БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ • BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОЛОГИЯ • 41 • СОФИЯ • 2004 GEOCHEMISTRY, MINERALOGY AND PETROLOGY • 41 • SOFIA • 2004

## Генезис на един коломорфен Аs-съдържащ пирит

# Радостина Атанасова

Atanassova, R. 2004. Genesis of a colloform As-bearing pyrite. Geochem. Mineral. Petrol., 41, 31-43.

**Abstract.** A typical colloform aggregate of As-bearing pyrite from the Zletovo vein Pb-Zn deposit in Macedonia, was studied by different techniques. Pyrite forms a 3 mm thick crust overgrowing the free surfaces of a carbonate rock fragment composed of ferroan rhodochrosite and some siderite. The aggregate has a colloform botryoidal surface composed of smaller rounded close to spherical areas. The crust consists of fine-fibrous radiate spherulitic bundles with concentric zonation. The X-ray study proved that the pyrite fibres in a bundle are elongated along [001] and have the same 3D crystallographic orientation with only a small radial deviation, thus representing a spherocrystal. The individual fibres, 2-3 to 20-30 µm wide, are bounded by longitudinal cubic and small pyritohedral faces with cross and oblique striation. As shown by microscopic and BSEI studies on etched polished surfaces at high magnification the rounded concentric zones consist of zig-zag crystal terminations of the radiate needle-like fibres. TEM observations show that pyrite crystals are free of defects. The chemical non-homogeneity of the zoned pyrite is due to variation in As content in the 1.5-4.9 wt.% (0.8-2.3 at.%) range correlated with some Fe deficit. All data obtained prove that the colloform texture of the aggregate is of noncolloidal origin, the result of direct open space simultaneous crystallization of multitude of needle-like individuals formed by splitting of a restricted number of pyrite nuclei.

*Key words*: colloform aggregates, crystal morphology, noncolloidal origin, As-bearing pyrite *Address:* Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia; E-mail: radi@geology.bas.bg

#### Увод

Пиритът е най-разпространения железен сулфиден минерал. Разнообразната морфология на неговите кристали и агрегати е обект на многобройни изследвания. Известни са кристали с нетипични форми за кубичната симетрия на минерала: скелетни, игловидни, вискери и др. Широко разпространение в хидротермалните рудни находища имат и коломорфните натечни пиритови агрегати. Образуването на особените форми на натечните агрегати (бъбрековидни, гроздовидни) и на коломорфните текстури на минерали се свързва с участието на колоидни разтвори и разкристализиране на гелни маси. Като главни особености на коломорфните агрегати се отбелязват: 1. овална повърхност, определяща се от минимална повърхностна енергия при отлагане на гелните маси; 2. радиален строеж; 3.

наличие на пукнатини на свиване. Терминът метаколоидни текстури се използва в генетичен смисъл, за да се покаже, че формирането им е резултат от кристализиране на вещество от колоидни разтвори. Колоидният произход на коломорфните агрегати се приема като безспорен от много автори и е представен в обширните обобщения на Чухров (1955); Ramdohr (1955, 1980); Бетехтин и др. (1958). Григорьев (1953, 1961) отбелязва, че е погрешно да се постулира метаколоидната природа на натечните агрегати. Изучавайки морфологията на коломорфните агрегати той аргументира формирането им чрез директна кристализация и ги описва като изградени от агрегати имащи вид на част от сфера. Отбелязват се два вида сферолити, принципно различаващи се по своя строеж: 1.

сферолити, изградени от радиално ориентирани кристали, зародишите на които са нараснали върху сферични повърхности и 2. сферолити, които са резултат от растеж на разнищващ се кристал. Бродин (1962) описва бъбрековидни образувания от халкопирит, сфалерит и галенит, в хидротермални карбонатни жили и посочва тяхната кристализационна природа. Roedder (1968) представя доказателства за неколоиден произход на коломорфен сфалерит от находища тип долината на Мисисипи.

В химичния състав на пирит с коломорфен строеж, в редица случаи, се отбелязва примес As. Пирит с концентрично-финослоист строеж и съдържание на As (2,5 тегл. %) е описан от Ehrenberg (1928) в класическите Pb-Zn находища от Аахенския руден район, от находищата на Горна Силезия и Вислох в Бавария. Някои от слоевете на тези коломорфни ивици са изградени от марказит. Терзиев (1962) характеризира морфоложките особености на метаколоидни пиритови агрегати в Pb-Zn находища от Маданския руден район. В метаколоидния пирит от находище Г. Палас се отбелязва съдържание на As (4,28%).

