



MINERALS OF FAHLORE GROUP: INDICATORS OF ORE GENESIS

Ernst Spiridonov¹, Michail Maleev², Veselin Kovachev³, Inna Kulikova⁴, Galina Nazmova¹, Sergey Filimonov¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, MSU, Department of geology; e-mail: mineral@geol.msu.ru

²National Museum "Earth and Man", Sofia, bul. Therny Vrah 4

³St. Kliment Ochridsky University of Sofia; e-mail: vvk@gea.uni-sofia.bg

⁴Institute of mineralogy and geochemistry of rare elements (IMGRE), Moscow

Key words: fahlore-fahlerz, ore genesis, ore deposits

Overview of next problems:

1. Composition and classification of fahlore

2. Parameters of formations of fahlore

3. Fahlore of plutogenic hydrothermal deposits

4. Fahlore of vulcanogenic hydrothermal deposits

5. Fahlore of telethermal deposits

6. Fahlore of metamorphosed deposits

CLASSIFICATION OF MINERALS OF THE FAHLORE GROUP

Sulphurian S>6.5 apfu		Selenian Se>6.5 apfu	
cuproan Cu ¹⁺ >5 apfu	argentian Ag≥5 apfu	cuproan Cu ¹⁺ >5 apfu	argentian Ag≥5 apfu
As>Sb,Bi,Te			
tennantite	argentotennantite	girodite	—
Sb>As,Bi,Te			
tetrahedrite	argentotetrahedrite	hakite	—
Bi>As,Sb,Te			
annivite	—	—	—
Te>Sb,As,Bi			
goldfieldite	—	—	—
Zn>Fe,Cu ²⁺ ,Hg,Cd,Pb,Mn		Zincian	
tennantite, tetrahedrite, argentotennantite, argentotetrahedrite, annivite, girodite			
Fe>Zn,Cu ²⁺ ,Hg,Cd,Pb,Mn		Ferroan	
tennantite, tetrahedrite, argentotennantite, argentotetrahedrite			
Hg>Fe,Zn,Cu ²⁺ ,Cd,Pb,Mn		Mercurian	
tennantite, tetrahedrite, hakite, girodite			
Cu ²⁺ > Zn,Fe,Hg,Cd,Pb,Mn		Cuprian	
tennantite, tetrahedrite, goldfieldite			
Cd>Zn,Fe,Cu ²⁺ ,Hg,Pb,Mn		Cadmian	
tetrahedrite, argentotetrahedrite			
Pb or Mn>Zn,Fe,Cu ²⁺ ,Hg,Cd		Plumboan or manganooan	
tennantite, tetrahedrite			

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ БЛЕКЛЫХ РУД - ИНДИКАТОРЫ РУДОГЕНЕЗА

Эрнст Спиридонов, Михаил Малеев, Веселин Ковачев, Инна Куликова, Галина Назьмова, Сергей Филимонов

Блеклые руды (fahlore, fahlerz, gray copper ore) – чуткие индикаторы рудогенеза, поскольку отличаются необычайно широкими вариациями состава и разнообразной эволюцией состава и морфологии.

Состав и классификация минералов группы блеклых руд

Их общая формула $Me^{1+}_{10}Me^{2+}_2X_4Z_{13}$.

а. Компоненты блеклых руд: S и Se до 13 формульных единиц (ф.е.); Cu до 12 ф.е.; Ag до 10 ф.е.; As и Sb до 4 ф.е.; Te и Bi до 3 ф.е.; Zn, Fe, Hg, Cd, Mn, Pb до 2 ф.е.; Sn, Tl, Ge, In, Ni, Co, Au – 0.00n-0,0n мас. %, изредка до 1-2 мас. % (In, Tl).

б. Валентное состояние Cu и Fe. Формально Cu^{1+} обычно почти полностью занимает позицию Me^{1+}_{10} . Формально Cu^{2+} в некоторых типах блеклых руд занимает почти полностью позицию Me^{2+}_2 , которая обычно занята Fe^{2+} или Zn. Возможны иные изоморфные замещения: $2Me^{2+} = Cu^{1+} + Fe^{3+}$ (или Cu^{3+}) (Белов, 1965; Makovicky et al., 1990 и др.).

