### э. м. спиридонов, шапур хамид

## ПИРРОТИН ПОЗДНЕОРДОВИКСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

В пределах раннекаледонской Селеты-Степнякской складчатой области широко развиты интрузивы гранитоидов сининверсионного позднеордовикского крыккудукского тоналит-гранодиоритового комплекса, с которыми связаны разнообразные контактово-метаморфические и послемагматические гидротермально-метасоматические образования. Многие из них содержат пирротин. Пирротин месторождений Северного Казахстана до настоящего времени детально не изучался.

Как известно [5, 6, 12 и др.], пирротин может являться индикатором условий формирования горных пород и руд. Представилось интересным провести исследования пирротина в единой геологически одновозрастной серии, включающей в порядке формирования на фоне понижающейся температуры контактовые роговики; скарны; листвениты и сопутствующие кварцеворудные жилы; кварц-карбонатные жилы (табл. 1). Результаты этого исследования составляют содержание статьи.

		Таблица 1		
Последовательность	формирования	послемагматических	образований	крыккудукского
тонали	г-гранодиоритов	вого комплекса Севе	рного Казахса	гана

Метасоматические, в том числе рудные образования	Приблизительная оценка T° C формиро- вания	Наличие пирротина	Изученные месторождения с пирротином
Силикатные и известково-силикат- ные роговики	600—750	. ±	Ичкеульмес Аксу Ирмовский
Скарны, в том числе железорудные	450550	±	Кузган
Гидросиликатные скарны	400-500	_	
Пропилиты и кварц-эпидотовые жилы	350 - 450	-	_
Листвениты, березиты	300400	±	Жана-Тюбе
Карбонат-кварцевые жилы с рудной минерализацией	200—350	±	Жана-Тюбе Джеламбет Аксу Новоднепровка
Хлорит-кварц-карбонатные жилы с сурьмяной минерализацией	< 285	±	Бестюбе
Цеолитизированные породы и кар- бонат-цеолитовые жилы	150—250	-	

Примечание. Температура формирования определена по данным гомогенизации газово-жидких включений в кварце, эпидоте, гранате, а для роговиков — по составу сосуществующих минералов.

Методика исследований. Пирротин изучался микроскопически с использованием метода магнитной коллоидальной суспензии [1]. Суспензия была изготовлена по методу Ветошкина и др. [2]. Характерные участки, покрытые суспензией, фотографировались. Количественные соотношения моноклинного и гексагонального пирротина в их срастаниях определялись путем вырезания контуров той или другой фазы на фото-

11 Новые данные о минералах

графиях размером  $24 \times 30$  см и их взвешивания. Точность определения  $\pm 5-10\%$  (отн.). Химический состав пирротина определен с помощью электронного микрозонда JXA-50A, эталон — синтетический FeS, методика расчета стандартная, аналитик Г. П. Кудрявцева (кафедра минералогии, геологический факультет МГУ), точность определения  $\pm 2\%$  (отн.). Часть анализов выполнена с помощью микрозонда JXA-5, 25 кВ, эталоны — химически анализированные FeS<sub>2</sub> и CuFeS<sub>2</sub>, аналитик Э. М. Спиридонов. Некоторые анализы продублированы и при этом получено весьма удовлетьорительное совпадение результатов:

	Сел-1	2-75	Ж-5в	-70
Прибор	JXA—50A	JXA-5	JXA50A	JXA-5
Fe S	60,57 40,57	60,10 40,26	$\begin{array}{c} 60,18\\ 40,16\end{array}$	59,84 40,31
Сумма	101,14	100,36	100,34	100,15

Выделялись монофракции пирротина для спектрального и рентгенометрического анализа. Съемка рентгенограмм проведена на дифрактометре УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком, Си — антикатод, внутренний эталон особо чистый NaCl, a=5,640 Å. Индицирование рентгенограмм гексагонального пирротина и троилита проведено по аналогии с данными атласа Пикока [7], моноклинного пирротина — по аналогии с данными Р. С. Эрда, Г. Т. Эванса, Д. Г. Ричи [9]. Количественные соотношения разных фаз пирротина определены по дифрактограммам по аналогии с данными Р. Г. Арнольда [6]. Состав гексагонального пирротина определялся также по величине  $d_{102}$  [5, 10, 11]. Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом наименьших квадратов по величинам межплоскостных расстояний отражений, помеченных звездочкой в соответствующих таблицах, с условием  $\frac{1}{d^2} - \frac{1}{d^2_{расч}} \ll 0,003$ . Параметры

ячейки для моноклинного пирротина рассчитаны в псевдогексагональной установке.

Содержания Ni и Co в пирротине определены количественным спектральным анализом (Л. Л. Ривкина, МГУ). Приближенный количественный спектральный анализ выполнен в ЦХЛ ЦКТГУ (г. Караганда). С целью изучения деталей внутреннего строения для части образцов проведена съемка методом одноступенчатых самооттененных угольных реплик (угол оттенения 30°) на просвечивающем электронном микроскопе ЭВМ-100Л при инструментальном увеличении 10 000—20 000.

#### Пирротин контактовых роговиков

Пирротин широко развит в экзоконтактовых роговиках интрузивов крыккудукского комплекса: Селетинского (участок Ичкеульмес), Южно-Аксуйского (участок Аксу), Куртукульского (участок Ирмовский) и других. Ниже дается описание условия нахождения и результаты исследования пирротинов из вышеуказанных участков.

Ичкеульмес. Участок Ичкеульмес расположен в юго-западном контакте Селетинского интрузива адамеллитов и гранодиоритов. Контактовому метаморфизму подверглись осадочные породы верхов ишкеольмесской свиты раннего кембрия, представленные линзовидно переслаивающимися кварцевыми и граувакковыми песчаниками, алевролитами, фтанитами, кремнисто-карбонатными породами, туффитами с линзами известняков, углистых известняков, доломитов, глинисто-углистых пород, сидеритов. Осадочные породы обогащены серой (до 1 вес. %), углистым веществом; менее — фосфором и ванадием; бедны железом (за исключением сидеритов и туффитов базальтового состава).

Песчаники и алевролиты превращены в биотит-плагиоклаз-кварцевые роговики. Разновидности их, содержащие в цементе карбонат, превращены в роговики с гранатом андрадит-гроссулярового состава: по данным химических анализов — гроссуляр 67,3% (64,3—70,4), андрадит 25,3% (23,3—27,2); спессартин 0,2% (сл — 0,3); альмандин 1,2% (0,6— 1,9), пироп 6,0 (5,7—6,3). Рудные минералы в роговиках представлены магнетитом и пирротином. Пирротина особенно много (до 2—3%) в гранатсодержащих роговиках, где зерна пирротина размером от сотых долей миллиметра до 2 мм выполняют промежутки между другими минералами.

Кремнисто-карбонатные породы с линзами углеродистых известняков и доломитов превращены в известково-силикатные роговики и силикатные мраморы, состоящие в основном из кальцита, волластонита, граната и диопсида. Вдоль границ линз мраморов среди известково-силикатных и силикатных роговиков развиты каймы волластонитовых или гранат-волластонитовых роговиков. Гранат в этих породах, по данным химических анализов, имеет существенно гроссуляровый состав; гроссуляр 79,4% (78,4—80,7); андрадит 14,2% (11,0—16,2); спессартин 0,3% (сл. — 0,8); альмандин 1,8% (сл. — 5,4); пироп 4,3% (2,1—5,4). Главным рудным минералом известково-силикатных роговиков является относительно крупнозернистый (8—10 мм) пирротин. Количество его обычно около 0,5%. Особо много пирротина (до 5—10%) в каймах волластонитовых роговиков. Пирротин обычно выполняет промежутки между таблицами волластонита.

Изучение пирротина проводилось в образцах из участков роговиков, где отсутствуют наложенные гидротермальные процессы и дайки.