Бородаев и Мозгова (1974) посочват съдържания на As до 7,9 тегл.% в пирит от находище Михайловское, Източно Забайкалие. Предполага се, че As се включва в структурата на пирита, изоморфно замествайки сярата, поради ясната корелация между двата елемента. Тъй като този изоморфизъм е хетеровалентен и няма едновременно заместване в катионната подрешетка, допуска се, че електронеутралността на пирита се съхранява с образуването на анионни ваканции или окисление на част от желязото. Fleet et al. (1989) считат, че As (до 8 тегл.%.) замества S по механизъм на заместване: FeAs<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>, предполагайки присъствието на пирит/марказит-арсенопиритов метастабилен разтвор в пирит, от стратиформни златни находища тип Карлин.

Изследванията с трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ) на Dodony et al. (1996) и Posfai & Buseck (1997) показват присъствието на неподредени области - марказитов тип ламели в As-съдържащ (до 4,5 ат.%) пирит със сферолитова морфология от находището Recsk, Унгария. За изясняване на връзката между структурните дефекти и вариациите в съдържанието на As е използвана аналитична електронна микроскопия. Въпреки, очакването на авторите, че в As-съдържащия пирит арсенът замества S в марказитовия тип ламели, разпределението му се оказва еднакво в нарушените и в свободните от дефекти зони.

Съдържанието и разпределението на елементите примеси в пирит привлича вниманието на редица автори, в случаите когато пиритова и златна минерализации са едновременни. Присъствието на невидимо злато в пирит, обект на някои по-късни изследвания (Cook & Chryssoulis, 1990; Fleet et al., 1993, Michel et al., 1994; Simon et al., 1999), пространствено асоциира с обогатяване на арсен в пирита и дефицит на Fe. Zacharias et al. (2004) отбелязват положителна корелация между съдържанието на As и Au, която не е свързана с дефицит на желязо в As-съдържащ пирит от находище Рудни, Бохемския масив.

Въпреки многобройните изследвания и дискусии липсват детайлни наблюдения със съвременни инструментални техники на кристалните особености на коломорфните пиритови агрегати. Без познаване на кристалната морфология на коломорфните текстури генезисът им не може да бъде разбран. Цел на настоящото изследване е характеризиране на кристалографията и морфологията на типичен коломорфен агрегат от As-съдържащ пирит от находище Злетово. Македония. На базата на получените данни се тълкува генезисът на изследвания агрегат от пирит.

#### Геоложка характеристика

Кратово-Злетово е един от известните оловно-цинкови рудни райони в Македония. Серафимовски (1993) отнася този район към металогенната зона Леце-Халкидики, част от Алпо-Хималайския руден пояс.

Районът представлява вулканска

област с интензивно развитие на терциерен, олигоценско-миоценски, калциево-алкален магматизъм. Преобладават вулкански и субвулкански андезити, дацити, трахиандезити, игнимбрити, вулкански туфи и брекчи. Pb-Zn орудяване е жилно и се контролира от стръмни до субвертикални разломни зони с NW-SE до субмеридионална ориентация. Рудните жили на находище Злетово, около 16 на брой, са вместени в силно хидротермално изменени вулкански туфи и брекчи. Те са отложени в свободното пространство на открити разломни пукнатини и мощността им е средно 1-2 m. Според Cissarz & Rakić (1956) и Серафимовски (1993) рудната минерализация е представена от следните последователни минерални парагенези: 1) ранна, високотемпературна сулфидна, с пиротин, пирит, марказит, халкопирит, сфалерит, галенит, сидерит и кварц в коломорфни агрегати; 2) локално проявена контактнотермометаморфна, предимно оксидна, с магнетит, якобсит, франклинит, гранат и др.; 3) главна среднотемпературна (350-200°С), със сфалерит, галенит, по-малко халкопирит, пирит, тетраедрит, кварц, и др.; 4) средно- до нискотемпературна сулфидносулфосолна; и 5) нискотемпературна оксидно-карбонатна, с родохрозит, сидерит, калцит, кварц, халцедон, барит и спорадични сулфиди.

Температурният интервал на рудообразуване за находището е 420-270°С (Янкович, 1971), определен по метода на декрепитация на кварц.