в. Стехиометрия блеклых руд. Прецизионные анализы минералов группы блеклых руд, анализы синтетических блеклых руд в гидротермальных системах Cu-Sb-S при 200°C, Cu-Fe-Sb-S, Cu-Fe-As-S, Cu (Ag)-Cd (Fe,Zn)-Sb (As)-S при 200-550°C, исследования электронной структуры и электрических свойств этих руд однозначно свидетельствуют о том, что данные блеклые руды стехиометричны (в пределах точности микрозондового анализа) (Patrick, Hall, 1983; Johnson, Jeanloz, 1983; Jeanloz, Johnson, 1984; Спиридонов, 1987; Li et al., 1987 и др.). Блеклые руды обладают полупроводниковыми свойствами. Наибольшую устойчивость имеют тетраэдриты с максимальным электрическим сопротивлением и с максимально возможным для кристаллической структуры блеклых руд количеством электронов - 208 (на элементарную ячейку). Экспериментальные исследования (Johnson, Jeanloz, 1983; Jeanloz, Johnson, 1984) показали, что электрическое сопротивление природных и синтетических тетраэдритов с 208 валентными электронами в миллионы раз больше, чем у нестехиометричного синтетического тетраэдрита состава $Cu_{12.12}Sb_{4.09}S_{13}$ с примерно 205 валентными

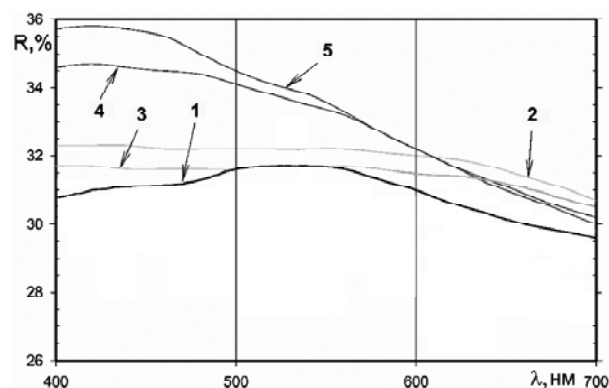
электронами. Зонная модель Бриллюэна согласуется с данными по составу природных и низкотемпературных синтетических блеклых руд - их состав стехиометричен, с двумя двухвалентными катионами в формуле.

г. Формула блеклых руд: по Tschermak (1888), Machatschki (1928), Лазаренко (1956), Wuensch et al. (1964), Белов (1965), Hall et al. (1974), Спиридонов (1984), Sack, Loucks (1985), Johnson et al. (1988) и др. $(Cu^{1+}, Ag_{Tl,Au})_{10}(Zn, Fe^{2+}, Hg, Cu^{2+}, Cd, Mn, Pb, Ni, Co, Sn)_2(As, Sb, Bi, Te, Ge)_4(S, Se)_{13}$

д. Зависимости состав-свойства для серебро-содержащих блеклых руд: параметр элементарной ячейки линейно возрастает с ростом содержания Ag, для сурьмянистых блеклых руд почти до 11 Е. У этих блеклых руд три типа спектров отражения (фиг. 1).

е. Что такое фрайбергит? Мы поддерживаем классический подход П. Рамдора, Г. Шнейдерхена, И. Волынского: фрайбергит это тетраэдрит с 10-25 мас.% Ag, с характерным практически прямолинейным спектром отражения в видимой области, чем обусловлена нейтральная окраска минерала в отраженном свете. Использовать термин фрайбергит для крайне богатых серебром сурьмянистых блеклых руд с принципиально иным спектром отражения не корректно. Их лучше именовать аргентотетраэдритом.

ж. Классификация блеклых руд проведена по преобладающим компонентам (таблица).



Фиг. 1. Спектры отражения Sb блеклых руд. 1 – тетраэдрит с 0.2 % Ag. 2 и 3 – тетраэдрит с 19.9 и 20.2 % Ag (фрайбергит). 4 и 5 – аргентотетраэдрит с 33.5 и 40.3 % Ag. 2.

Параметры образования блеклых руд

а. Температура и давление: T более 100°C и менее 400°C , обычно $180\text{-}300^{\circ}\text{C}$; P не более 4 кбар.

б. Блеклые руды - индикаторы фугитивности сульфидной серы. fS_2 при образовании теннантита и тетраэдрита выше, чем при образовании халькопирита, халькостибита и лаутита, но ниже, чем при образовании энаргита и фаматинита. Голдфиллит - индикатор высокой fS_2 .

