

Kuparikiisun rapautuessa syntyvät sekundääriset kuparisulfidit ja niiden vaikutus moreenin geokemiaan

VESA PEURANIEMI

Kupari on geokemialliselta luonteeltaan kalkofiliinen metalli, joka sulfideja muodostavista metalleista sitoutuu kaikkein herkimmin rikkiin. Litosfäärissä valtaosa kuparimineraaleista onkin erilaisia sulfideja ja sulfosuoloja. Varsinaisissa primääreissä kuparimalmeissa olennaisin ja taloudellisesti tärkein mineraali on kuparikiisu CuFeS_2 . Lisäksi niissä esiintyy vähemmässä määrin myös borniittia Cu_5FeS_4 ja kubaniittia CuFe_2S_3 . Vastoin varhaisempia tutkimuksia (mm. Parry & Nackowski 1963), silikaattimineraalien hilaan ei kuparia nykyisten mikroanalyyttitutkimusten mukaan sisälly vaan tällöinkin kysymys on pienistä kuparisulfidisulkeumista silikaattien sisällä (Arndt ym. 2017). Kuparimineralisaatioiden pitkäaikaisen kemiallisen rapautumisen (*deep weathering*) tuloksena syntyy lukuisia sekundäärisiä sulfidi- ja karbonaattifaaseja sekä toisinaan myös metallista kuparia. Reich ja Vasconcelos (2015) sekä Dill (2015) ovat esittäneet selkeän kaavion kuparimineralisaatioiden päälle trooppisessa ja subtrooppisessa ilmastossa syntyvistä rapautumisvyöhykkeistä ja niiden sekundäärisistä kuparimineraalifaaseista. Tässä ylinnä on **uuttumisvyöhyke** (*leached zone*), missä primäärit kuparisulfidit ovat hajonneet ja liennut kupari on kulkeutunut alapäin. Jäljelle on jäänyt raudan oksyhydroksideista rikastunut kerros (*gossan*). Sen alapuolella on **hapettumisvyöhyke** (*green oxide zone*), missä kuparia on saostunut ja kiteytynyt kupriittina Cu_2O , tenoriittina CuO , malakiittina $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, atsuriittina $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, metallisena kuparina Cu ja

krysofollana $(\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x)\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tämän alla pohjaveden pinnan alapuolella on **sekundäärinen sulfidivyöhyke** (*secondary sulfide zone*) tai **sementaatiovyöhyke** (*cementation zone*). Näissä kupari on muodostanut sekundäärisiä sulfideja, joita ovat esimerkiksi kuparihohde Cu_2S , kovelliitti CuS ja digeniitti Cu_9S_5 . Prosessista käytetään nimitystä **supergeeninen rikastuminen** (*supergene enrichment*), koska kuparipitoisuus etenkin sementaatiovyöhykkeessä on 2–3-kertainen verrattuna alla olevaan primäärimineralisaatioon (Frings & Buss 2019).

Nurmi (1975) on kuvannut vastaavanlaisia kuparin supergeenista rikastumista Keski-Lapin preglasiaalisen rapautuman alueella Kittilän Riikonkoskella. Siellä kuparimineralisaation päällä rapautumakuoren sementaatiokerroksissa kupari esiintyy metallisena kuparina ja tarkemmin määrittämättöminä sulfideina ja oksideina.

Tässä kirjoituksessa esitetään ja tulkitaan tutkimustuloksia moreenissa postglasiaali aikana tapahtuvasta kuparikiisun rapautumisesta ja siinä syntyvistä kuparin sekundäärimineraaleista. Tutkitut moreeninäytteet ovat kolmelta Suomen proterotsooiselta liuskealueelta. **Näytteet 1 ja 2** ovat Peräpohjan liuskealueelta, **näyte 3** Hämeenlinnan liuskealueelta ja **näyte 4** Pohjois-Pohjanmaan liuskealueelta. Kaikki näytteet on otettu pohjaveden pinnan alapuolelta, ja näiden hienofraktion kuparipitoisuus on malminetsinnällisesti mielenkiintoisen korkea. Näytteiden hiekkafraktiosta on tetrabrometaanilla rikastettu raskas fraktio, josta

