит
Образец	501/74	*	*	501/74	*	К14/82	*	**		*	**	**
Содержание, мас. %												
Cu	44.79	43.68	44.81	39.70	39.90	44.92	45.40	48.35	50.07	39.90	40.39	45.09
Fe	12.54	12.67	12.73	8.94	9.10	13.08	13.30	2.36	0.64	9.10	9.11	13.09
Ge	2.38	0.43	0.07	0.43		0.21		0.57	0.16	0.02	0.37	0.24
V						0.08		2.62	0.10		0.13	0.16
Sn	11.16	14.44	13.86	18.91	16.10	13.96	12.20	4.99	0.30	16.10	17.41	13.97
Zn		0.33	0.47	4.78	5.00	0.13		0.22	0.16	5.00	5.09	0.11
Sb						0.10		0.17	0.18		0.13	0.08
Ag						0.27		0.21	0.06		0.13	0.08
As						0.04		8.80	18.17		0.41	0.21
S	29.67	28.44	30.07	29.79	29.70	29.63	26.80	29.53	32.09	29.70	29.22	28.97
Сумма	100.54	100.00	102.00	102.54	99.82	102.42	97.70	97.82	101.37	99.82	102.40	102.01
Коэффициент в формуле												
Cu	6.047	6.042	6.006	8.000	8.136	6.029	6.186	25.756	24.551	8.135	8.149	6.100
Fe	1.926	1.994	1.941	2.050	2.111	1.998	2.062	1.431	0.357	2.111	2.091	2.015
Ge	0.281	0.052	0.008	0.076		0.025		0.267	0.069	0.004	0.066	0.028
V						0.014		1.741	0.061		0.023	0.027
Sn	0.807	1.069	0.995	2.040	1.758	1.003	1.515	1.423	0.079	1.757	1.880	1.012
Zn		0.044	0.061	0.936	0.991	0.017		0.114	0.076	0.991	1.007	0.014
Sb						0.007		0.047	0.046		0.014	0.006
Ag						0.021		0.066	0.017		0.015	0.006
As						0.005		3.976	7.557		0.070	0.024
S	7.939	7.798	7.989	11.898	12.004	7.882	7.238	31.180	31.187	12.002	11.685	7.768
Сумма	17.000	16.999	17.000	25.000	25.000	17.001	17.001	66.001	64.000	25.000	25.000	17.000
Me/S	1.141	1.180	1.128			1.157	1.349	1.117	1.052			1.188

Таблица 1. Окончание

Место-рождение	Валенторское							Вишневецкое			
Минерал	Колусит							Моусонит			
Образец	1196-6	1196-21	1196-22	1196-23	1196-24	1196-37	1196-38	208-1	208-2	210-1	210-2
	Содержание масс. %										
Cu	48.14	50.13	48.11	49.60	51.80	50.73	49.05	44.86	43.83	43.76	44.19
Fe	0.26	0.40	0.47			0.86		13.31	13.54	13.59	13.42
Ge	2.79	3.16	3.18	2.66	3.10	2.28	3.95				
V	3.27	3.46	2.98	3.36	3.34	3.25	3.31				
Sn	3.25	4.11	3.16	3.78	3.00	3.15	2.55	13.22	14.09	14.45	14.36
Zn			5.25	2.70			3.43				
Sb											
Ag								0.14	0.14	0.14	0.18
As	9.24	8.89	8.35	8.72	10.37	9.27	9.87				
S	31.18	31.71	32.75	31.32	32.49	30.71	31.36	29.20	29.15	29.02	28.83
Сумма	98.14	101.86	104.26	102.13	104.09	100.26	103.51	100.73	100.75	100.96	100.98
	Коэффициент в формуле										
Cu	25.149	25.400	23.375	25.134	25.613	26.121	24.550	6.099	5.978	5.972	6.039
Fe	0.155	0.231	0.260			0.504		2.059	2.102	2.110	2.087
Ge	1.276	1.402	1.353	1.180	1.342	1.028	1.731				
V	2.131	2.187	1.806	2.125	2.060	2.088	2.067				
Sn	0.909	1.115	0.822	1.025	0.794	0.868	0.683	0.962	1.029	1.056	1.051
Zn			2.479	1.330			1.669				
Sb											
Ag								0.011	0.011	0.011	0.014
As	4.094	3.820	3.441	3.748	4.349	4.048	4.190				
S	32.286	31.846	32.465	31.458	31.842	31.343	31.111	7.869	7.880	7.850	7.809
Сумма	66.000	66.001	66.001	66.000	66.000	66.000	66.001	17.000	17.000	16.999	17.000
Me/S	1.044	1.072	1.030	1.098	1.073	1.106	1.121	1.160	1.157	1.165	1.177

Примечание. Германит –  $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$ , определение структуры [15]; колусит –  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{As}_4\text{Sn}_2\text{S}_{32}$ , тип структуры германита [13]; реньерит –  $\text{Cu}_{20}(\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x)(\text{Ge}_{4-x}\text{As}_x)\text{Fe}_8\text{S}_{32}$ , тип структуры германита [11]; станноидит –  $\text{Cu}_8^+\text{Fe}^{3+}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Zn}^{2+})\text{Sn}^{4+}_2\text{S}_{12}$  – 25 атомов в ячейке [16]; моусонит –  $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{Sn}_8$  – 17 атомов в ячейке [14]. \* – анализы Г.Н. Пшеничного [8], \*\* – С.В. Колотова и В.Г. Гмыра [3]; реньерит Александринского месторождения – анализы С.Г. Тесалиной и др. [10].