в. Блеклые руды - индикаторы окислительного потенциала. При высокой fO_2 возникают цинкистые блеклые руды вместо железистых, а также высокомедистые блеклые руды. Медистость - $\text{Cu}^{2+}/\text{Me}^{2+}$ [%].

Для анализа эволюции блеклых руд удобна треугольная диаграмма с координатами - Fe-Zn-Cu^{2+} .

Блеклые руды плутоногенных гидротермальных месторождений

а. Особенности As-Sb блеклых руд известково-скарновых месторождений: эти минералы иногда очень богаты серебром, до 45-50 мас. %.

б. As-Sb блеклые руды цвиттеро-грейзеновых месторождений: содержат 1-8 г/т Au.

в. Особенности As-Sb блеклых руд сульфидно-касситеритовых месторождений среди кварц-турмалиновых метасоматитов: они постоянно содержат примесь In.

г. Блеклые руды Мо-меднопорфировых месторождений: в ассоциации с борнитом и колуситом развиты теннантит, Вi-содержащий теннантит, As голдфиллит с примесью Ge.

д. Блеклые руды месторождений арсенопирита, шеелита, висмута гумбеитовой формации - это полный ряд Вi-содержащих теннантита и тетраэдрита до аннивита с заметной примесью Те.

е. Состав блеклых руд - критерий отличия Au-содержащих сульфидно-кварцевых жил гумбеитовой и березитовой формаций: березитовые блеклые руды в отличие от гумбеитовых крайне бедны Те (менее 0,15 мас. %) и Вi (менее 0,4 мас. %).

ж. Блеклые руды - индикаторы глубинности формирования Au-кварцевых месторождений березит-лиственитовой формации. Гипабиссальные (1-3 km), мезоабиссальные (3-5-7 km) и абиссальные месторождения золото-кварцевой, березит-лиственитовой формации четко различаются по составу блеклых руд продуктивной минеральной ассоциации: в гипабиссальной - они содержат до 7 мас. % Hg и до 40-45 % Ag; в

мезоабиссальной до 0, n % Hg и до 17 % Ag; в абиссальной до 0,1 % Hg и до 0, n % Ag.

з. Особенности блеклых руд - возможный критерий глубоко проникающих золото-кварцевых месторождений: стандартный тренд эволюций от теннантита к тетраэдриту и далее к фрайбергиту и аргентотетраэдриту; этот ряд также отвечает вертикальной зональности рудно-метасоматической колонны снизу вверх. Для глубоко проникающих месторождений характерен иной тренд, поздние блеклые руды в них обогащены и Ag, и As. Именно в такой ситуации развиты аргентотеннантит и богатый As аргентотетраэдрит (Кварцитовые Горки, Казахстан). В глубоко проникающем Березовском месторождении (Урал) на нижних горизонтах развит теннантит, на верхних - тетраэдрит.

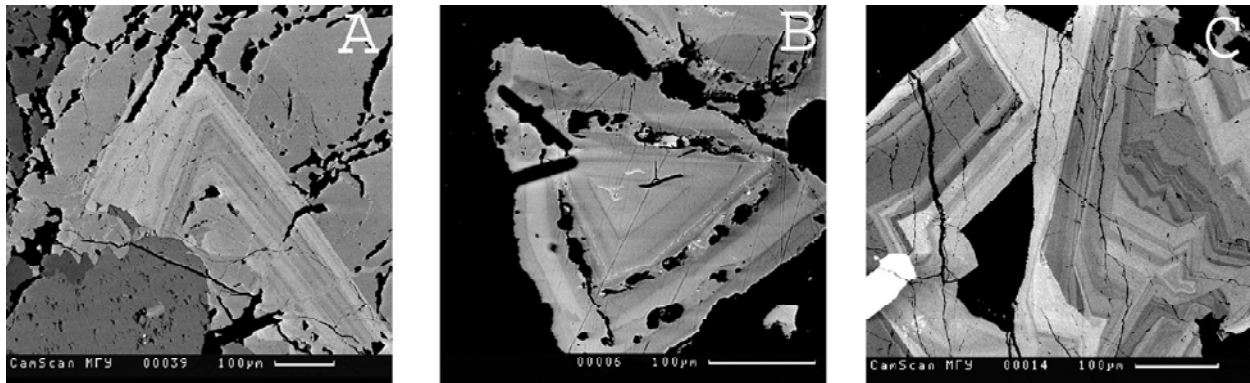
и. Блеклые руды и состав самородного Au: блеклые руды - концентраторы и носители Ag и Hg. Поэтому наличие и/или обилие блеклых руд существенно влияет на состав парагенного самородного Au. При отсутствии блеклых руд его пробность существенно ниже.

