

## ЯКР-СПЕКТРОСКОПИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ ИЗ ГИДРОГЕННЫХ ОСАДОЧНЫХ РУД ВЯТСКО-КАМСКОЙ МЕДЕНОСНОЙ ПОЛОСЫ

*Е. С. Варламова, Р. Р. Гайнов, А. Ю. Орлова*

*Казанский государственный университет, г. Казань,  
ramil.gainov@ksu.ru*

Месторождения типа медистых песчаников и сланцев являются одним из главных объектов добычи меди в мире. В Волго-Уральском регионе проявления медистых песчаников и сланцев встречаются в верхнепермских отложениях. Медепроявления представляют собой геохимические аномалии и локальные скопления минералов меди в различных породах или их отдельных участках с обилием органического вещества (ОВ) в виде растительных и животных остатков.

В рассматриваемом регионе принято различать мансфельдский, каргалинский и вятский типы оруденения, ассоциированные с определенными литолого-фациальными комплексами [Лурье, 1988]. Мансфельдский и вятский типы обладают некоторым литолого-геохимическим сходством и представляют собой ассоциации глинисто-алевритистых и глинисто-мергелистых пород с углистым детритом и дисперсной медной минерализацией. Первый из них связан с регионально залегающими в основании казанского яруса трансгрессивными мелководно-морскими сероцветными глинами («лингуловый» горизонт), а второй спорадически проявлен по всему разрезу казанского яруса, кроме нижнего горизонта, в виде локальных прослоев меденосных пестроцветных отложений регрессивной серии.

Минералы меди в рудопроявлениях представлены в основном сульфидами (халькозин, ковеллин, борнит), оксидами (куприт, тенорит) и карбонатами (малахит и азурит). Встречаются также самородная медь, брошантит, хризоколла, пирит, халькопирит, гематит, гетит, лимонит, кальцит и др. Формы и типы оруденения характеризуются большим разнообразием, что обусловлено действием различных механизмов минералообразования. Из характера взаимоотношений рудных минералов следует, что первичной является сульфидная минерализация, она характерна для вятского и каргалинского типов оруденения, где некоторая часть оруденения представлена фрагментами оруденелой (сульфидизированной) ископаемой древесины [Хасанов, 2004].

Образование медной минерализации происходило в период отложения осадков в результате взаимодействия ионов меди с серой, высвобождаемой из сульфат-иона сульфатредуцирующими бактериями, и последующего ее осаждения в виде нерастворимых сульфидов. Местом локализации бактерий служили органические остатки, в частности, обломки древесины. Первоначально сульфиды меди выделялись в форме нестехиометрических модификаций с различными соотношениями меди и серы в кристаллической структуре [Габлина, 1993], что подтверждается находками дигенита ( $\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$ ). Позднее в результате перекристаллизации минеральный состав упрощался до халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и ковеллина ( $\text{CuS}$ ). В дальнейшем, на стадиях эпигенеза и гипергенеза, под воздействием грунтовых вод происходит их разложение и преобразование в карбонатные и окисные формы.

Для выяснения условий образования сульфидного оруденения мы исследовали сульфиды меди из оруденелой древесины методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Оруденелая древесина (обр. 2х, 4с, 6с) представляет собой плотную руду черного цвета с ярко-синими натеками азурита и ярко-зелеными малахита, участками землистая, с черным УВ по прожилкам и поверхностям сколов. Под микроскопом она

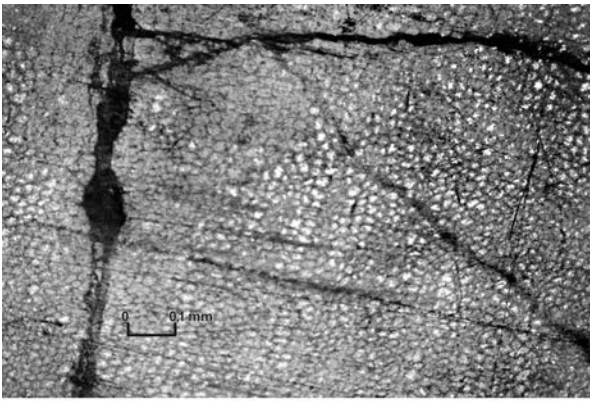


Рис. 1. Псевдоморфозы халькозина (белое) и ковеллина (серое) по древесине с сохранением исходного рисунка растительной ткани; николи параллельны.