В других участках контактов Ичкеульмес на роговики наложены скарново-рудные процессы. Скарны сложены в основном гранатом. Ранние гранаты, по данным химических анализов, имеют гроссуляр-андрадитовый состав: гроссуляр 39,0% (11,4—61,8); андрадит 51,1% (30,9— 70); спессартин 1,8% (0,3—2,5); альмандин 5,8% (3,1—16,1); пироп 1,3% (сл. — 3,9). Поздние гранаты имеют существенно андрадитовый состав: гроссуляр 4,5% (0,3—11,4); андрадит 93,6% (84—96,2); спессартин 0,6% (0,5—0,8); альмандин 0,8% (сл. — 2,7); пироп 0,5% (сл. — 1,5). С поздними гранатами ассоциируют халькопирит, мушкетовит, магнетит, гематит, пирит и другие рудные минералы. Пирротин в скарнах отсутствует.

Пирротин силикатных роговиков Ичкеульмеса, не подвергавшийся воздействию позднейших гидротермальных растворов, представлен преимущественно моноклинной фазой. Количество гексагональной фазы составляет, по данным магнитной порошкографии, около 10 об. %, а по данным рентгеновской дифрактометрии 0—15%. Выделения пирротина представляют агрегат пластинчатых зерен моноклинной фазы, в которых согласно «залегают» пластинчатые домены гексагональной фазы размером в среднем  $0,2 \times 0,01$  мм. Обычно домены гексагональной фазы распределены в зернах моноклинной фазы равномерно. Размер доменов последней в определенной степени увеличивается с увеличением размера зерен матрицы. Химический состав моноклинного пирротина: Fe 59,84 вес.%, S 40,72%, сумма 100,52%; Fe 60,35%, S 40,11%, сумма 100,46%; Fe 60,15%, S 40,22%, сумма 100,37%, что отвечает формулам Fe<sub>0,8447</sub> S (45,8 ат.% Fe); Fe<sub>0,8653</sub> S (46,3 ат.% Fe); Fe<sub>0,8586</sub> S (46,2 ат.% Fe). Средний его состав 46,1 ат.% Fe. Состав гексагонального пирротина определений.

Рентгенограмма пирротина Сел-17-65 приведена в табл. 2. Особенностью моноклинного пирротина роговиков является пониженная ин-

Вмещаю- щие обра- зования	Силин	атные ро	оговики	Листвениты			Ква жила	рцевая ру в туфах ;	идная цацитов	Кварцевая рудная жила в габброидах			
Участок, образец	и	<b>Ічкеульм</b> Сел-17-7	ec, 5	>	Кана-Тю Ж-4а-68	őe,	Жана-Тюбе, Ж-11/24-70			Джеламбет, Д-1042/2			
hkl	I	$d_{\alpha} \lambda_{\mu_{3M}}$	da <sup>A</sup> pac	I	$d_{\alpha}^{A}_{BMM}$	$d_{\alpha}^{\lambda}$ pac	I	$d_{\mathbf{u}} \mathbf{A}_{\mathbf{H3M}}$	d <sub>α</sub> Å <sub>pac</sub>	1	d <sub>α</sub> Å <sub>изм</sub>	<i>d</i> αÅ <sub>pac</sub>	
001.  100*	10 20 45	$5,74 \\ 5,29 \\ 2,98$	5,70 2,974	15 15 70	5,72 5,28 2,97	5,70 2,976	20 20 60	$5,76 \\ 5,28 \\ 2,96$	5,70 2,976	20 10 80	$5,74 \\ 5,26 \\ 2,96$	5,70 2,978	
002		X	2,850	30	2,83	2,848		X	2,850		X	2,847	
+ 101* +	5 50 10	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	2,637	5 70 40	2,702,632,25	2,638	10 90 10	2,702,632,26	2,638	10 90 20	$ \begin{array}{ }2,69\\2,63\\2,25\end{array} $	2,639	
+ + 102*	20 100	2,16 2,060	2,058	10 10 100	2,20 2,15 2,055	2,058	5 5 100	2,20 2,15 2,056	2,058	10 10 100	2,20 2,15 2,059	2,058	
++++++	5 15 5	2,011 1,946 1,910		4 4	2,013		5	2,012		5 5 4	2,009 1,943 1,912		
110* 103* 200*	60 20 5	1,716 1,606 1,487	1,717 1,602 1,487	70 10 5	1,719 1,603 1,489	1,718 1,601 1,488	70 20 10	1,716 1,604 1,488	1,718 1,601 1,488	80 10 4	1,718 1,604 1,489	1,719 1,601 1,489	
112* 201* 004*	5 20 20	1,472 1,438 1,422	$\begin{array}{c}1,471\\1,439\\1,425\end{array}$	5 20 50	1,467 1,438 1,423	1,471 1,439 1,424	6 20 60	1,471 1,438 1,423	1,472 1,440 1,425	4 20 60	1,469 1,441 1,421	1,472 1,441 1,424	
202* 104* +	30 15 5	1,318 1,286 1,230	1,318 1,285	30 4 4	1,318 1,284 1,233	1,319	) 30 4 20 5	1,319 1,283 1,229	1,319 1,285	40 4 4	1,319 1,285 1,227	1,319	
203* 114*	7 9	1,171	1,171	5 10	1,174	1,171	58	1,172 1,099	1,172	8	1,173	1,172	
<i>a</i> , Å		3,434	5		3,43	7	1	3,436	5	1	3,43	9	
<i>c</i> , Å		5,701			5,69	7	1	5,700	5		5,69	5	

### Таблица 2 Рентгенограммы и параметры элементарной ячейки моноклинного пирротина месторождений Северного Казахстана

Примечание. + - сверхструктурные отражения, X - перекрыто отражением 200 NaCl.

тенсивность отражений 100, 101, 110. Рассчитанные нараметры псевдогексанальной ячейки: а=3,434₅ Å; с=5,701 Å.

Пирротин известково-силикатных роговиков, по данным магнитной порошкографии, состоит примерно из равных частей моноклинной и гексагональной фаз. Значительная часть зерен имеет зональное строение: центральная часть сложена моноклинной фазой, внешняя — гексагональной фазой. Внешняя форма зерна и форма выделения моноклинной фазы подобны (рис. 1). Кроме того, наблюдаются более мелкие зерна пирротина, сложенные только гексагональной фазой. Эти соотношения указывают на то, что центральные части зональных зерен сложе-



Рис. 1. Сросток нескольких зерен пирротина в известково-силикатных роговиках Ичкеульмеса, Сел-16б-65. Полированный шлиф, покрытый магнитной суспензией, увел. 40

Центральная часть каждого зерна сложена моноклинным пирротином (темно-серый), внешняя — гексагональным пирротином (светло-серый)

ны пирротином первого зарождения, краевые их части — пирротином второго зарождения. Выделения моноклинной фазы состоят из пластинчатых доменов толщиной 0,05—0,1 мм. Химический состав пирротинов (обр. Сел-12-75): моноклинной фазы Fe 60,10 вес. %, S 40,26 %, сумма 100,36 %, что отвечает формуле Fe<sub>0,8571</sub> S (46,2 ат.% Fe); гексагональной фазы Fe 61,35 %, S 38,84 %, сумма 100,19 %, что отвечает формуле Fc<sub>0,9069</sub> S (47,6 ат.% Fe).

Аксу. Участок Аксу расположен в южном экзоконтакте Южно-Аксуйского интрузива кварцевых лейкогаббро-норитов, кварцевых диоритов и плагиогранитов. Контактовому метаморфизму подвергались карбонатно-терригенные породы средней толщи аксуйской серии среднего позднего кембрия. Они представлены линзовидно-слоистыми известняками, кремнистыми известняками, глинисто-кремнистыми известняками, туфогенными алевролитами. Осадочные породы содержат заметное количество серы (до 0,5%). Они превращены в роговики амфибол - роговиковой фации. Пирротин относительно широко развит в линзах мраморов и известково-силикатных роговиков, состоящих в основном из диопсида, гроссуляра, кальцита; менее широко — во вмещающих их силикатных роговиках. Чаще пирротин выполняет жилочки мощностью 0,5-2 мм, расположенные поперск удлинения линз известково-силикатных роговиков и не выходящих за их пределы. Иногда вместе с пирротином в этих жилках присутствует кальцит. В этих случаях пирротин в них представлен гексагональными пластинчатыми кристаллами до 6×6×2 мм.