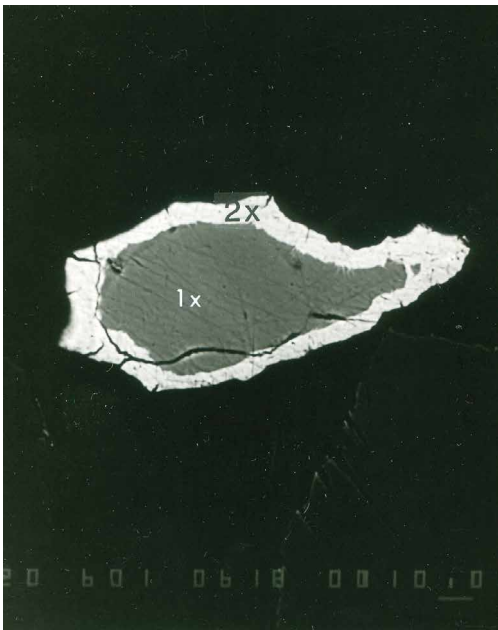
on tehty kiillotettu ohuthie. Mineraloginen tutkimus on tehty näytteiden 1–3 kiillotetuista ohuthieistä käyttämällä polarisaatiomikroskooppia heijastavassa valossa ja pyyhkäisy-elektronimikroskooppia (*scanning electron microscope*, SEM) sekä kemiallinen koostumus on määritetty mikroanalysaattorilla (*electron probe microanalyzer*, EPMA). Näyte 4 on tutkittu ainoastaan polarisaatiomikroskoopilla.

Tutkimustulosten kuvaus

Näyte 1

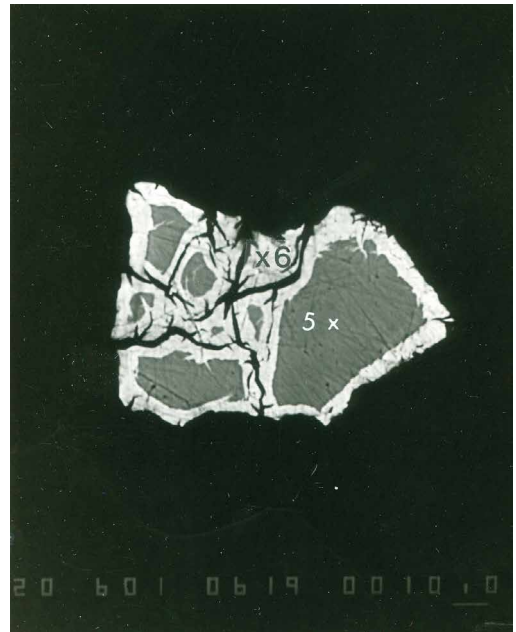
Näytteen (kuvat 1 ja 2) hienofraktion kuparipitoisuus on 690 ppm. Kupari esiintyy näytteessä pääosin glasiogeenisen dispersion tuottamana kuparikiisuna (CuFeS_2). Lisäksi borniittia (Cu_5FeS_4) on jonkin verran. Useita kupari-

kiisurakeita ympäröi polarisaatiomikroskoopilla heijastavassa valossa sinisenä näkyvä, isotrooppinen sekundäärinen muuttumiskehä, mikä tunnistettiin digeniitiksi (Cu_9S_5). Pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla (kuva 1) tämä näkyy vaaleanharmaana alueena tummempuna nähtävän kuparikiisun ympärillä. Näytteen kuparikiisun (kuva 1, piste 1) mikroanalysaattorianalyysi: Cu 33,16 %, S 33,85 %, Fe 28,82 % ja digeniitin (kuva 1, piste 2): Cu 72,63 %, S 22,26 %, Fe 1,98 %. Kuvassa 2 on saman näytteen toinen kuparikiisurake, joka on pitkin särkymisrakoja muuttunut digeniitiksi. Tämän kuparikiisurakeen (kuva 2, piste 5) mikroanalysaattorianalyysi: Cu 33,85 %, S 34,24 %, Fe 28,77 % ja sitä ympäröivän digeniitin (kuva 2, piste 6): Cu 75,64 %, S 22,35 %, Fe 1,74 %.