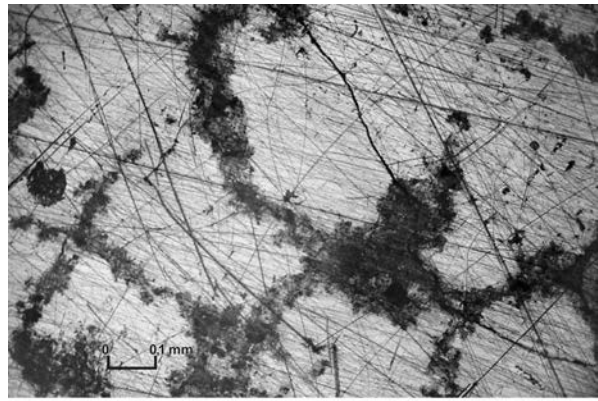


Рис. 2. Почковидные агрегаты халькозина (белое) с отторочной ковеллина (серое); николи параллельны.

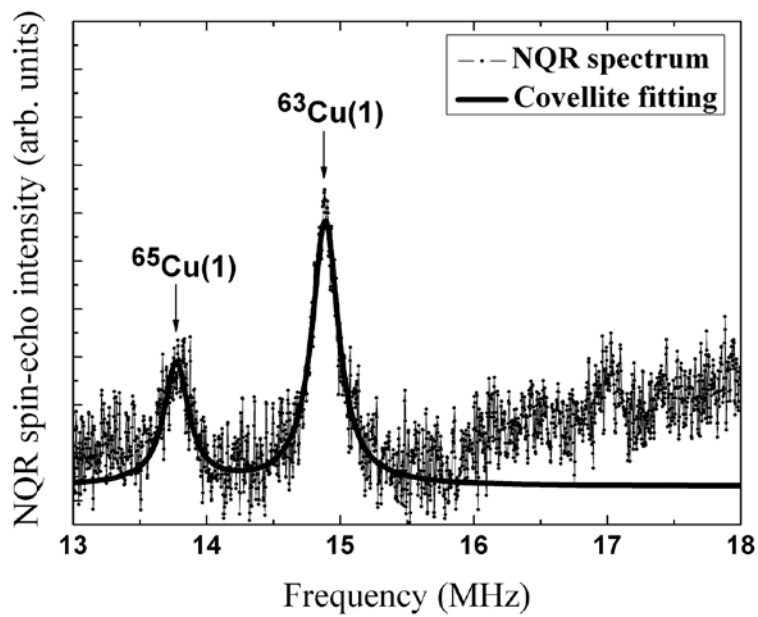


Рис. 3. Спектр ЯКР меди в образце 6с.

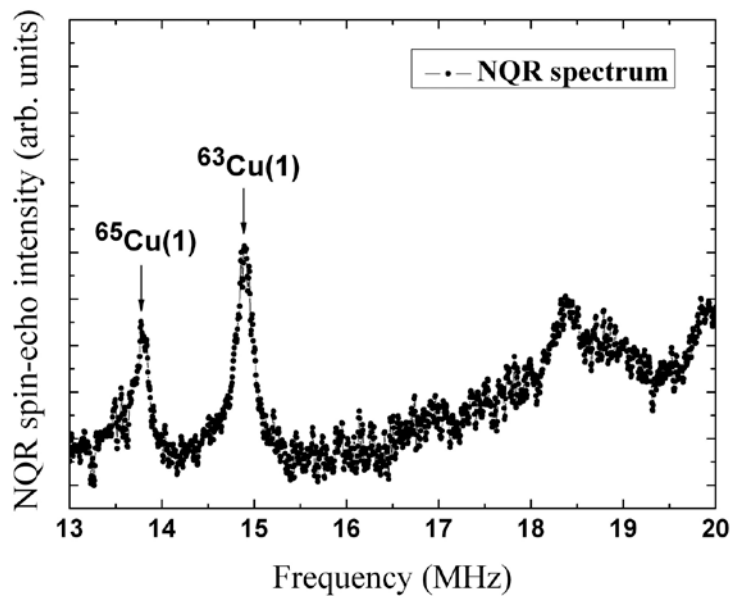


Рис. 4. Спектр ЯКР меди в образце 2х.