В основном пирротин представлен моноклинной фазой (около 90%). Удлиненные его зерна сложены уплощенными линзами (шириной до 1 мм) моноклинной фазы, небольшие промежутки между которыми выполнены гексагональной фазой.

Химический состав моноклинного пирротина (обр. А-96-75): Fe 60,62 вес. %, S 41,40 %, сумма 101,02 %, Fe 60,21 %, S 41,11 %, сумма

101,32%; Fe 60,08%; S 39,89%, сумма 99,97%; Fe 60,06%, S 39,79%, сумма 100,85%, что отвечает формулам Fe<sub>0,8407</sub> S (45,7 ат.% Fe); Fe<sub>0,8409</sub> S (45,7%); Fe<sub>0,8647</sub> S (46,4%); Fe<sub>0,8610</sub> S (46,8 ат.% Fe). Средний состав минерала характеризуется 46,2 ат.% Fe. Гексагональная фаза не анализировалась из-за весьма малого размера выделений.

Ирмовский. Участок Ирмовский расположен в северо-западном экзоконтакте Куртукульского интрузива кварцевых диоритов и гранодиоритов. Контактовому метаморфизму подверглись граувакковые породы раннего — среднего ордовика и туфы базальтового состава среднего ордовика. Биотитовые роговики, развивающиеся по осадочным породам, содержат тончайшую вкрапленность магнетита, ильменита и пирротина, главным образом моноклинного. Ороговикованные туфы базальтового состава содержат мелкую вкрапленность 0,1—1 мм и прожилковидные скопления пирротина. Отдельные зерна его представляют гексагональную фазу. Однако большая часть выделений представляет срастания зерен гексагональной фазы с включениями мелких линз и пластинок толщиной 0,01—0,05 мм моноклинной фазы.

Химический состав гексагонального пирротина (обр. С-За-75): Fe 62,68 вес.%, S 37,33% сумма 100,01%; Fe 63,14%, S 38,00%, сумма 101,14%; Fe 63,05%, S 36,79%, сумма 99,84%; Fe 63,44%, S 38,42%, сумма 101,86, что отвечает формулам Fe<sub>0,9640</sub> S (49,1 ат.% Fe); Fe<sub>0,9539</sub> S (48,8 ат.% Fe); Fe<sub>0,9840</sub> S (49,6 ат.% Fe); Fe<sub>0,9480</sub> S (48,7 ат.% Fe); средний состав отвечает 49,05 ат.% Fe. Химический состав моноклинного пирротина Fe 61,28%, S 39,86%, сумма 101,14%; Fe 60,49%, S 39,73%, сумма 100,22%; Fe 60,36%, S 39,70%, сумма 100,06%, что отвечает формулам Fe<sub>0,8827</sub> S (46,9 ат.% Fe); Fe<sub>0,8741</sub> S (46,6 ат.% Fe); Fe<sub>0,8730</sub> S (46,6 ат.% Fe), средний состав 46,7 ат.% Fe.

Кроме того, микроанализом установлено наличие троилита, выделения которого визуально не отличимы от гексагонального пирротина: Fe 64,03 вес.%, S 35,99%, сумма 100,02%, то отвечает формуле Fe<sub>1,022</sub> S (50,5 ат.% Fe).

#### Пирротин скарнов

Пирротин по нашим наблюдениям является характерным позднескарновым минералом железорудных месторождений Северного Казахстана — Атансор, Кузган и др. Детально изучался пирротин только из месторождения Кузган.

Кузган. Экзоконтактовые скарны Кузгана являются послемагматическими образованиями интрузива кварцевых диоритов-тоналитов. Скарны имеют гранат-пироксеновый или существенно пироксеновый состав. Пироксен представлен, по данным химических анализов, главным образом ферросалитом Са<sub>50,9</sub> Mg<sub>11,2</sub> Fe<sub>37,9</sub>. Основная масса магнетитовых руд возникла при замещении пироксеновых скарнов. С магнетитовыми рудами иногда ассоциируют гнезда длиннопризматического геденбергита Са<sub>50,2</sub> Mg<sub>9,1</sub> Fe<sub>40,7</sub>, промежутки между зернами которого выполнены пирротином, кальцитом и халькопиритом. Кроме того, пирротин местами цементирует зерна магнетита в мелкозернистых массивных железных рудах. Изучался пирротин из гнезд геденбергита.

Размер выделений пирротина в геденбергитовых скарнах достигает 10 мм. Они сложены агрегатами различно ориентированных пластинчатых зерен. Количественно резко преобладает гексагональная фаза 85— 90%. Моноклинная фаза представлена равномерно распределенными пластинчатыми выделениями размером  $0.2 \times 0.01$  мм (чаще), изредка до  $0.7 \times 0.08$  мм. Более кгупные пластины моноклинной фазы состоят из микродоменов, ориентированных почти поперек удлинения пластины, что хорошо видно на фотографии, сделанной с помощью электронного микроскопа (рис. 2). Средняя толщина микродоменов моноклинной фа-



Рис. 2. Пластинчатое выделение моноклинного пирротина (светло-серое, расположенное наискось) среди матрицы гексагонального в скарнах Кузгана, Куз-1а-70. Пластина моноклинного пирротина состоит из микродоменов, ориентированных почти поперек ее удлинения. Снято на электронном микроскопе (угольная реплика), увел. 13 000

зы 500—1000 Å. Наблюдения под электронным микроскопом показали, что в отдельных участках в массе пирротина присутствуют мелкие 0,001 мм метакристаллы пирита.

Химический состав гексагонального пирротина (обр. Куз-1а-70): Fe 61,48 вес. %, S 38,17%, сумма 99,65%; Fe 61,06%, S 38,15%, сумма 99,21%; Fe 61,01%, S 38,42%, сумма 99,43%, что отвечает формулам Fe<sub>0.9248</sub> S (48,0 ат.% Fe); Fe<sub>0.9190</sub> S (47,9 ат.% Fe); Fe<sub>0.9117</sub> S (47,7 ат.% Fe); средний состав коноклинного пирротина отвечает 47,85 ат. % Fe. Химический состав моноклинного пирротина: Fe 58,95%, S 39,36%, сумма 98,31%; Fe 59,42%, S 39,46%, сумма 98,88%, что отвечает формулам Fe<sub>0.8600</sub> S (46,2 ат.% Fe); Fe<sub>0.8646</sub> S (46,4 ат.%). Средний состав моноклинного пирротина отвечает 46,3 ат.% Fe.

Рентгенограмма пирротина Кузгана приведена в табл. 3. По рентгенометрическим данным, количество моноклинной фазы менее 15%; состав гексагональной фазы ( $d_{102}=2,068$  Å) — 47,55 ат.% Fe. Параметры элементарной ячейки гексагонального пирротина a=3,451 Å, c==5,747 Å.

## Пирротин лиственитов и связанных с ними кварцеворудных жил

Пирротин широко развит в околорудных метасоматитах месторождения Жана-Тюбе, квариевых рудных жилах Жана-Тюбе, Джеламбета, наблюдается в некоторых рудных жилах Аксу и Новоднепровки. Листвениты Жана-Тюбе. Вдоль трещинных зон, выполненных кварцевыми рудными жилами, вмещающие вулканиты подверглись березитизации лиственитизации. Среди вмещающих вулканитов преобладают туфы базальтов весьма основного состава (43,0—47,0% SiO<sub>2</sub>), богатые железом и кальцием. Менее распространены вулканиты андезитового, дацитового и липарито-дацитового состава. Соответственно наиболее распро-