Kuva 1. Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuva näytteestä 1. Rakeen keskiosaa (analyysipiste 1) kuparikiisua, reunaosa (analyysipiste 2) digeniittiä. Kuva: Vesa Peuraniemi.

Figure 1. SEM image of sample 1. Central part of the grain (analysis point 1) consists of chalcopyrite, rim (analysis point 2) digenite. Photo: Vesa Peuraniemi.



Kuva 2. Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuva näytteestä 1. Rakeen keskiosaa (analyysipiste 5) kuparikiisua, reunaosa (analyysipiste 6) digeniittiä. Kuva: Vesa Peuraniemi.

Figure 2. SEM image of sample 1. Central part of the grain (analysis point 5) consists of chalcopyrite, rim (analysis point 6) digenite. Photo: Vesa Peuraniemi.

Näyte 2

Näytteen (kuva 3) hienofraktion kuparipitoisuus on 1130 ppm. Näyte sisältää runsaasti glasiogeenisen dispersion tuottamaa kuparikiisua ja jonkin verran borniittia. Monien kuparikiisurakeiden ympärillä on polarisaatiomikroskoopilla nähtävissä heijastavassa valossa sininen, voimakkaasti anisotrooppinen muuttumiskehä, joka tunnistettiin kovelliitiksi (CuS). Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (kuva 3) kuparikiisu näkyy tummanharmaana ja kovelliitti vaaleanharmaana. Näytteen kuparikiisun (kuva 3, piste 7)) mikroanalyyssi: Cu 31,98 %, S 33,62 %, Fe 28,50 % ja kovelliitin (kuva 3, piste 8): Cu 67,34 %, S 23,40 %, Fe 4,04 %.

Näyte 3

Näytteen (kuva 4) hienofraktion kuparipitoisuus on 460 ppm. Näyte sisältää glasiogeeni-

sen dispersion tuottamaa kuparikiisua. Lisäksi esiintyy magneettikiisua, joka on reunoiltaan särkynyttä, rapautunutta ja muuttunut kovelliitiksi. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (kuva 4) magneettikiisu näkyy harmaana ja kovelliitti valkoisena. Näytteen magneettikiisun (kuva 4, piste 9) mikroanalyyssi: Fe 57,68 %, S 39,26 % ja kovelliitin (kuva 4, piste 10): Cu 58,25 %, S 33,68 %, Fe 4,38 %.

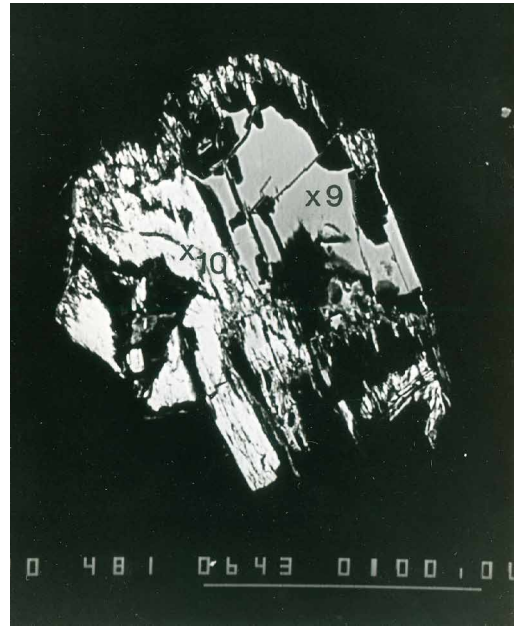
Näyte 4

Näytteen (kuva 5) hienofraktion kuparipitoisuus on 1010 ppm. Näytteessä on jonkin verran glasiogeenisen dispersion tuottamaa kuparikiisua, mutta suurimmaksi osaksi kupari esiintyy sekundäärisenä kovelliittina rapautuneen magneettikiisun yhteydessä. Polarisaatiomikroskoopin heijastavassa valossa (kuva 5) magneettikiisurakkeet näkyy vaaleanharmaana,



Kuva 3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva näytteestä 2. Rakeen keskiosa (analyysipiste 7) kuparikiisua, reunaosa (analyysipiste 8) kovelliittia. Kuva: Vesa Peuraniemi.

