

УДК 549.3

**АРГЕНТОПЕНТЛАНДИТ ИЗ ПИРРОТИНСОДЕРЖАЩИХ РУД
ПЫШМИНСКО-КЛЮЧЕВСКОГО МЕДНО-КОБАЛЬТОВОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)**

В.В. Мурзин¹, Д.А. Варламов², И.В. Викентьев³, В.В. Григорьев⁴

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН

²Институт экспериментальной минералогии РАН

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

⁴Уральский геологический музей

Аргентопентландит – достаточно редкий минерал в Уральском регионе. Ранее он обнаруживался нами в Светлинском и Приозерном золоторудных месторождениях, а также в Карасьевогорском кобальтово-медном проявлении среди тальк-карбонат-антофиллитовых метасоматитов [3, 4, 6].

В данном исследовании описывается аргентопентландит, обнаруженный в массивных пирротин-халькопиритовых рудах Пышминско-Ключевского медно-кобальтового месторождения в образце из фондов Уральского Геологического музея (№ 33814а). Основными минералами ассоциации, к которой принадлежит изученный минерал, являются гексагональный пирротин, халькопирит, пентландит, железистый сфалерит (6,6-7,4 мас.% Fe), магнетит, пирит, кубанит, никелистый троилит, кобальтсодержащий пентландит (до 4,4 мас.% Co). Упомянутые сульфиды Cu, Fe, Ni обычно встречаются в виде сростаний, возникших при распаде твердых растворов. Аргентопентландит образует как самостоятельные кристаллы размером до 0,1 мм, заключенные в халькопирите, иногда в сростках с железистым сфалеритом (рис. 1), так и выделения более сложных форм, являясь одной из фаз, образующихся при распаде богатого серебром Fe-Ni-S твердого раствора (рис. 2, 3). Выделения последнего в халькопиритовой матрице имели отчетливо ограненные формы, иногда формируя каймы вокруг крупных идиоморфных кристаллов магнетита.

Оптически аргентопенландит имеет розовато-коричневый цвет, изотропен, что делает его очень похожим на борнит. Отражательная способность ниже, чем у находящихся с ним в контакте халькопирита и пентландита.

Химический состав аргентопентландита приведен в таблице 1. Он хорошо отвечает его теоретическому составу $Ag(Fe,Ni)_8S_8$ с серебром (0,95-1,01 ф.е.), занимающем

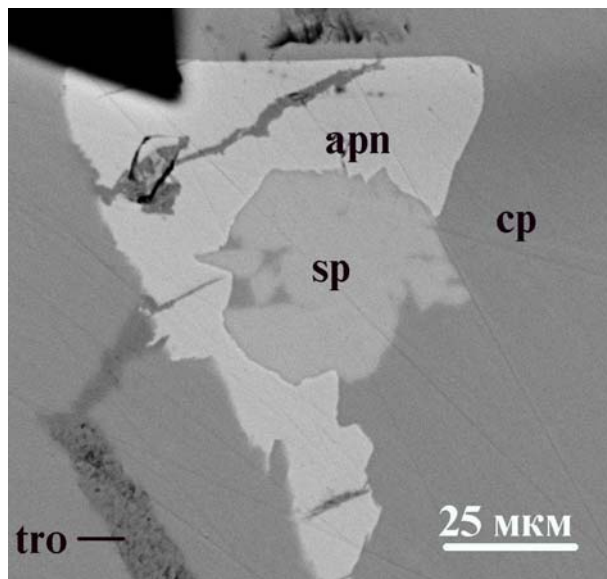


Рис. 1. Кристалл аргентопентландита (apn) (зерно 28) в срастании со сфалеритом (sp) в халькопирите (cp). В кристаллу примыкает прожилковидное выделение никельсодержащего троилита (tro). Здесь и далее снимки в отраженных электронах с вещественным контрастом. Номера зерен соответствуют их номерам в таблице 1.

октаэдрические позиции в структуре пентландита и характеризуется выдержанным соотношением железа и никеля ($Fe:Ni = 2:1$) в тетраэдрических позициях. Подобные количественные соотношения Fe и Ni отмечались для аргентопентландита из всех изученных нами месторождений [3, 4, 6]. Примесные компоненты – медь и кобальт содержатся в аргентопентландите в количествах, не превышающих десятых долей процента. Выдержанным соотношением Fe:Ni, близким к 1:1, характеризуется и состав обычного пентландита, ассоциирующего с аргентопентландитом (см. табл. 1). Такие соотношения Ni и Fe находят объяснение в модели о принадлежности пентландита к “электронным” соединениям и наличию связей металл-металл внутри своеобразных “кубических” кластеров из тетраэдрических катионов его структуры [1].