представляет собой однородную массу халькозина с почковидной текстурой. Участками проявляется первичная структура древесины (рис. 1), но обычно в результате минерализации такая структура не сохраняется (рис. 2). Халькозин слагает центральные части почек, которые по краям окантованы мельчайшими выделениями смеси голубоватого халькозина и ковеллина. Ковеллин заполняет также микротрещинки.

Зондирование сигналов ЯКР меди в указанных образцах было произведено в диапазоне частот 12.65–19.00 МГц при температуре жидкого гелия (4.2 К). На рис. 3 и 4 показаны спектры ЯКР меди образцов бс и 2х соответственно. В обоих спектрах обращает на себя внимание наличие двух ярко выраженных линий на частотах 14.89 и 13.78 МГц. Эти линии соответствуют двум изотопам меди ( $^{63,65}\text{Cu}$ ) и принадлежат ковеллину [Itoh, 1996; Gainov, 2009]. Резонансным центром для этих сигналов является медь, координированная тремя атомами серы в структуре  $\text{CuS}$  (позиция  $\text{Cu}(1)$ , [Ohmasa, 1977]).

Сравнение спектров ЯКР искусственного ковеллина и природных образцов (рис. 3 и 4) выявило в последних сдвиг сигналов ЯКР меди в более высокую область по частоте на 10 кГц и значительное уширение линий этих сигналов приблизительно на 110 кГц. Эти данные демонстрируют существование значительных дефектов в структуре исследованных образцов. В то же самое время, скорости ядерной спин-решеточной релаксации меди в искусственном и природных образцах в пределах точности измерений совпадают и равны  $1.7\text{--}1.9 \text{ сек}^{-1}$ , что указывает на отсутствие в природных ковеллинах парамагнитных примесей (например,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Появление других сигналов ЯКР меди выше 16 МГц указывает на присутствие в природных образцах фазы халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ЯКР спектр которого при температуре 77 К состоит из 24 линий ( $^{63}\text{Cu}$ ) в диапазоне частот 17–26 МГц [Абдуллин, 1988]. Нами планируется дальнейшее исследование указанных образцов в диапазоне частот до 30 МГц с целью идентификации оставшихся линий ЯКР и выявления типоморфных признаков обнаруженных фаз минералов.

Полученные результаты могут быть использованы для выяснения условий образования оруденения, палеогеографических реконструкций, прогноза и потисков осадочных рудных месторождений.

## Литература

- Абдуллин Р. С., Кальчев В. П., Пеньков И. Н. Спектр ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в низкотемпературном халькозине,  $\text{Cu}_2\text{S}$  / Записки Всесоюз. минерал. общ-ва, 1988. № 1. С. 99–103.
- Габлина И. Ф. Минералы системы медь–сера. М.: Наука, 1993. 46 с.
- Лурье А. М. Генезис медистых песчаников и сланцев. М.: Наука, 1988. 188 с.
- Хасанов Р. Р., Галеев А. А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудообразования // Изв. вузов. Геология и разведка, 2004. № 1. С. 18–22.
- Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N., Mukhamedshin I. R., Mozgova N. N., Evlampiev I. A., Bryzgalov I. A. Phase transition and anomalous electronic behavior in the layered superconductor  $\text{CuS}$  probed by NQR // Phys. Rev. B. 2009, в печати. Также доступно в библиотеке Cornell University Library, <http://arxiv.org/abs/0809.0560>
- Itoh Y., Hayashi A., Yamagata H., Matsumura M., Koga K., Ueda Y. Cu NMR and NQR study of  $\text{CuS}$  // J. Phys. Soc. Japan, 1996. № 65. С. 953–956.
- Ohmasa M., Suzuki M., Takeuchi Y. A refinement of the crystal structure of covellite,  $\text{CuS}$  // Mineral. J. (Japan), 1977. № 8. С. 311–319.