Figure 3. SEM image of sample 2. Central part of the grain (analysis point 7) consists of chalcopyrite, rim (analysis point 8) covellite. Photo: Vesa Peuraniemi.



Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva näytteestä 3. Rakeen keskiosa (analyysipiste 9) magneettikiisua, reunaosa (analyysipiste 10) kovelliittia. Kuva: Vesa Peuraniemi.

Figure 4. SEM image of sample 3. Central part of the grain (analysis point 9) consists of pyrrhotite, rim (analysis point 10) covellite. Photo: Vesa Peuraniemi.

ja se on reunoiltaan ja särkymisrakoja pitkin muuttunut voimakkaan sinisenä nähtäväksi kovelliitiksi (vahva anisotropiaefekti).



Kuva 5. Polarisaaatimikroskooppikuva heijastavassa valossa näytteestä 4. Rakeen vaaleanharmaa keskiosa magneetikiiusia, sininen reunaosa kovelliittia. Kuva: Vesa Peuraniemi.

Figure 5. Polarizing microscope image of sample 4 in reflected light. Light grey central part of the grain pyrrhotite, blue rim covellite. Photo: Vesa Peuraniemi.

Päätelmiä ja tulkintaa

Kaikissa tutkituissa näytteissä korkea kuparipitoisuutta selittää primääriin kuparikiisun ohella sekundääriset sulfidit digeniitti ja kovelliitti. Kuten mineraalien mikroanalyysointianalyseistä näkyy, sekä digeniitin että kovelliitin kuparipitoisuus vaihtelee paljonkin verrattuna stokiometriseen eli kemiallisen kaavan perusteella laskettuun pitoisuuteen. Tämä on varsin ymmärrettävää kun ajatellaan hapettumis-liukenemis-uudelleensaostumis-

prosessin kompleksista luonnetta. Kuparikiisua reunustavat digeniitti- ja kovelliittikehät voidaan tulkita syntyneen kun kuparikiisun rikkonaisemman reunaosan rapautuessa rauta on liennut ja kupari sekä rikki ovat muodostaneet digeniittiä tai kovelliittia. Vaihtoehtoisessa selityksessä ylempänä hapettavassa ympäristössä kuparikiisua on rapautunut, liennut kupari kulkeutunut ja pelkistävässä ympäristössä saostunut sulfidimineraalirakeiden ympärille. Tämä selityksellinen malli sopii etenkin näytteisiin 3 ja 4, joissa magneetikiiusia ympäröi kovelliittikehä.

Kuparin sekundääristä rikastumista suo-ympäristössä turpeeseen metallisena kuparina ovat kuvanneet eri paikoista Yhdysvalloissa Lovering (1927) ja Forrester (1942). Loveringin (1927) mukaan kuparin saostumisen aiheuttavat turpeen mikro-organismit. Saman tulkinnan ovat esittäneet myös Rankama ja Sahama klassisessa geokemian oppikirjassaan (1950). Forresterin tulkinnan mukaan kuparin saostumisen metallisena on aiheuttanut turpeen alhainen redoxpotentiaali (Eh) eikä niinkään kemiallinen reaktio orgaanisen aineksen kanssa. Rose ym. (1979) mukaan mikro-organismien vaikutus saostumiseen on katalyyttinen, kuitenkin pH-Eh-olosuhteiden ollessa määrävissä osassa. Lett ja Fletcher (1980) ovat kuvanneet kuparirikkaan suoturpeen (kuiva-aineessa jopa 2,3 % Cu) sisältävän sulfidimineraaleina pyriittiframboideja, markasiittia (FeS_2), kuparikiisua ja kovelliittia. Heidän tulkintansa mukaan sulfidien saostuminen on seurausta kuparipitoisen pohjaveden purkautumisesta rikkivetyä sisältävään suo-ympäristöön. Edellä kuvatuista tulkintamalleista Forresterin (1942) esittämä sopisi parhaiten tässä tutkimuksessa kuvattuihin moreenin sekundääristen kuparimineraalien syntyyn.