## Изследван образец

Образецът представлява неправилен отломък с карбонатен състав, с ширина до 10 cm и дебелина от 3-4 cm, обраснат от пиритова кора с типична коломорфна бъбрековидна текстура. Късът е съставен предимно от дребнозърнест карбонат с бледорозов цвят. На места около празнинки се разкриват и добре оформени ромбоедрични кристалчета. Зърната му имат големина до 1-2 mm и вътрешен финозонален строеж, наблюдаващ се микроскопски и при изображение в обратноотразени електрони (BSEI). Рентгенографски минералът се определя като междинен член от изоморфната редица сидеритродохрозит. Химичният състав на карбоната според 3 микросондови анализа варира в следните граници (в тегл.%): Fe 17,72-21,34; Mn 26,07-24,24; Ca 2,26-1,03; Mg 0,92-0,56; CO<sub>2</sub> 53-52,5;  $\Sigma$  99,5-100,19, което го определя като желязо-съдържащ родохрозит, със усреднена химична формула

 $(Mn_{0.518}Fe_{0.408}Ca_{0.042}Mg_{0.032})_{\Sigma 1.0}CO_3$ 

и ниско съдържание на Са и Mg. На места родохрозитовият арегат е обраснат от тънък (до 1 mm) светлокремав слой от мангансъдържащ сидерит със състав (в тегл.%): Fe 29,54; Mn 11,34; Ca 2,87; Mg 2,26; CO<sub>2</sub> 54;  $\Sigma$  100,01 и емпирична формула

 $(Fe_{0,588}Mn_{0,229}Ca_{0,08}Mg_{0.103})_{\Sigma 1.0}CO_3.$ 

В находището родохрозитът е характерен минерал за заключителната нискотемпературна оксидно-карбонатна парагенеза (Cissarz, Rakić, 1956; Серафимовски, 1993), докато сидеритът е широко представен предимно в ранните парагенези. Изследваният образец следва да се отнесе към последната оксидно-карбонатна парагенеза.

Пиритовата кора обраства карбонатния къс от всичките му открити страни с изключение на неголямата част, свързваща го с околните скали. На прахова дифрактограма се регистрират само характеристичните линии на пирит, като марказит липсва. Микроскопски пиритът е изотропен, но в отделни негови зони се наблюдава слаба анизотропия. Според микросондовите анализи пиритът има повишено съдъжание на As, в границите от 1,48 до 4,91 тегл.%, както и Ni и Co (< 1тегл.%.) Арсенът не е характерен елемент за находище Злетово. Слабо разпространение имат арсенопирит, енаргит и лузонит в ранните парагенези. В по-късните парагенези арсенови минерали не са установени.

По данни от AAS анализ съдържанието на Au в пирита е много ниско, под границата на откриваемост на метода - 10 ppb. Регистрират се (в ppm) Ni 167, Co 401, Pb 429, Cu 32, Sb 968 и Zn 0,56%, Mn 0,34%.

#### Методика

Бяха проведени стереомикроскопски наблюдения. Различни сечения на пиритовия агрегат бяха изследвани в полирани повърхности, в отразена светлина. Вътрешният строеж и зоналността на агрегата бяха разкрити след структурно разяждане с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Документирани са предимно с дигитална фотография с камера Olympus DP10 и обработващата програма Olympus DP-soft, версия 3. В дюншлифи бяха наблюдавани минералните взаимоотношения в карбонатния агрегат. Кристалната морфология и особеностите в строежа на сферолити, изграждащи пирита бяха изучавани със сканиращ електронен микроскоп (SEM) -SEM Philips 500 в лабораторията на ЦЛМК. Проведени бяха изследвания и с големи увеличения, със SEM с полева емисия (FE SEM) - LEO GEMINI. Вътрешният строеж и ориентацията на кристалните индивиди бяха изследвани с трансмисионен електронен микроскоп (TEM) - Philips CM-20, при напрежение 200 kV, в Научния инструментален център към Института по науките за Земята, Гранада, Испания. Кристалната ориентация на пиритовите индивиди беше определена рентгенографски с бюргеров прецесионен гониометър Huber-205, както и с оптична гониометрия.