### Таблица З

Вмещаю- щие обра- зования	Гед	ценбергитовы	ий скарн	Ква сре	рцевая рудн ди туфов ба	ая жила зальтов	Кварцевая рудная жила среди известково-силикатных роговиков			
Участок, образец	1	Кузган, Куз-	1a-7o	ж	ана-Тюбе, Ж	ζ-44a-68		Аксу, А-16-75		
nkl	Ι	du <sup>A</sup> H3M	duApac	1	dαÅ <sub>изм</sub>	<i>d</i> αÅ <sub>pac</sub>	Ι	daÅ <sub>иэм</sub>	daA <sub>pac</sub>	
001	5	5,82	5,75	5	5,80	5,75	5	5,82	5,76	
100*	5 40	3,42 2,99	2,989	5 50	3,43 3,00	2,992	$\frac{4}{50}$	$3,46 \\ 3,00$	2,986	
002		X	2,874	10	2,88	2,873	ĺ	X	2,878	
101*	60	-2,65	2,652	70	2,64	2,654	30	2,64	2,650	
102*	100	2,068	2,071	100	2,067	2,073	100	2,069	2,072	
110*	50	1,723	1,726	60	1,726	1,728	50	1,720	1,724	
103*	20	1,616	1,613	10	1,615	1,614	20	1,615	1,614	
200*	4	1,493	1,494	10	1,496	1,496	5	1,493	1,493	
201*	10	1,451	1,447	5	1,448	1,448	10	1,448	1,445	
004*	20	1,436	1,437	10	1,436	1,437	20	1,436	1,439	
202*	40	1.324	1,326	40	1,328	1.327	40	1,324	1,325	
104*	5	1,295	1,295	10	1,296	1,295	10	1,298	1,296	
a, A		3,451			3,456			3,44	8	
c, Å		5,747			5,746	5,746 5,755			5	

## Рентгенограммы и параметры элементарной ячейки гексагонального пирротина месторождений Северного Казахстана

Примечание. Х - перекрыто отражением 200 NaCl.

странены апобазальтовые листвениты, которые, как правило, богаты пирротином. Небольшим распространением пользуются аподацитовые и аполипаритовые березиты, содержащие из сульфидов лишь пирит.

Листвениты сложены агрегатами бурого и зеленого хлорита-рипидолита, железистого кальцита, железистого биотита (f=60-65), кварца, гидроксилмусковита, ильменита, пирротина, халькопирита, рутила, магнетита, пирита. Мощность ореолов лиственитизации обычно составляет 1—1,5 м от рудных жил. От внешних частей ореола к внутренним увеличивается количество бурого рипидолита, биотита, мусковита, пирротина; растет содержание  $Al_{IV}$  в хлорите от 1,3 до 1,6 форм. ед.; растет железистость хлорита от 0,35 до 0,47. В призальбандовых участках лиственитов появляются в значительном количестве сульфиды в виде гнезд, прожилков и т. п. выделений. В этих участках хлориты обесцвечены, железистость их резко понижена (до 0,22), большая часть ильменита замещена рутилом, магнетит отсутствует.

Размер зерен пирротина в лиственитах варьирует от 0,1 до 5 мм, чаще 1—2 мм. Пирротин в основном представлен моноклинной фазой. Количество гексагональной фазы постепенно увеличивается по направлению к рудным жилам от 17% до 35% объема пирротина. Обычно зерна пирротина представляют пакеты тонко переслаивающихся пластинок и уплощенных линз моноклинной и гексагональной фаз толщиной около 0,02 мм. На разрезах почти параллельных пинакоиду весьма характерно наличие «кукурузных» доменов. Химический состав пирротина лиственитов приведен в табл. 4. Состав моноклинного пирротина колеблется в относительно широких пределах — от 46,2 до 46,9 ат.% Fe, в среднем отвечая 46,5 ат.% Fe, т. е. между Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Состав гексагонального пирротина колеблется от 47,6 до 48,0 ат.%, в среднем 47,8 ат.% Fe, т. е. отвечает Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub>. Пирротин лиственитов содержит в среднем 150 г/т Ni и 780 г/т Co.

По рентгенометрическим данным, содержание гексагональной фазы около 25%. Рентгенограмма преобладающей моноклинной фазы приведена в табл. 2. По соотношению интенсивностей большинства отражений моноклинный пирротин лиственитов близок к моноклинному пирротину кварцевых рудных жил. Параметры псевдогексагональной элементарной ячейки a = 3,437 Å, c = 5,697 Å.

		Bec.%	Формула пирро-		
Образец	Fe S Сумма		Сумма	тина в расчете на 1 атом S	Ат.% Fe
		Моноклинный	пирротин		
Ж-5в-70	60,18	40,16	100,33	Fe <sub>0.8604</sub> S	46, 2
	61,14	39,95	101,09	Fe <sub>0,8787</sub> S	46,8
ж-5б-70	59,63	39,65	99,28	Fe <sub>0.8635</sub> S	46,3
	60,36	39,41	99,77	Fe <sub>0,8794</sub> S	46,8
	59,80	39,92	99,72	Fe <sub>0.8601</sub> S	46,2
	60,57	39,99	100,56	Fe <sub>0.8696</sub> S	46,5
Ж-4а-70	60,95	40,22	101,17	Fe, son S	46.5
	60,59	40,24	100,93	Fe Bass	46.4
	60,47	40,49	100,96	Fe <sub>0.8575</sub> S	46, 2
Ж-83/60	60.87	39 55	100 42	FeS	46.9
	61,17	39 91	101.07	Fe see S	46.8
	60,64	40,10	100,74	Fe <sub>0,8682</sub> S	46,5
		Гексагональны	й пирротин		
Ж-5в-70	60,68	37,80	98,48	Fe <sub>0.9217</sub> S	48,0
Ж-4а-70	60,82	38,45	99,27	Fe <sub>0,9082</sub> S	47,6

Таблица 4 Химический состав пирротина лиственитов Жана-Тюбе

Рудные жилы Жана-Тюбе. Рудные жилы сложены средне- и среднекрупнозернистыми агрегатами кварца и кальцита с отдельными гнездами и вкрапленностью сульфидов, хлорита, теллуридов, местами с оторочками гидроксилмусковита по зальбандам. Рудные жилы имеют различный состав среди различных вмещающих пород [4].

Рудные жилы, залегающие среди пород базальтового состава и (или) обогащенные обломками лиственитов, содержат значительное количество карбоната, хлорита-рипидолита, гидроксилмусковита, пирротина, халькопирита. Местами железистый кальцит превалирует над кварцем. Из рудных минералов в одних жилах (или участках жил) пирит, халькопирит и пирротин содержатся примерно в одинаковых количествах, в других — резко преобладает халькопирит, в третьих — пирротин. Другие рудные минералы — сфалерит, фробергит, арсенопирит, петцит, креннерит и другие теллуриды. Руды в жилах этого типа содержат значительное количество железа (до 14%) и пониженное кремнезема, они относительно обогащены никелем и кобальтом.

Рудные жилы или их участки, залегающие среди существенно кремнекислых пород, сложены преимущественно кварцем. Из рудных минералов в них резко преобладает пирит. Другие рудные минералы —



Рис. 3. Пирротин рудных жил Жана-Тюбе, Ж-44а-68. Микродомены гексагонального пирротина расположены в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Снято на электронном микроскопе (угольная реплика), увел. 11 000



Рис. 4. Сросток зерен пирротина из рудных жил Жана-Тюбе, Ж-44-68. Полированный шлиф, покрытый магнитной суспензией, увел. 40

Ламелли моноклинного пирротина (темно-серое), относительно равномерно распределены в матрице гексагонального

халькопирит, пирротин, сфалерит, сильванит, алтаит, арсенопирит, гессит и другие теллуриды. Характерной особенностью всех рудных тел Жана-Тюбе является полное отсутствие в них галенита и повсеместное наличие алтаита. Пирротин в рудных жилах среди базальтоидов является одним из главных или главным рудным минералом. Количество его здесь достигает 5—10% объема рудных жил. Размер его выделений колеблется от долей миллиметра до 30 см в поперечнике, чаще составляя первые сантиметры. Как правило, гнезда пирротина тяготеют к выделениям карбоната и хлорита. В карбонате часто наблюдаются идиоморфные кристаллы пирротина. Характерен тесный парагенез пирротина и халькопирита.