Moreenin kuparipitoisuuksiin tällä sekundäärisellä rikastumisprosessilla on merkitystä. Digeniitin ja kovelliitin kuparipitoisuudet ovat huomattavasti korkeammat kuin kuparikiisun. Sama koskisi myös mahdollisia sekun-

däärisiä kuparikarbonaatteja ja -oksiedeja. Mitä enemmän näitä sekundäärisiä kuparimineraaleja on syntynyt, sitä korkeampi on moreenin kuparipitoisuus verrattuna siihen jos moreeni sisältäisi vain klastisen dispersion kautta tulleita kuparikiisiä. Tämä ei tietenkään vähennä tällaisten näytteiden malminetsinnällistä merkitystä, koska kuparia on joka tapauksessa ollut maaperässä liikkeellä indikoiden mineralisoitumaa alueen kallioperässä.

Saadut tulokset myös osoittavat, että samantyyppinen kuparin sekundäärinen rikastumisprosessi, mitä on tapahtunut trooppisten rapautumien synnyssä, on toiminut postglasi-aaliaikana lauhkealla ilmastovyöhykkeellä.

PROF. VESA PEURANIEMI
(vesa.peuraniemi@professori.fi)

Kirjoittaja on emeritusprofessori ja Helsingin yliopiston dosentti.

Summary

Weathering of chalcopyrite in till, resulting secondary copper sulfides and significance in till geochemistry

Chalcopyrite is economically the most important copper sulfide in primary copper mineral deposits. Intense chemical weathering of the surficial part of the copper deposits produces several secondary copper sulfides, which are more copper-rich than primary chalcopyrite. This article describes the results of mineralogical study of four till samples from three Proterozoic schist areas in Finland. All the till samples in their fine fraction have high copper contents. The polished thin sections of the heavy sand fraction of the samples were studied by using polarizing microscope in reflected light, scanning electron microscope (SEM) and electron probe microanalyzer (EPMA). Besides glacially dispersed primary chalcopyrite the till samples contain secondary copper sulfides, digenite and covellite. These

secondary sulfides occur as surrounding rim and along fracture planes of chalcopyrite and pyrrhotite. If a till sample contains plenty of secondary formed copper sulfides, copper concentration is higher than in samples that contain only primary chalcopyrite. In ore exploration this does not reduce the significance of these kind of till samples.

The results described here also show that the same secondary enrichment process of copper, which is typical in the weathering of tropical climate has been working also during postglacial times in temperate climate.

Lähdeluettelo

- Arndt, N. T., Fontbote, L., Hedenquist, J. W., Kesler, S. E., Thompson, J. F. H. & Wood, D. G., 2017. Future Global Mineral Resources. *Geochemical Perspectives* 6, 171 s.
- Dill, H. G., 2015. Supergene Alteration of Ore Deposits: From Nature to Humans. *Elements* 11, 311–316. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.5.311>
- Forrester, J. D., 1942. A native copper deposit near Jefferson City, Montana. *Economic Geology* 37, 126–135. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.37.2.126>
- Frings, P. J. & Buss, H. L., 2019. The Central Role of Weathering in the Geosciences. *Elements* 15, 229–234. <https://doi.org/10.2138/gselements.15.4.229>
- Letts, R. E. W. & Fletcher, W. K., 1980. Syngenetic Sulfide Minerals in a Copper-rich Bog. *Mineralium Deposita* 15, 61–67. <https://doi.org/10.1007/BF00202845>
- Lovering, T. S., 1927. Organic precipitation of metallic copper. U. S. Geological Survey Bulletin 795-C, 45–52.
- Nurmi, A., 1975. Geochemical exploration in a glacial ice-divide region: Riikonkoski copper ore deposit, Kittilä, Finnish Lapland. Prospecting in areas of glaciated terrain 1975. The Institution of Mining and Metallurgy, London, 54–59.
- Parry, W. T. & Nackowski, M. P., 1963. Copper, lead and zinc in biotites from Basin and Range quartz monzonites. *Economic Geology* 58, 1126–1144. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.58.7.1126>
- Rankama, K. & Sahama, T. G., 1950. *Geochemistry*. The University of Chicago Press, Chicago, 912 s.
- Reich, M. & Vasconcelos, P. M., 2015. Geological and Economic Significance of Supergene Metal Deposits. *Elements* 11, 305–310. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.5.305>
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. & Webb, J. S., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, New York, 657 s.