Химичният състав и химичните нехомогености бяха изследвани с електронноренгенов микроанализатор JEOL Superprobe 733, снабден с ORTEC EDS система, при 15 и 20 kV ускоряващо напрежение и използване на природни стандарти, в лабораторията по електронна микроскопия и рентгенов микроанализ към Геологическия институт на БАН. Съдържанието на елементи следи е определено с атомно-абсорбционна спектроскопия (AAS) с Perkin Elmer Zeeman 3030 спектрометър с HGA-600 атомизатор.

## Морфоложка характеристика

Изследваният агрегат, нараснал върху основа от дребнозърнести карбонати, представлява пиритова бъбрековидна кора с постоянна дебелина от ~3 mm. Кората има характерна коломорфна повърхност (фиг. 1а), оформена от отделни по-малки изпъкнали области със заоблена, близка до сферичната форма. Най-външната зона е окислена и е с тъмно кафяв цвят. В напречно отцепени повърхности пиритовият агрегат има ясно изразен финолъчест и концентрично-зонален строеж. Съставен е от радиално разходящи се сферолитови снопчета, започващи растежа си от карбонатната основа и достигащи до външната повърхност. Центровете на снопчетата са на разстояния 1-2 mm, понякога до 4 mm (фиг. 1b).



Фиг. 1. Фотографии на коломорфния пиритов агрегат: а) външен изглед на гроздовидната коломорфна кора; b) напречно отцепена повърхност, с фин радиален строеж на снопчетата Fig. 1. Photographs of the colloform pyrite aggregate: a) view of botryoidal colloform crust; b) cross cleavage surface showing fine radiate texture of the spherulites

Сферолитовите снопчета са съставени от множество фини радиално разположени праволинейни пиритови игловидни индивиди (фиг. 2a,b). Както показват рентгенографските и всички други данни, индивидите са удължени по една от главните кристалографски оси [001] на пирита. Наблюденията в отцепените сферолитови повърхности с отражателен микроскоп и при големи увеличения със SEM показват, че пиритовите игли имат идиоморфни очертания. Оформени са от неравномерно развити кубични а{100} стени, допълнени с тесни надлъжни пентагондодекаедрични е{210} стени (гониометрично измерени а:е ъгли ~26°) и малки коси октаедрични о{111} стени. Околните повърхности имат фина напречна или коса щриховка и понякога груба надлъжна щриховка от редуващи се а и е области (фиг. 2c,d). Дебелината на иглите варира от 2-3 до 20-30 µт. Тя е еднаква в границите на една растежна зона, но понякога ясно се различава в съседни зони (фиг. 2b). При механични въздействия пиритовите агрегати се дезинтегрират лесно на съставящите ги радиални индивиди поради тяхната ясна обособеност.

Концентрично-зоналният строеж е характерна особеност на пиритовия сферолитов агрегат, отразяващ някои различия в условията през отделните стадии на формиране. Концентричните зони се наблюдават дори и при малки увеличения в отцепените повърхности, но особено ясно се разкриват в полираните повърхности на аншлифите след структурно разяждане (фиг. 5а). Зоните са паралелни на въшната овална повърхност на агрегата и преминават без прекъсване и без изменения във всички части на пиритовата кора. При големи увеличения се установява, че всъщност това не са овални, а финоназъбени зигзагообразни повърхности. Те са съставени от напречните сечения на терминалните части на отделните игловидни индивиди, които не са напречни кубични плоскости, а вероятно (според измерените ъгли между тях) представляват е{210} стенички. Зоналният

строеж на пиритовия агрегат се проследява ясно и на микросондовите изображение в обратно отразени електрони (BSEI), и се изразява във вариации на As съдържание (фиг. 2f, 5b,c).

В аншлифите, в коси сферолитови прерези, се наблюдават своеобразни *триъгълни празнинки*. Границите им са почти паралелни (отклонение от 2-3°) в рамките на един сферолит, а в съседни сферолити имат различна форма и ориентация (фиг. 2f). Тези триъгълни празнинки са получени от механичното третиране при изготвянето на полираните повърхности. Тяхната идентична ориентация в очертанията на отделните сферолитови снопчета, е указание за субпаралелната ориентация на изграждащите ги игли.

Развитието на сферолитовите агрегати следва правилата на геометричния отбор, с особеностите за съвместен *групов растеж на сферолити* (Григорьев, 1953, 1961). От множеството сферолити, образувани в началото, тези на които центърът се намира пониско от линията на двата ограждащи го съседи, не успяват да се развият и прекратяват своя растеж.