Пирротин в основном представлен гексагональной фазой с характерным микродоменным строением, которое наблюдается лишь под электронным микроскопом (рис. 3). Микродомены размером 7000×2000 Å расположены в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Моноклинная фаза слагает длинные пластинки толщиной около 0,01 мм, относительно равномерно распределенные в объеме гексагональной фазы (рис. 4). Количество моноклинной фазы в среднем около 27% объема пирротина. Химический состав пирротина приведен в табл. 5. Состав гексагонального пирротина варьирует в весьма широких пределах -- от 47,7 ат. % Fe ( $\approx$  Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>) почти до троилита — 49,5 ат. %. Средний состав гексагонального пирротина отвечает 48,4 ат. % Fe. По ренгенометрическим данным, выделения гексагонального пирротина содержат заметное количество троилита. Состав троилита определить не удалось из-завесьма малого размера его выделений. Состав моноклинного пирротина устойчив — 46,3 — 46,5 ат. % Fe (средний между Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>). Среднее содержание в пирротине никеля 130 г/т, кобальта 710 г/т.

		Bec.%	Формула в расчете		
Образец	Fe	S	Сумма	на 1 атом S	Ат.% Fe
		А. Гексагоналы	ый пирротин		
<b>⊼-3</b> 8a-68	61,90 63,09	38,83 38,15	100,74 101,24	Fe <sub>0, 9157</sub> S Fe <sub>0, 9495</sub> S	47,8 48,7
<b>Ж-7/2</b> -68	63,29 61,07 63,42	37,16 38,45 37,88	100,45 99,51 101,30	Fe <sub>0,9778</sub> S Fe <sub>0,9119</sub> S Fe <sub>0,9813</sub> S	49,4 47,7 49,0
<b>Ж-76/34</b>	62,73 61,54 62,99 62,79	38,37 37,29 37,40 36,85	101, 10 98, 80 100, 39 99, 64	Fe <sub>0,9386</sub> S Fe <sub>0,9471</sub> S Fe <sub>0,9670</sub> S Fe <sub>0,9670</sub> S	48,4 48,6 49,2 49,5
Ж-31а-68	61,15 61,15	38,48 38,36	99,63 99,51	Fe <sub>0,9124</sub> S Fe <sub>0,9152</sub> S	47,7 47,8
		Б. Гексагональн	ый пирротин		
Ж-11/24	60,18 60,29	$38,19 \\ 38,08$	98,37 98,36	Fe <sub>0,9047</sub> S Fe <sub>0,9090</sub> S	47,5 47,6
		А. Моноклинны	ий пирротин		
Ж-7/4-68	60,43 59,89	39,98 39,87	$\begin{array}{c} 100,41\\ 99,76 \end{array}$	Fe <sub>0,8678</sub> S Fe <sub>0,8624</sub> S	46,5 46,5
		Б. Моноклиннь	ий пирротин		
Ж-11/24	60,61 59,80 59,46 60,24	39,41 40,84 40,36 40,26	100,02 100,64 99,82 100,50	Fe <sub>0,8830</sub> S Fe <sub>0,8407</sub> S Fe <sub>0,8458</sub> S Fe <sub>0,8591</sub> S	46,9 45,7 45,8 46,2

Таблица 5

## Химический состав пирротина рудных жил Жана-Тюбе, залегающих среди базальтоидов (А) и дацитоидов (Б)

По рентгенометрическим данным, среднее содержание гексагональной фазы около 70%. Рентгенограмма гексагонального пирротина приведена в табл. 3. Параметры его элементарной ячейки a=3,456 Å; c==5,746 Å; Рентгенограмма тонких сростков гексагонального пирротина и троилита приведена в табл. 6. По рентгенометрическим данным, состав гексагонального пирротина из сростков с троилитом заметно более железистый. Параметры его элементарной ячейки a=3,451 Å; c=5,758 Å. Для троилита Жана-Тюбе величина параметров элементарной ячейки a==5,965 Å;  $c=11,75_2$  Å.

#### Таблица 6

	троили- та	dαÅ	<i>hkl</i> пирротина	<i>hkl</i> троилита	I	I троили- та	dαA	<i>hkl</i> пирротина	hkl троилита
10		5,81	001		4		1,495	200*	
10	20	5,40		100*	10	20	1,468		008*
5	10	4,77		101*	10		1,450	201*	
4		3.47	-+		5	10	1.445		222*
30		3,00	100*		7		1,439	004*	
30	60	2,98		110*	4	8	1,419		131*
10		2,87	002*		10	20	1,335		224*
40	80	2,66		112*	40		1,323	202*	
55		2,65	101*		15	30	1,318		118*
50	100	2,09		114*	10		1,297	104*	
100		2,070	102*		10	20	1,284		401*
10	20	1,923		121*	3	6	1,270		127*
10	20	1,740		123*	5	10	1,224		403*
50		1,722	110*		4	8	1,190		226*
20	40	1,716		300*	10		1,180	203*	
10	20	1,631		116*	5	10	1,178		231*
15		1,618	103*		10	20	1,136		233*
4	8	1,595		107*	15	30	1,119		308*

Рентгенограмма тонких сростков гексагонального пирротина и троилита из кварцевой рудной жилы среди туфов базальтов Жана-Тюбе, Ж-44-68

Пирротин в рудных жилах среди дацитоидов присутствует в резко подчиненных количествах, обрастая вместе с халькопиритом зерна пирита или слагая в них секущие прожилки. Размер его выделений не превышает трех миллиметров. Пирротин в основном представлен моноклинной фазой — около 83% объема. Гексагональная фаза слагает относительно равномерно распределенные мелкие линзы и пластинки толщиной 0,02—0,2 мм в зернах моноклинной фазы. Химический состав гексагонального пирротина устойчив 47,5—47,6 ат.% Fe (Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>). Химический состав моноклинного пирротина варьирует от 45,7 ат.% Fe (~Fe<sub>5</sub>S<sub>6</sub>) до 46,9 ат.% Fe(среднее между Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>), в среднем отвечает 46,1 ат.% Fe ( $\approx$ Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub>). Среднее содержание в пирротине рудных жил среди дацитоидов никеля 30 г/т, кобальта 460 г/т, т. е. заметно ниже, чем. в пирротине рудных жил среди базальтоидов.

По рентгенометрическим данным, содержание моноклинной фазы составляет около 85%, ее рентгенограмма приведена в табл. 2. Параметры элементарной ячейки  $a=3,436_{5}$  Å;  $c=5,700_{5}$  Å. Рентгенограмма тонких сростков моноклинной и гексагональной фаз пирротина, характерных для рудных тел Жана-Тюбе, приведена в табл. 7. Параметры элементар-

#### Таблица 7

Рентгенограмма	тонких	сростко	в гека	сагонал	теного	И	моноклинного	пирротина
из кварцевой	рудной	жилы с	реди	туфов	дацито	в	Жана-Тюбе, Ж	K-11a-68

1	I <sub>MOH</sub>	daA	hkl <sub>rex</sub>	hkl <sub>MOH</sub>	I	I <sub>MOH</sub>	dak	hkl <sub>гек</sub>	hkl <sub>MOH</sub>
25		3,00	100*		5		1,916		+
30	50	2,97		100*	25		1,730	110*	
10		2,86	002*		50	85	1,722		110*
15	25	2,83		002*	10		1,632		+
10	15	2,72		+	10		1,615	103*	
40		2,65	101*		10	15	1,607		103*
50	85	2.64		101*	· 10		1,497	200*	
10	15	2,27		+	10	15	1,483		200*
10	15	2,21		+	10		1,450	201*	
10	15	2.17		+	40		$1,437_{5}$	004*	
100		2,070	102*		30		1,419		004*
60	100	2,057		102*	40		1,330	202*	
10	15	2.011		+	20	35	1,325	53	202*
20	30	1,947		+					

моноклинный пирротин: *a*=3,442<sub>5</sub> Å; *c*=5,690 Å.

ной ячейки моноклинной фазы в этих сростках  $a=3,442_5$  Å; c=5,690 Å; гексагональной фазы  $a=3,460_5$  Å; c=5,749 Å.

Во многих участках пирротины Жана-Тюбе под действием наложенных низкотемпературных гидротермальных растворов замещены вторичными пиритом и марказитом. При слабой степени дисульфидизации характерно избирательное развитие псевдоморфоз пирита (или марказита) по ламеллям моноклинной фазы в гексагональной (рис. 5). Чаще наблюдаются мелкие или мельчайшие кристаллы пирита и их агрегаты в пирротине (рис. 6). Исследования на электронном микрозонде показали, что состав пирротина из участков, прилегающих к метакристаллам дисульфидов железа, и из участков, удаленных от них, аналогичен.