Блеклые руды вулканогенных гидротермальных месторождений

а. Зональность кристаллов блеклых руд - критерий отличия плутоногенных и вулканогенных месторождений Au: кристаллы блеклых руд плутоногенных месторождений Au не обладают резко выраженной зональностью состава, в отличие от кристаллов блеклых руд вулканогенных и вулcano-плутонических месторождений Au (фиг. 2).

б. Особенности блеклых руд колчеданных и малосульфидных Au-Ag месторождений. Блеклые руды крайне высокотемпературных (ксенотермальных) колчеданных месторождений содержат до 3% In. Состав, зональность, эволюция блеклых руд вулканогенных месторождений от колчеданных до убого сульфидных золото-серебряных одни и те же: при низких a_{Te} и a_{Se} тренд от Zn-теннантита до Zn-фрайбергита и аргентотетраэдрита, нередко обогащенных Вi; при повышенных a_{Te} и a_{Se} - широко развиты бедные Ag теллуристые теннантит и тетраэдрит, нередко с n% Se, а также голдфиллит. Голдфиллит обычно развит в ассоциации с самородным Те. Типоморфна примесь Sn.

в. Состав блеклых руд - возможный показатель масштаба вулканогенных месторождений Au. Обогащенные Вi и Se голдфиллит, Те-



Фиг. 2. Резко зональные кристаллы блеклых руд вулканогенных (А, В) и вулcano-плутонических (С) гидротермальных месторождений золота. А. Те-содержащие теннантит и тетраэдрит. Колчеданное месторождение Шаумян, Армения. В. Bi-Se-, Те-теннантит и Те-тетраэдрит. Убого сульфидное месторождение Озерновское, Камчатка. С. Теннантит и тетраэдрит. Сульфидно-кварцевое месторождение Дарасун, Забайкалье.

теннантит и Те-тетраэдрит, индикаторы глубоко прошедшей дифференциации рудоносных растворов и, соответственно, крупномасштабного Au оруденения.

Блеклые руды телетермальных месторождений

а. Особенности блеклых руд Pb-Zn-Ag месторождений в карбонатных толщах: повышенные содержания Cd, вплоть до кадмистого тетраэдрита (Тундрам, Шотландия) и кадмистого аргентотетраэдрита (Ушкатын, Центральный Казахстан).

б. Блеклые руды U-Ag-Bi-Ni-Co и U-Se месторождений. Для этих месторождений, которые сформированы из щелочных флюидов при резко повышенной fO_2 (обилие гематита), типоморфно развитие Se блеклых руд - хакита (селентетраэдрит) и жиродита (селентеннантит), с заметной примесью Tl.

в. Блеклые руды As-Sb-Hg месторождений и их эволюция. В этих месторождениях два ряда замещений по халькопириту: лаутит $CuAsS$, далее ртутьсодержащий теннантит, далее ртутьистый теннантит в ассоциации с киноварью; халькостибит $CuSbS_2$, далее ртутьсодержащий тетраэдрит, далее ртутьистый тетраэдрит с киноварью.

Интересны игольчатые псевдоморфозы ртутьистого тетраэдрита по халькостибиту (Васильев и др., 1975).

Блеклые руды метаморфизованных месторождений

Метаморфогенно-гидротермальные кварцевые жилы (с альбитом, хлоритом, дравитом), залегающие среди колчеданных метаруд фации зеленых сланцев, содержат регенерированный теннантит (Карабаш, Урал). При метаморфизме из сернистых блеклых руд наименее устойчив голдфилдит, поэтому он редок в колчеданных месторождениях, которые, как правило, захвачены метаморфизмом пренит-пумпеллиитовой фации или более высокоградным. При высокоградном метаморфизме теннантит менее устойчив, чем тетраэдрит, и распадается уже при $\sim 500^\circ C$; на месте зерен теннантита возникают кучки мелких кристалликов арсенопирита. Тетраэдрит не устойчив выше $550-600^\circ C$, на его месте остается халькопирит, Sb_2S_3 сублимируется. Метаморфогенные жилы мориона, развитые по соседству, содержат длинные призмы антимонита (Кочкарь, Южный Урал). Среди продуктов деструкции серебристых блеклых руд - самородное Ag и дискразит.