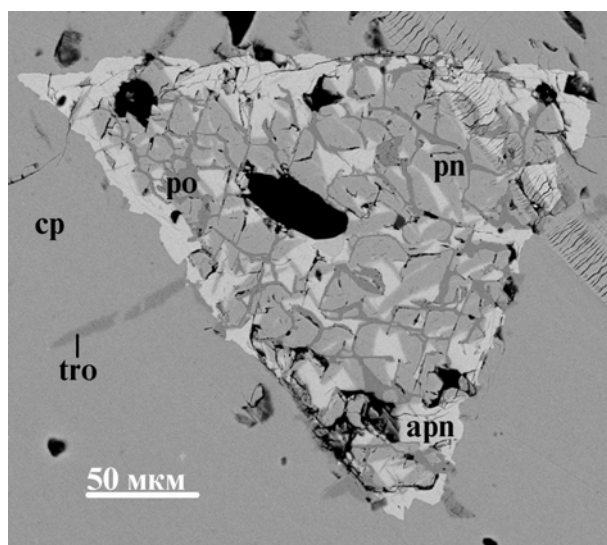


Рис. 2. Сотовая структура распада кристалла богатого серебром пентландитового твердого раствора (iss), заключенного в халькопирит (cp). Продукты распада - аргентопентландит (apn)(зерно 9), пентландит (pn) (зерно 11) и пирротин (po) (зерно 12). В кристаллу примыкает прожилковидное выделение никельсодержащего троилита (tro).

Эти связи ограничивают число допустимых d -электронов в тетраэдрическом положении. При этом очевидно, что если для пентландита наблюдающиеся в природных образцах некоторые вариации в количественном отношении Fe^{2+} и Ni^{2+} возможны за счет упорядочения избыточного никеля в октаэдрических позициях [1], то для аргентопентландита с полностью заполненными серебром октаэдрическими позициями диапазон вариаций состава становится еще более узким.

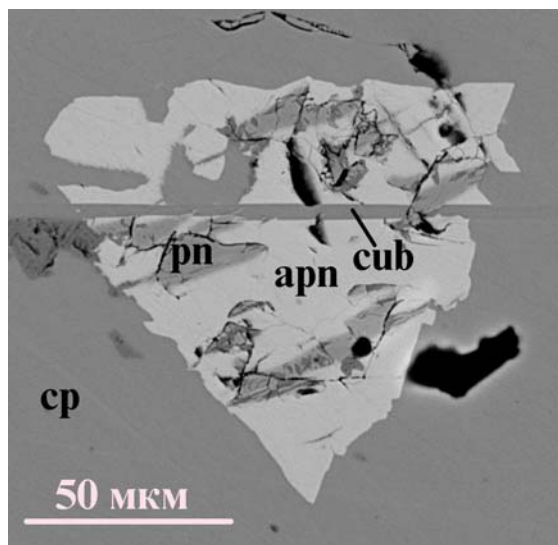


Рис. 3. Рассечение лейстой кубанита (sub) (зерно 3) кристалла аргенто-пентландита (apn) (зерно 1), заключенного в халькопирит (cp). В аргентопентландите присутствуют ориентированные в одном направлении пластинки пентландита (pn) (зерно 2).

Аргентопентландит является достаточно высокотемпературным минералом. Пирротин-халькопиритовая руда, в которой он был обнаружен, локализована среди пород эпидот-актинолитовой фации метасоматитов пропилитовой формации [5]. Кристаллические выделения богатого серебром пентландитового твердого раствора образовались в массе халькопиритового промежуточного твердого раствора (iss) и парагенетичного ему высокосернистого гексагонального пирротина (mss). Область устойчивости последнего простирается выше 500°C и при охлаждении он испытывает некогерентный распад на более низкосернистый гексагональный пирротин и никельсодержащий пирит. Температура этого распада зафиксирована по мольной доле FeS , определенной рентгенографически ($N_{\text{FeS}} = 0,942$) [7], и составила 400°C . Серебросодержащий пентландитовый твердый раствор (mss) ступенчато распадается на сотообразный агрегат аргентопентландита, устойчивого ниже 455°C , пентландита и пирротина и часто пересекается лейстами низкого кубанита (рис. 3), выделившегося из халькопиритового твердого раствора при температурах ниже 200°C [1].