Рудные жилы Аксу залегают среди березитизированных или лиственитизированных пород разнообразного состава — от гранитоидов до габброидов и силикатных мраморов. Наиболее широко развиты гранитоиды, среди которых рудные жилы имеют существенно кварцевый состав, содержат пирит, менее — халькопирит, сфалерит, галенит. Лишь рудные жилы, залегающие среди известково-силикатных роговиков, переслаивающихся с мраморизованными известняками и состоящие из кварца со значительным количеством железистого кальцита и железистого хлорита — рипидолита, содержат в заметном количестве пирротин. Пирротин здесь преобладает над пиритом и халькопиритом. Пирротин образовался в значительной степени путем замещения железистого хлорита и кальцита.

Размер выделений пирротина от долей миллиметра до 5 см в поперечнике. Представлен пирротин почти исключительно гексагональной фазой. Количество моноклинной фазы не превышает 10%. Химический состав гексагональной фазы (обр. А-16в-75): Fe 61,59% вес.; S 38,15%, сумма 99,74%; Fe 62,41%, S 38,23%, сумма 100,64%; Fe 62,59%, S 38,03%, сумма 100,62%, что соответствует формулам Fe<sub>0,9269</sub>S (48,1 ат.% Fe), Fe<sub>0,9373</sub>S (48,4 ат.% Fe); Fe<sub>0,9449</sub>S (48,6 ат.% Fe). Средний состав гексагонального пирротина 48,4 ат.% Fe. Рентгенограмма гексагонального пирротина Аксу приведена в табл. 3. Особенностью является низкая интен-



Рис. 5. Псевдоморфоза марказита (белый) по моноклинному пирротину в крупном сростке гексагонального (серый) и моноклинного пирротина из рудных жил Жана-Тюбе, Ж-636-68. Полированный шлиф, покрытый магнитной суспензией, увел. 40

В соседнем зерне (справа) дисульфидизация моноклинного пирротина (темно-серый) не проявлена. Светлое — изометричные зерна пирита



Рис. 6. Скопления микрометакристаллов пирита в пирротине рудных жил Жана-Тюбе, Ж-44а-68. Снято на электронном микроскопе, увел. 13 000

сивность отражения 101. Параметры элементарной ячейки *a*=3,448 Å; *c*=5,755 Å.

Рудные жилы Джеламбета залегают среди березитизированных или лиственитизированных пород весьма разнообразного состава: гранитоидов, габбро-диоритов, габбро-анортозитов, песчаников кварцевого и по-



Рис. 7. Моноклинный пирротин рудных жил Джеламбета, 836-26/Д-67. Домены с характерными зубчатыми очертаниями. Полированный шлиф, покрытый магнитной суспензией, увел. 40



Рис. 8. Метасоматические сфероиды дисульфида железа (структуры типа «птичьего глаза») в пирротине рудных жил Джеламбета, 1196/Д-64. Снято на электронном микроскопе (угольная реплика), увел. 11 000

лимиктового состава и т. д. По данным Г. Н. Назьмовой и Ю. С. Шалаева [3], жилы, залегающие среди широко распространенных кремнекислых пород, сложены главным образом кварцем с небольшим количеством пирита, шеелита и галенита; характерно заметное содержание алтаита. Пирротин в них отсутствует. Жилы, залегающие в габбро-анортозитах, сложены кварцем и кальцитом со значительным количеством пирита, пирротина и халькопирита; характерно наличие креннерита, летцита и теллурида никеля — мелонита.

Пирротин в рудных жилах среди габбро-анортозитов местами является одним из главных рудных минералов. Количество его достигает 5— 8% объема рудных тел. Размер выделений пирротина варьирует от долей миллиметра до 40 см в поперечнике. Как правило, гнезда пирротина расположены в центре рудных тел. Пирротин совместно с халькопиритом оброс и отчасти заместил пирит. Пирротин в основном сложен моноклинной фазой (в среднем около 82% объема). Гексагональная фаза слагает короткие пластинки и линзы толщиной около 0,01—0,02 мм, равномерно распределенные среди моноклинной фазы. Иногда наблюдаются характерные домены моноклинной фазы с зубчатыми очертаниями (рис. 7).

В рудных жилах Джеламбета широко проявлена дисульфидизация моноклинного пирротина. При значительной степени дисульфидизации характерно развитие метасоматических образований пирита (или марказита) овальной формы, концентрически зонального строения — структур типа «птичьего глазка». Размер таких образований колеблется от первых микрон (наблюдения в электронном микроскопе) до нескольких миллиметров (рис. 8).

Химический состав моноклинного пирротина (обр. Д-1042/2): Fe 59,80 вес. %, S 40,33 %, сумма 100,13 %; Fe 60,47 %, S 40,16 %, сумма 100,63 %; Fe 61,15 %, S 39,73 %, сумма 100,88 %; Fe 60,47 %, S 39,70 %, сумма 100,17 %, что отвечает формулам Fe  $_{0,8513}$ S (46,0 ат. % Fe); Fe  $_{0,8645}$  ·S (46,4 ат. % Fe), Fe  $_{0,8837}$ S (46,9 ат. % Fe); Fe  $_{0,8745}$ S (46,7 ат. % Fe). Средний состав моноклинного пирротина Джеламбета 46,5 ат. % Fe). Средний состав моноклинного пирротина В табл. 3. Особенностями являются относительно повышенные интенсивности отражений 100, 110, 202, 114. Параметры псевдогексагональной элементарной ячейки: a = 3,439 Å, c = 5,695 Å.

Рудные жилы Новоднепровки залегают преимущественно среди гранитоидов и других кремнекислых пород. Они сложены в основном кварцем с небольшим количеством пирита, арсенопирита и других минералов. Пирротин в них отсутствует.

Единичные зерна пирротина отмечены среди агрегатов пирита в рудных жилах, залегающих среди лиственитов по зеленым сланцам. Размер выделений пирротина менее 0,1 мм. Зерна пирротина представляют агрегаты мелких доменов моноклинной фазы. Химический состав моноклинного пирротина (обр. НД-20/131,8 м): Fe 60,20% вес., S 40,58%, сумма 100,78%, что соответствует формуле Fe<sub>0,8517</sub> S (46,0 ат.% Fe), т. е. Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub>.

### Пирротин хлорит-кварц-карбонатных жил с сурьмяной минерализацией

Бестюбе. В рудных жилах Бестюбе пирротин отсутствует. В обособленных жилах с низкотемпературной антимонитовой минерализацией с самородной сурьмой он также не установлен. Пирротин развит в заметных количествах в участках наложения послерудного сурьмяной минерализации с самородной сурьмой на полиметаллические рудные жилы. Пирротин совместно с халькостибитом заместил халькопирит, слагая псевдоморфозы по нему или тесные срастания с халькостибитом, а также самостоятельные выделения. Количественно пирротин заметно уступает халькостибиту. Пирротин тесно ассоциирует и с другими реакционными новообразованиями участков совмещения двух типов минерализации — с ауростибитом и фрейбергитом. Пирротин представлен исключительно моноклинной фазой. Химический состав моноклинного пирротина — Fe 59,55 вес.%, Cu 0,16%, S 39,98%, сумма 99,69%, что отвечает формуле (Fe<sub>0,855</sub>Cu<sub>0,002</sub>)<sub>0,857</sub>S (46,1 ат. % Fe), т. е. точно соответствует Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub>. Реакция образования пирротина исходя из наблюдаемых парагенезов минералов имела, вероятно, следующий вид:

 $6CuFeS_2 + 2.5 \uparrow Sb_2S_3 \downarrow + \uparrow Sb \downarrow \rightarrow Fe_6S_7 + 6CuSbS_2.$ 

По экспериментальным данным А. Н. Кларка [8], парагенез пирротина, антимонита, гудмундита и самородной сурьмы, может образоваться лишь при температурах ниже 285° С.