*Граничните повърхности* на допир между две сферолитови снопчета, изглеждащи като плоски повърхности, при големи увеличения в напречно сечение имат сложен назъбен профил (фиг. 2е). При срещането си под ъгъл иглите от двата сферолита се подреждат паркетовидно, ограничавайки взаимно своя растеж. Ъглите между двете групи индивиди се изменят и постепенно намаляват с отдалечаване от центровете на снопчетата.

#### Рентгенографски и ТЕМ изследвания

Поради оптичната изотропност на минерала категорично заключение за структурната ориентация на игловидните индивиди в пиритовите агрегати е трудно да се направи. Еднозначно решение на въпроса дават рентгенографските данни. Изследвани бяха слабо разходящо се конусовидно снопче, от най-външната зона и снопче от основата



Фиг. 2. Микрофотографии на: а) отделен сферолитов сектор, SEM; b) зони, изградени от игловидни индивиди с различна дебелина; c) успоредни съседни кристали с фини щриховки от редуването на  $o\{111\}$  и  $e\{210\}$  и груби, от  $e\{210\}$  и  $a\{100\}$ , детайл от b); d) фино щриховани удължени съседни индивиди, FESEM; e) гранични повърхности между два сферолита и терминалните части оформящи остри ъгли, SEM; f) триъгълни празнинки в съседни сферолити, BSEI

Fig. 2. Microphotographs of: a) a spherulitic section, SEM; b) zones composed of needle individuals with different width, SEM; c) parallel crystals with fine striations developed from  $o\{111\}$  and  $e\{210\}$  and coarse striations from  $e\{210\}$  and  $a\{100\}$ , detail of b); d) fine striated elongated adjacent pyrite needles, FESEM; e) contact surfaces between adjacent spherulites, where the crystal terminations with sharp angles, SEM; f) triangular gaps in two adjacent spherulites, BSEI

на сферолитов агрегат (фиг. 3а). Конусовидното снопче от най-външната зона, в широката си част достига до 0,20 mm и по микроскопските наблюдения съдържа в плоскостта си ~30 субпаралелни пиритови индивиди. На лауеграма агрегатът се отнася като мозаичен кристал с разтеглени дъговидни рефлекси. Особено ясно тези отношения се разкриват на прецесионната рентгенограма в направлението [100], представяща нулевия слой Okl на обратната решетка (фиг. 3d). Целият агрегат е удължен по с-оста, а отделните, ясно обособени рефлекси, имат удължена дъговидна форма с ъглова разходимост от 4-5°. Това безспорно доказва, че при всички индивиди субпаралелни са и трите главни кристалографски оси, само с неголямо ъглово отклонение, отразяващо дивергентното отклонение на иглите в изследвания образец.

На аналогична прецесионна рентгенограма изготвена, от снопче от основата на сферолитов агрегат (фиг. 3a), с ~35 субпаралелни индивиди, рефлексите представляват значително по-разтеглени дъги (фиг. 3d). Ъгловата разходимост (от 10 до 15°), съответства на реалната разходимост на иглите в този изследван фрагмент. Тези данни доказват, че пиритовите сфероидални снопчета са формирани от един начален зародишен пиритов кристал при неговото разцепването на многобройни игловидни



Фиг. 3. Прецесионни рентгенограми на нулев слой 0kl, от обратната решетка на пирит,  $\mu 30^{\circ}$ , лъчение Мо: а) схематично изображение на сектор от пиритов сферолит и място на изследваните фрагменти (1) и (2); b) теоретична рентгенограма; c-d) рентгенограми от двата фрагмента, показващи еднаквата кристалографска ориентация, със слабо отклонение, на иглите, изграждащи сферолитите. Дължината на дъговидните рефлекси отговаря на дивергентния ъгъл

Fig. 3. X-ray precession patterns of zero level 0kl of the reciprocal lattice of pyrite,  $\mu$  30°, Mo radiation: a) scheme of a pyrite spherulite with the position of the studied fragments (1) and (2); b) theoretical precession diagram; c-d) real precession patterns demonstrating the uniform crystallographic orientation of the composing slightly divergent needles. The angle of the arched reflexes depends on the divergence

кристали, продължаващи едновременно растежа си като идиоморфни индивиди, запълващи свободното пространство. Така всяко снопче представлява сферокристал в разбирането на Григорьев (1953, 1961); Шубников (1947, 1957); Малеев (1971) и др.