Механизм распада серебросодержащего Fe-Ni-S твердого раствора, выделившегося в виде кристаллов в халькопиритовом твердом растворе представляется следующим.

Таблица 1

Химический состав аргентопентландита и ассоциирующихся с ним сульфидов Пышминско-Ключевского месторождения

| №п.п. | № № зерен | Химический состав, мас. % | | | | | | | | Кристаллохимическая формула |
|-------|-----------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|--------|---|-----------------------------|
| | | Fe | Ni | Co | Ag | Cu | S | Сумма | | |
| 1 | 1 | 35,49 | 18,89 | 0,33 | 13,24 | 0,83 | 31,63 | 100,41 | $Ag_{1,00}(Fe_{5,21}Ni_{2,64}Cu_{0,11})_{7,96}S_{8,04}$ | |
| 2 | 9 | 35,51 | 18,74 | 0,49 | 13,07 | 0,00 | 31,15 | 98,96 | $Ag_{1,00}(Fe_{5,26}Ni_{2,64}Co_{0,07})_{7,97}S_{8,03}$ | |
| 3 | 22 | 36,06 | 18,25 | 0,15 | 13,37 | 0,34 | 31,84 | 100,01 | $Ag_{1,02}(Fe_{5,31}Ni_{2,56})_{7,87}S_{8,11}$ | |
| 4 | 28 | 36,28 | 18,82 | 0,45 | 12,58 | 0,36 | 31,28 | 99,77 | $Ag_{0,95}(Fe_{5,32}Ni_{2,63}Co_{0,08})_{8,03}S_{8,02}$ | |
| 5 | 29 | 36,47 | 18,63 | 0,46 | 13,50 | 0,20 | 31,97 | 101,23 | $Ag_{1,01}(Fe_{5,31}Ni_{2,56}Co_{0,06})_{7,93}S_{8,06}$ | |
| 6 | 2 | 31,08 | 34,39 | 0,95 | 0,05 | 0,16 | 33,52 | 100,15 | $(Fe_{4,31}Ni_{4,52}Co_{0,12})_{8,95}S_{8,05}$ | |
| 7 | 11 | 29,88 | 32,87 | 2,69 | 0,02 | 0,00 | 33,25 | 98,71 | $(Fe_{4,19}Ni_{4,38}Co_{0,34})_{8,91}S_{8,09}$ | |
| 8 | 27 | 29,11 | 31,87 | 4,43 | 0,00 | 0,00 | 33,13 | 98,54 | $(Fe_{4,08}Ni_{4,25}Co_{0,59})_{8,92}S_{8,08}$ | |
| 9 | 12 | 57,55 | 0,43 | 0,28 | 0,03 | 0,13 | 38,68 | 97,10 | $(Fe_{0,85}Ni_{0,01})_{0,86}S$ | |
| 10 | 8 | 54,63 | 7,43 | 0,40 | 0,22 | 0,84 | 36,42 | 99,94 | $(Fe_{0,86}Ni_{0,11}Cu_{0,01})_{0,98}S$ | |
| 11 | 30 | 53,34 | 6,50 | 2,65 | 0,00 | 0,43 | 35,87 | 98,79 | $(Fe_{0,86}Ni_{0,10}Co_{0,04})_{1,00}S$ | |
| 12 | 3 | 40,57 | 0,33 | 0,20 | 0,10 | 22,98 | 35,66 | 99,84 | $Cu_{0,99}Fe_{1,98}S_{3,03}$ | |

Примечание: Анализы: 1-5 – аргентопентландит, 6 – пентландит, 7 и 8 – Со-пентландит, 9 – пирротин в структуре распада, 10 и 11 – Ni-троилит, замещающий пентландит и аргентопентландит, 12 – кубанит. Электронно-зондовый микроанализ выполнялся в ИЭМ РАН на цифровом электронном сканирующем микроскопе SamScan MV2300, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Link INCA Energy. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов - 540-560 пикоампер, размер электронного зонда на поверхности образца - 157 – 180 нм. Жирным шрифтом выделены определения со значениями концентрации элемента ниже 2θ (среднеквадратичной ошибки анализа). При расчете кристаллохимических формул эти элементы были исключены.