# Определение состава моноклинного пирротина по рентгенометрическим данным

Как известно, по рентгенометрическим данным можно оценивать весьма точно состав гексагонального пирротина [5, 10, 11]. Для моноклинного пирротина подобные оценки не проводились. Нами сделана попытка оценить состав химически анализированных моноклинных пирротинов Северного Казахстана по рентгенометрическим данным (табл. 8). Для этого использована та же кривая Арнольда [6], что и для гексагонального пирротина. Мерой состава моноклинного пирротина принято среднее арифметическое из межплоскостных расстояний отражения 102 и его отщепления (расщепленное отражение 102 гексагонального пирротина). Как видно из табл. 8, получено весьма удовлетворительное совпадение с данными химического анализа моноклинного пирротина. Среднее отклонение оценок состава моноклинного пирротина по рентгенометрическим данным и по данным химического анализа составляет около 0,05 ат.% Fe.

Таблица 8

Оценка химического состава моноклинного пирротина Северного Казахстана по рентгенографическим данным

Вмещающие образо- вания	Участок, образец	Химиче- ский состав клинопир- ротина ат.% Fe	d <sub>102</sub> Å	Оценка состава по d <sub>102</sub> ат.% Fe	d <sub>102</sub> cp.+Å*	Оценка состава по d <sub>102</sub> ср.+Å*
Роговики	Ичкеульмес, Сел-853а	46,10	$2,060_{5}$	46,87	2,0514	46,15
Листвениты	Жана-Тюбе, Ж-4а-70	46,36	$2,057_4$	46,67	2,0534	46,40
Кварцевые рудные	Жана-Тюбе,	46,10	$2,057_{\theta}$	46,72	$2,052_{5}$	<b>46,2</b> 0
MUID	Джеламбет, Д-1042/2	46,50	$2,063_{2}$	47,09	2,055 <sub>0</sub>	46,44

Примечание. \* — среднее из трех-четырех независимых измерений, точность ± 0,0002 Å; + — среднее арифметическое величины d<sub>102</sub> и d<sub>102</sub> (отщепленного отражения) моноклинного пирротина.

#### \* \* \*

Перейдем к обсуждению фактических данных. Как было показано, пирротин установлен в разнообразных производных тоналит-гранодиоритового комплекса Северного Казахстана — от высокотемпературных экзоконтактовых роговиков до низкотемпературных гидротермалитов.

В помощь интерпретации наблюдений привлечем фазовую диаграмму системы Fe—S A. Тейлора [12], дополненную в области высоких температур данными Р. Г. Арнольда [5] (фиг. 9). Как известно, пирротин является относительно мало устойчивым сульфидом, испытывает целый ряд полиморфных превращений при изменении температуры [12], часто сульфурируется, в том числе замещается дисульфидами железа.

12 Новые данные о минералах



Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Fe — S по Л. А. Тейлору, дополненная в области высоких температур данными Р. Г. Арнольда

Как отмечалось, мы старались отбирать образцы пирротина для изучения из тех участков, где наложенные процессы отсутствуют или проявлены в минимальной степени. Выше показано, что там, где процессы сульфуризации все же проявлены, они не привели к изменению состава пирротина в участках, граничащих с дисульфидами. Далее, для пирротинов, сложенных преимущественно гексагональной фазой, характерна постоянная и иногда весьма значителичая примесь троилита. Это достаточно надежный признак отсутствия явлений сульфуризации этих образований. Наконец, фактические данные показали, что существует прямая связь между составом пирротина и составом вмещающих его образований — концентрацией в них железа. Все это, вероятно, указывает на то, что субсолидусные превращения исследованных пирротинов носили в основном изохимический характер. Ниже мы еще вернемся к этому вопросу.

Рассмотрим зависимость состава пирротина от условий его образования.

# Зависимость состава пирротина от состава вмещающей среды

Рассмотрим дифференцированно пирротины отдельных генетических типов.

Роговики. Известково-силикатные и силикатные роговики, возникшие за счет бедных железом и богатых серой горных пород, содержат сернистый пирротин (Ичкеульмес, Аксу, Ирмовский). Преобладающая моноклинная фаза имеет устойчивый состав 46,1—46,2 ат.% Fe, т. е. отвечает Fe<sub>8</sub>S<sub>7</sub>. Гексагональная фаза имеет весьма сернистый состав — 47,6 ат.% Fe. Валовый состав пирротина этих роговиков, рассчитанный с учетом количественных соотношений гексагональной и моноклинной фаз колеблется от 46,3 до 46,9%, в среднем 46,5 ат.% Fe, т. е. близок Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>.

Силикатные роговики, возникшие за счет богатых железом и бедных серой туфов базальтов, содержат высокожелезистый пирротин (Ирмовский). Преобладающая гексагональная фаза имеет состав 49,1 ат. % Fe;

моноклинная — 46,7 ат. % Fe. Присутствует троилит — 50,5 ат. % Fe, который, вероятно, является продуктом распада твердого раствора гексагонального пирротина. Валовый состав пирротина апобазальтовых роговиков отвечает 48,8 ат. % Fe, т. е. Fe<sub>20</sub>S<sub>21</sub>.

Налицо отчетливая зависимость состава сингенетичного пирротина от состава содержащих его роговиков.

Скарны. Скарны Ичкеульмеса настолько богаты серой, что представляют медно-сульфидное месторождение. Пирротин в них отсутствует. Железорудные скарны Кузгана весьма бедны сульфидами, из которых преобладает относительно железистый пирротин. Валовый состав его отвечает 47,7 ат.% Fe, т. е. Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>.

Кварцевые рудные жилы. Выше было показано, что само наличие и обилие пирротина в кварцевых рудных жилах обусловлено определенным составом вмещающих пород. Здесь мы остановимся на более тонком влиянии состава вмещающей среды — влиянии на состав пирротина.

Ярким примером такого влияния может служить распределение никеля и кобальта в пирротине Жана-Тюбе (в г/г): из апобазальтовых лиственитов Ni 150, Co 780; из рудных жил среди базальтоидов Ni 130, Co 710; из рудных жил среди дацитоидов Ni 30, Co 460. Это влияние сказывается также на составе пирротина: гексагональный (48,4 ат.% Fe) и моноклинный (46,4 ат.% Fe) пирротины рудных жил среди богатых железом базальтоидов заметно более железистые, чем гексагональный (47,6 ат.% Fe) и моноклинный (46,1 ат.% Fe) пирротин рудных жил среди дацитоидов. Валовой состав первого отвечает 47,9 ат.% Fe, т. е. Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub>; второго (из рудных жил среди дацитоидов) — 46,3 ат.% Fe, т. е. между Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>.

Кроме локальных вариаций состава рудных жил и слагающих их минералов, обусловленных прежде всего локальными вариациями состава вмещающей конкретную жилу среды, существуют и некоторые общие для всех рудных тел данного месторождения особенности, обусловленные в определенной мере спецификой состава вмещающей толщи данного рудного поля. Причина этого в том, что обычно система рудных жил конкретного месторождения представляет как бы систему сообщающихся сосудов. Появление того или иного сульфида железа и его состав зависит в основном от соотношения активностей железа и серы в рудообразующих растворах. Различия в составе вмещающих толщ (см. выше), вероятно, обусловили различную активность железа, выщелачиваемого растворами, максимальную для жил Жана-Тюбе (и соответственно минимальную относительную активность серы, которая связывается железом в первую очередь), промежуточную для жил Джеламбета (соответственно большую активность серы), минимальную активность железа для жил Новоднепровки (максимальную активность серы). Этим и объясняется, очевидно, резкое различное количество пирротина, различный его состав в рудных жилах этих месторождений, залегающих среди пород близкого — габбрового или базальтоидного состава. Соответственно наиболее железистый пирротин характерен ДЛЯ Жана-Тюбе ат. % Fe 47,9(валовый): промежуточный ДЛЯ Джеламбета — 46,8 ат.% Fe; наименее железистый для Новоднепровки — 46,0 ат.% Fe. Весьма низкая относительная активность серы при формировании рудных жил Жана-Тюбе, особенно в заключительных стадиях процесса, проявлена и в том, что в них совершенно нет галенита (PbS), хотя повсеместно развит алтаит (PbTe). Значительно большая активность серы при формировании рудных жил Джеламбета фиксируется значительным развитием в них галенита при резко подчиненном количестве алтаита (оба месторождения богаты теллуридами).