зации, сравнимых по масштабам с участками развития борнитовых руд на колчеданных месторождениях. Кристаллизация зерен сульфидов в подводных условиях происходит при перемешивании перегретых гидротермальных растворов с холодными придонными водами, что приводит к пространственному и временному совмещению неравновесных минеральных ассоциаций и минералов. Следствием этого являются невыдержанные количественные соотношения сульфидов на расстояниях, начиная от первых сантиметров. На колчеданных месторождениях кубанит и изокубанит отмечаются как редко встречающиеся минералы вне связи с борнитовыми рудами. Процессы диагенеза и метаморфизма рудовмещающих толщ приводили к нивелированию, выравниванию состава зерен минералов при их перекристаллизации [4]. Приведенные данные по современным и древним прототипам сульфидных гидротермальных построек свидетельствуют о том, что в формирование борнитовых и борнитсодержащих руды колчеданных месторождений важную роль играли процессы постдиагенетических преобразований древних сульфидных построек.

Разнообразие набора минералов германия, ванадия, олова и серебра, сходное с таковым на колчеданных месторождениях, наблюдается в борнитовых рудах стратиформных месторождений: Джезказгана, Кипуши и, особенно, Цумеб, где наиболее полно представлена их минералогия. На Джезказганском месторождении установлены корреляции содержания названных элементов с количеством углеводородов, и выделяются участки, обогащенные медью, ванадием, галлием, серебром, ураном и рением, которые приурочены к борнитсодержащим рудам с халькозином  $\text{Cu}_2\text{S}$ , джарлелитом  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , дигенитом  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  [2]. Примечательно, что в этих же рудах впервые в СССР был обнаружен бетехтинит. Данный минерал наблюдается и в борнитовых рудах Гайского месторождения (проба 501/74). Формирование богатых медных руд Джезказганского месторождения связывается с термальными углеводородно-хлоридными рассолами, поступающими по проницаемым гравийно-песчаным пластам [2]. Для колчеданных месторождений естественными путями поступления термальных рассолов являются зоны пострудных тектонических нарушений, которые детально изу-

чены на широко известной Стержневой линзе Гайского месторождения [7].

Наличие сульфидов германия, олова и мышьяка (германита, реньерита, моусонита и станноидита) является типоморфным признаком борнитовых руд колчеданных месторождений. Состав реньерита и германита дает основание предположить существование двух разновидностей этих минералов, различающихся по величине  $Me/S$ . **Сходство минерального состава борнитовых руд колчеданных и таких стратиформных месторождений, как Джекказган и Цумеб, открывает перспективы обнаружения новых минералов германия и рения на колчеданных месторождениях.**

Авторы выражают искреннюю признательность Феликсу Павловичу Буслаеву за предоставленные образцы и материалы исследований руд Вишневого месторождения.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты 01-05-64510 и 03-05-64206).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
2. *Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенные рудообразующие системы // Геол. рудн. местор. 2000. Т. 42. № 5. С. 409–439.
3. *Колотов С.В., Гмыра В.Г.* Редкие минералы Молодежного медноколчеданного месторождения // Ежегодник-1989. ИГГ УрО АН СССР. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 80–82.
4. Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 312 с.
5. *Молошаг В.П., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я., Тесалина С.Г.* Благородные и редкие металлы в борнитовых рудах колчеданных месторождений Урала // Зап. РМО. 2005. Ч. 134. № 3. С. 53–69.
6. *Ненашева С.Н.* Сложные сульфиды германия и их генетические взаимоотношения // Зап. РМО. 2003. Ч. 132. № 5. С. 59–65.
7. *Нестеренко В.С.* Основные черты геологического строения и вопросы генезиса Гайского медноколчеданного месторождения на Южном Урале // Геол. рудн. местор. 1978. Т. 20. № 3. С. 24–35.
8. *Пиеничный Г.Н., Шадлун Т.Н., Вяльсов Л.Н., Тронева Н.В., Басова Г.В.* Сульфиды олова, меди и железа в колчеданных рудах Южного Урала // Геол. рудн. местор. 1972. Т. 14. № 5. С. 106–111.
9. *Спиридонов Э.М.* Новые сульфидные минеральные фазы германия – молибдена – вольфрама колчеданно-полиметаллического месторождения Цумеб (Намибия) // Геол. рудн. местор. 1994. Т. 36. № 4. С. 370–376.
10. *Тесалина С.Г., Масленников В.В., Сурин Т.Н.* Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 228 с.
11. *Bernstein L.R., Rechel D.G., Merlino S.* Renierite crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron diffraction data // Amer. Miner. 1989. V. 74. № 9-10. P. 1177–1181.
12. *Fouquet Y., von Stackelberg U., Charlou J.L., Erzinger J., Herzig P.M., Mühe R., Wiedicke M.* Metallogenesis in back-arc environments: The Lau basin example // Economic Geology. 1993. V. 88. No 8. P. 2154–2181.
13. *Orlandi P., Merlino S., Duchi G., Vezzalini G.* Colusite: a new occurrence and crystal chemistry // Canad. Miner. 1981. V. 19. № 3. P. 423–427.
14. *Szymański J.T.* The crystal structure of mawsonite,  $Cu_6Fe_2Sn_8$  // Canad. Miner. 1976. V. 14. № 4. P. 529–535.
15. *Tettenhorst R.T., Corbató C.E.* Crystal structure of germanite,  $Cu_{26}Ge_4Fe_4S_{32}$ , determined by powder X-ray diffraction // Amer. Miner. 1984. V. 69. № 9-10. P. 943–947.
16. *Yamanaka T., Kato A.* Mössbauer effect study of  $^{57}Fe$  and  $^{118}Sn$  in stannite, stannoidite, and mawsonite // Amer. Miner. 1976. V. 61. P. 260–265.