Дифракционна картина от избрана площ (SAED) и изображение с малко увеличение, наблюдавани с ТЕМ и получени от пиритова игла са показана на фиг. 4. На ТЕМ изображението се проследява относително голяма област, свободна от нарушения в подредбата. Във вътрешния строеж на сферолитовия пирит от находище Злетово не се наблюдават зони, в които присъстват дефекти, каквито са посочени за Asсъдържащ пирит от Fleet et al. (1989) и Dodony et al. (1996).

#### Химичен състав

В химичния състав на изучавания пирит се установяват примеси от: As до 4,91 тегл.% (2,37 ат.%), и съдържания на Ni до 0,7 тегл.% и Co< 0,2 тегл.%. Определянето на елементи следи в пирита не показа съдържание на Au над 10 ppb, което е граница на откриваемост на метода.

Според химичните вариации в пиритовите сферолити се разграничат няколко зони, по-богати на As. Зоните са с ширина около 20  $\mu$ m (фиг. 5). Въпреки, че разликите не са големи (> 2,5 тегл.%) от точковите анализи се установи, че съдържанието на As в по-богатите зони е от 3,68 до 4,91 тегл.% (средно 4,29 тегл.%), а в зоните с по-ниски съдържания от - 1,48 до 2,90 тегл.% (средно 2,19 тегл.%).

Концентрично-зоналният строеж се визуализира и при наблюдение в режим на BSEI (фиг. 5b,c). Различията в контраста (по-светли и по-тъмни зони) на изображенията в режим на обратно отразени електрони съответстват на различия в съдържанието на As в отделните зони.

В табл. 1 са представени резултати от електронно-микросондов анализ по профилна линия, изобразена на фиг. 5с. Най-ясна корелационна зависимост се



Фиг. 4. Изображение с малко увеличение и дифракция от избрана площ (SAED) от пиритова игла, TEM

Fig. 4. Low magnification image and selected area electron diffraction (SAED) from pyrite needle, TEM

проследява между съдържанието на As и Fe, представена на фиг. 5с. В зоните с високи съдържания на As (около 4 тегл.%) съдържанието на Fe намалява до 44,03 тегл.%, при теоретична стойност за стехиометричен пирит 46,55 тегл.%. Зависимостта на съдържанията на As/S и As/Fe от 40 точкови анализа е изобразена на диаграмите на фиг. 6.

## Дискусия

Познаването на морфоложките особености и вътрешния строеж на изучения коломорфен пиритов агрегат дава основание за тълкуване на неговия генезис и за възможността формирането му да е чрез преобразуване на гелни маси.

• Зараждането на снопчетата, от които е съставен коломорфния пирит, започва от малко на брой зародишни центрове в сравнение със съставящите ги игловидни кристали.

Таблица 1. Микросондови анализи на пирита по профилната линия от фиг. 5с и стехиометричен състав на пирит

Table 1. Microprobe analyses of the colloform pyrite along the profile line in Fig. 5c and stoichiometric composition of pyrite

wt.%	1	2	3	4	5	6	7	theor.
S	51,26	52,08	52,31	51,36	51,47	52,66	52,46	53,45
Fe	44,49	44,51	46,01	45,22	44,03	46,34	45,95	46,55
As	3,27	4,07	2,76	2,72	4,36	2,06	2,76	-
Σ	99,02	100,66	101,08	99,3	99,86	101,06	101,17	100,00
apfu	$\Sigma$ atoms = 3							
S	1,967	1,968	1,964	1,963	1,964	1,971	1,967	2
Fe	0,979	0,966	0,992	0,993	0,965	0,996	0,989	1
As	0,054	0,066	0,044	0,044	0,071	0,033	0,044	-



Фиг. 5. Микрофотографии на полирана пиритова повърхност, разкриваща фината зоналност: а) в отразена светлина, след структурно разяждане; b) изображение в обратно отразени електрони (BSEI). Светлите зони са по-богати на арсен; c) микросондови анализи, показващи измененията в съдържанието на As – Fe (at.%) по профилната линия през двете най-външни, богати на As зони – детайл от b) завъртян на 90°

Fig. 5. Microphotographs of polished pyrite sections revealing the fine growth banding: a) in reflected light, after etching; b) BSEI of a section, light areas are arsenic-rich; c) microprobe analyses showing the differences in the As-Fe content (at.%) along the profile line through two outer, As-rich zones – detail of b) rotated by  $90^{\circ}$ 