Состав вмещающих пород влияет на состав пирротина рудных жил, конечно, опосредованной зависимостью, определяя появление того или

иного парагенеза ранних жильных минералов, образовавшихся за счет метасоматоза в тех или иных породах. Так, жилы среди пород основного состава обычно обогащены железистым хлоритом и карбонатом, при замещении которых в свою очередь возникал существенно железистый пирротин. Наиболее богаты железистым хлоритом и карбонатом из изученных объектов рудные жилы Южного Аксу, которые и содержат наиболее железистый среди других жильных месторождений пирротин – 48,3 ат.% Fe (вал.), т. е. Fe<sub>14</sub>S<sub>15</sub>.

Как видно из изложенного, можно считать достаточно отчетливо проявленной связь состава пирротина рудных жил, скарнов и роговиков Северного Казахстана с составом вмещающей среды.

# Зависимость состава пирротина от режима кислорода в участках минералообразования

Пирротин в апобазальтовых лиственитах Жана-Тюбе является в целом значительно менее железистым — 46,7 ат.% Fe, т. е. Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, чем в рудных жилах среди тех же пород — 47,9 ат.% Fe, т. е. Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub>. И те н другие образования, включающие пирротин, весьма богаты железистым хлоритом и карбонатом, но листвениты, кроме того, содержат окисные минералы железа — ильменит, магнетит. То, что часть железа в лиственитах связана в окислах, является наиболее вероятной причиной появления в лиственитах менее железистого пирротина. Следовательно, на состав пирротина, естественно, влияет и режим кислорода в участках минералообразования. По мере приближения к рудным жилам количество окислов железа убывает, они вытесняются сульфидами, т. е. падает активность кислорода. В том же направлении существенно возрастает железистость пирротина — доля гексагональной фазы увеличивается от 17 до 35% его объема.

Пирротин бедных железом известково-силикатных роговиков Ичкеульмеса несколько более железистый — 46,9 ат.% Fe (вал.), чем пирротин более богатых железом силикатных роговиков того же участка. Известково-силикатные роговики нередко содержат графит, магнетита в них нет. Силикатные же роговики обычно богаты магнетитом, т. е. формировались при значительно большей активности кислорода. Этим, очевидно, и объясняется разница в составе пирротина тех и других роговиков. О различной активности кислорода при образовании этих роговиков свидетельствует и состав граната в них. Гранат известково-силикатных роговиков значительно богаче миналом с Fe<sup>+2</sup> (гроссуляр 79,4%) и беднее миналом с Fe<sup>+3</sup> (андрадит 14,2%), чем гранат силикатных роговиков (гроссуляр 67,3%, андрадит 25,3%). Следовательно, можно думать, что силикатные роговики образовались при большей активности кислорода.

Таким образом, повышенная активность кислорода в участках минералообразования приводит к образованию пирротина менее железистого состава.

Если предположить, что субсолидусные превращения не имели в основном изохимического характера, то очень маловероятно, чтобы сохранились те зависимости, существование которых показано в двух предыдущих разделах. Следовательно, в значительной мере вероятно обратное; а именно — субсолидусные превращения пирротина были в основном изохимическими.

#### Зависимость состава пирротина от температуры образования

Известно, что состав пирротина, возникшего в равновесии с пиритом, является функцией температуры его образования. Из данных Р. Г. Арнольда и Л. А. Тейлора следует, что в высокотемпературной области системы Fe—S (>320° C) с падением температуры образования растет железистость пирротина (рис. 9). С этим хорошо согласуются данные о составе пирротина известково-силикатных роговиков Ичкеульмеса: первое зарождение — моноклинная фаза, второе зарождение — гексагональная фаза. Минимальная оценка температуры формирования роговиков Ичкеульмеса по составу пирротина (46,1 и 46,2 ат.% Fe) приблизительно равна 580°.

В более низкотемпературной области системы Fe—S оценка температуры образования по его составу невозможна, так как эта область отличается более сложными фазовыми соотношениями. Однако относительные оценки можно получить для пирротинов, возникших в равновесии с пиритом. Так, данные по составу пирротинов рудных жил Новоднепровки, Джеламбета и Жана-Тюбе (среди дацитондов) свидетельствуют об их образовании при температуре ниже 290°, что хорошо согласуется с оценками, полученными по другим минералам рудных жил.

Подводя итоги изложенному выше, можно отметить, что состав пирротина обусловлен рядом факторов. Наиболее существенное влияние оказывает состав вмещающей среды, а именно в основных породах, богатых железом, как правило, возникают высокожелезистые — гексагональные пирротины, а в более кремнекислых породах маложелезистые — моноклинные пирротины или пирротин отсутствует. Менее существенно влияние соотношения активностей серы и кислорода в участках минералообразования и температуры. В ряде случаев существенно влияние нескольких факторов и тогда определить однозначно одним фактором — только температурой или только соотношением потенциалов серы и железа, также и потенциалов серы и кислорода — причину появления более высокожелезистых или маложелезистых пирротинов нельзя.

Используя приведенные фактические данные по химическому составу сосуществующих фаз пирротина, можно сделать некоторые замечания по диаграмме Fe—S Л. А. Тейлора (рис. 9), применительно к природным минералам. Поле совместного существования низкотемпературного гексагонального пирротина и моноклинного пирротина, вероятно, следует расширить в более железистую область до состава  $\sim 47.7$  ат. % Fe ( $\sim$  Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>), а в более сернистую область — до состава  $\sim$  46,3 ат. % Fe (~Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub>). Соответственно поле существования одной моноклинной фазы пирротина сильно сузится и, возможно, переместится несколько в более сернистую область до состава ~46,1 ат. % Fe. Между областью сосуществования при низких температурах троилита и низкотемпературного гексагонального пирротина (до 47,8, ат.% Fe по Л. А. Тейлору), с одной стороны, и областью сосуществования низкотемпературного гексагонального пирротина и моноклинного пирротина (до ~47,7 ат.% Fe по нашим данным), с другой, остается незначительный разрыв. Видимо, этой причиной обусловлено появление и той и другой ассоциаций пирротиновых минералов в пределах одного образца лиственитов или рудных жил среди базальтоидов Жана-Тюбе.

- 1. Грабовский М. А., Жерденко О. Н., Ветошкин И. Д. О возможности применения метода магнитной суспензии при изучении непрозрачных минералов метеоритов. В кн.: Жизнь земли (Сб. Музея землевед.), № 5, 1969.
- 2. Дубенко Т. С., Ветошкин И. Д. Техника изготовления магнитной суспензии.- Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
- 3. Назьмова Г. Н., Шалаев Ю. С. Влия-ние вмещающей среды на формирование постмагматических гидротермальных образований золоторудного месторождения Джеламбет (Северный Ка-захстан).— Бюл. МОИП. Отд. геол., т. XII, вып. 2, 1967.
- 4. Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Гапеев А. К. Минеральные ассоциации золото-теллуридного месторождения Жана-Тюбе (Северный Казахстан).— Геол. рудн. месторожд., 1974, № 1.
- 5: Arnold R. G. Equilibrium relation between pyrrhotite and pyrite from 325 to .743° C. - Econ. Geol., 1968, 57, N 1.

- 6. Arnold R. G. Mixtures of hexagonal and monoclinic pyrrhotite and the measurement of the metal content of pyrho tite by X-ray diffraction.— Amer. Mine-ralogist, 11966, 51, 7.
- 7. Berry L. G., Thompson D. M. X-ray powder data for ore minerals, the Peacock atlas.— Geol. Soc. America, 1962, 85.
  8. Glark A. N. Heating experiment on gud-mundite.— Mineral. Mag., 1966, 35.
- 9. Erd R. G., Evans J. Smythite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana.- Amer. Mineralogist, 1951, 42, 5.
- 10. Fleet M. E. On the lattice paraments and superstructures of pyrrohotites.-Amer. Mineralogist, 1951, 42, 5. 11. Toulmin P., Barton P. B. The electrum-
- tarnish method for the detemination of the fugacity of sulfur in laboratory sul-fide system.— Geochim et cosmochim, acta, 1965, 28, 5.
- Taylor L. A. Low temperature phase relations in the Fe-S system.- An-nual Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst., Washighton D. C., 1970.