Исходный состав его характеризовался преобладанием железа над никелем, близким к двукратному, и варьирующими концентрациями серебра. При понижении температуры происходило выделение аргентопентландитовой фазы из твердого раствора в количестве, соответствующем содержанию в нем серебра. Оставшаяся часть *iss* при дальнейшем остывании стремилась к достижению устойчивого состава, с примерно равными соотношениями между железом и никелем, преобразуясь в пентландит с выделением избытка железа в виде пирротина в сотообразной сети микротрещин (см. рис. 2). Микротрещиноватость возникла при термическом стрессе в связи с более высоким коэффициентом термического расширения пентландита по сравнению с окружающими его сульфидами и значительно большем сокращения его объема при понижении температуры [2].

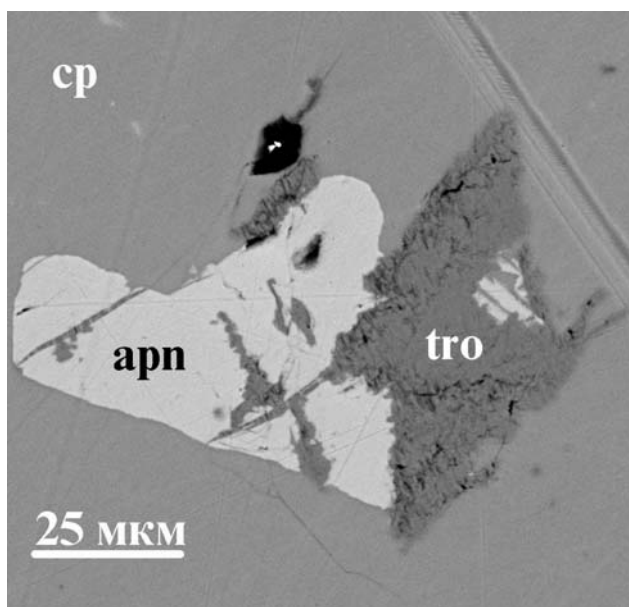


Рис. 4 . Развитие Ni- троилита (tro) (зерно 30) по аргентопентландиту (apn) (зерно 29) в халькопирите (cp).

Зафиксированы также еще более низкотемпературные изменения продуктов распада Fe-Ni-S твердого раствора. К ним относится дополнительное выделение пентландитом избыточного железа в виде выделений Ni-троилита. Последний, являясь, кроме того, продуктом распада халькопиритового твердого раствора, иногда замещал и аргентопентландит (рис. 4). Пентландит и частично аргентопентландит замещались железо-никелевым сульфидом - виоларитом. При этом освобождающееся серебро фиксировалось в замещающем материале в виде очень мелких (1 мкм и менее) частичек высокосеребристой фазы, предположительно самородного серебра или сульфида серебра.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 03-05-65005).

Литература

1. *Воган Д., Крейг Д.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
2. *Крейг Д., Воган Д.* Рудная микроскопия и рудная петрография. М.: Мир, 1983. 423 с.
3. *Мурзин В.В., Волченко Ю.А., Вилисов В.А.* Типоморфизм минеральных ассоциаций кобальтово-медных руд Карасьевогорского месторождения // Ежегодник-1990 / Ин-т геологии и геохимии УрО АН СССР, 1991. С. 111-113.
4. *Мурзин В.В.* Редкие рудные минералы Приозерного золото-кварцевого месторождения (Северный Урал) // Уральский минералогический сборник. Миасс: ИМин УрО РАН, 1997. № 7. С. 82-89.
5. *Сазонов В.Н.* Золотопродуктивные метасоматические формации подвижных поясов (геодинамические обстановки и РТХ-условия образования, прогностическое значение). Екатеринбург: УГГГА, 1998. 181 с.
6. *Сазонов В.Н., Попов Б.А., Григорьев Н.А. и др.* Корово-мантийное оруденение в салических блоках эвгеосинклиналей. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 112 с.
7. *Тулмин П., Бартон П.Б.* Термодинамическое исследование пирита и пирротина // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 182-230.