Фиг. 6. Съдържания на As сравнени със съдържанията на S и Fe, съответно Fig. 6. Contents of As versus S, and Fe, respectively

От експерименталните изследвания на Schoonen & Barnes (1991) е известно, че в преситени разтвори при ниски T (от порядъка на 100°С) зараждането на пиритова фаза е затруднено и не се осъществява директно, а се предхожда от междинни моносулфидни фази (макиноит, пиротин). И в обсъждания случай зараждането на пиритова фаза е било ограничено. Микроскопските наблюдения показват, че на места първоначалният пиритов зародиш е локализиран около отделни сфалеритови зърна. В по-късните моменти от кристалния растеж нови пиритови зародиши и нови сфалеритови центрове не се образуват.

Кристалният растеж, както показват получените данни се извършва чрез разцепване на началните зародишни кристали на многобройни субпаралелни игловидни [001] индивиди. Тяхното последващо разрастване продължава едновременно, при еднакви условия и с еднаква скорост, като се оформят сферолитови радиални снопчета. По класификацията на Григорьев (1953) това са сферолити на разцепване, които редица автори (Шубников, 1957; Бродин, 1966; Малеев, 1971) отнасят към т. нар. сферокристали. Възможност за такова развитие възниква при появата на морфологична неустойчивост на растящите плътни стени и преминаване от послоен към многовърхов растеж (multiapex growth) в условия на високо преситени разтвори и дифузионен режим (Чернов и др., 1980). Вероятно такива условия характеризират целия процес на формиране на агрегатите, при неголеми флуктуации в пресищанията и другите параметри на процеса. Нарастване на пиритови вискери върху кристална повърхност на кубичен пирит е изследвано от Bonev et al. (1985), но в описания от тях случай отделните [001] вискери не са плътно долепени. Влакнестите диаманти (coated diamonds: Sunagawa, 1987) са твърде сходен случай на разцепване и последващ растеж на субпаралелни индивиди, образуващи плътна фиброзна кора върху диамантен монокристал-подложка.

• Сферолитните снопчета са разположени на неравна повърхност и тези от тях, които нарастват върху издадените части ограничават растежа на другите от вдлъбнатите участъци, като проява на геометричен отбор при съвместен растеж на сферолити. Съседните пиритови снопчета се оформят от повърхност на допир, преминаваща през средна точка на линията между техните центрове и разположена перпендикулярно на тази линия. Срещащите се под определен ъгъл гранични индивиди от две снопчета проникват паркетовидно и се ограничават взаимно.

• Концентричната зоналност в напречните сечения на агрегатите ясно очертава

зоните на едновременен кристален растеж във всички синхронно растящи индивиди. Зоналните повърхности при наблюдаване след структурно разяждане, както и в BSEI имат не овални, а зигзаговидни очертания, оформени от терминалните окончания на игловидните кристали в определен момент от тяхното развите, които запазват характера си в хода на процеса. Подобна зоналност установява Roedder (1968) за коломорфните сфалеритови агрегати от различни находища и именно тази растежна зоналност се привежда като основен аргумент за кристализационния им произход.

• Наблюдават се няколко концентрични растежни зони, в които игловидните кристали имат по-малка ширина и са помногобройни. Това са тесните зони с найвисоко съдържание на Аs. Вероятно именно арсеновото съдържание способства за разцепването на пиритовите кристали, което в тези зони става по-интензивно.

Всички разгледани тук особености показват, че коломорфният пиритов агрегат е формиран чрез нормален кристализационен процес, започнал от определени зародишни центрове и протекъл с едновременно радиално разрастване на плътно разположени финоиглести кристални индивиди.

Сред най-важните съображения, отхвърлящи метаколоидния произход на агрегатите при коагулация и прекристализация на гели трябва да се отбележат:

Овалната повърхност традиционно е считана като основна характеристика на коломорфните метаколоидни агрегати, отделящи се от колоиден разтвор със сфероидална повърхност с минимална повърхностна енергия. В изучените агрегати тази повърхност е съставена от отделни помалки области, очертаващи радиалните снопове, растящи от отделни центрове. Тя и паралелните на нея концентрични зони не са сферични, а имат сложен микрорелеф, очертаващ фронта на едновременен поликристален растеж на многобройни радиални игловидни индивиди.

• Липсват характерните за преобразуване на гелни маси пукнатини на свиване;

• Пиритовата кора, обрастваща карбонатния къс от всичките му достъпни страни, запазва еднакъв концентрично-зонален строеж и постоянна дебелина във всички свои участъци, независимо от положението спрямо вертикалата. Не се отбелязва влияние на гравитационното поле, каквото се очаква при образуване от неконсолидирани гелни маси.

• Подхранващият материал безспорно е постъпвал от фронта на растеж на сферолитите, а не от техните зародишни центрове върху подложката, което изключва възможната Лизегангова природа на концентричните зони.

#### Заключение

1. Изследваният коломорфен агрегат представлява равномерно тънка пиритова кора, която покрива карбонатен къс-основа, съставен от Fe-съдържащ родохрозит и сидерит. Външната гроздовидна повърхност на агрегата е оформена от отделни заоблени участъци на изграждащите го сферолитови снопчета.

2. Напречно отцепените повърхности на агрегата разкрива радиално-лъчестият строеж на сферолитовите снопчета, които са изградени от праволинейни игловидни идиомрфни кристали, удължени по една от кристалографските оси [001] на пирита.

3. Игловидните индивиди са оформени от неравномерно развити кубични и пентагондодекаедрични стени, често с напречна или коса щриховка.

4. Рентгеновските и микроскопски наблюдения доказват почти еднаквата тримерна кристалографска ориентация на иглите в отделните сферолитни снопчета, отличаваща се само с неголяма дивергентна разходимост.

5. Ясната вътрешна фина коломорфна зоналност, паралелна на външната заоблена повърхност на агрегата, при големи увеличения показва зигзагобразен профил, съставен от наклонените двойки {210} терминални стенички на отделните игли.

6. Зоналността има химична природа и е свързана с вариации в съдържанието на As. Установява се обратна корелационна зависимост между съдържанието на As и S, и на As и Fe.

7. Всички особености на пиритовия агрегат показват, че отделните радиални снопчета са формирани при нормален кристализационен процес от начални зародишни кристали, при тяхното разцепване на многобройни игловидни индивиди и последващ едновременен радиален растеж. Снопчетата всъщност представляват отделни "сферокристали".

Липсват данни, които да показват, че произхода на агрегата е резултат от коагулация и прекристализация на гели. Не се подтвърждава идеята за метаколоиден генезис на пиритовия агрегат.

*Благодарности:* Част от изследванията са проведени в Научния инструментален център към Института по науките за Земята, Гранада, Испания.

## Литература

- Бетехтин, А.Г., А.Д. Генкин, А.А. Филимонова, Т.Н. Шадлун. 1958. Структуры и текстуры руд. М., Изд. АН СССР, 434 с.
- Бородаев, Ю.С., Н.Н. Мозгова. 1974. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой. В: *Минералы и минер. парагенезы.* М., Наука, 3-13.
- Бродин, Б.В. 1962. Внутреннее строение и взаимоотношения почковидных выделений некоторых сульфидов. *Зап. Всесоюзн. минер. общ.*, **5**, 590-595.
- Бродин, Б.В. 1966. Вопросы генезиса мирмекитовых, дендритовых и сферолитовых минеральных агрегатов. В: *Генезис минеральных* индивидов и агрегатов. М., Наука, 51-71.
- Григорьев, Д.П. 1953. О генезисе натечных, или метаколлоидных, колломорфных агрегатов минералов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., 1, 7-21.
- Григорьев, Д.П. 1961. Онтогения минералов. Изд. Львовск. унив., 284 с.

- Малеев, М.Н. 1971. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М., Наука, 197 с.
- Серафимовски, Т. 1993. Структурно-металогенски карактеристики на зоната Леце-Халкидик: Типови на наголиштата и реонизация. Штип, Рударско-геолошки факултет, 328 с.
- Терзиев, Г. 1962. Морфоложки особености и генезис на метаколоидните пиритни агрегати в оловно-цинковите руди от Маданско. Изв. Геол. Инст., **11**, 65-80.
- Чернов, А.А., Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев 1980. Современная кристаллография III. Образование кристалов. М., Наука, 407 с.
- Чухров, Ф.В. 1955. Коллоиды в земной коре. М., Изд. АН СССР.
- Шубников, А. В. 1947. *Образование кристаллов.* М., Изд. АН СССР, 72 с.
- Шубников, А. В. 1957. О зародышевых формах сферолитов. *Кристаллография*, **2**, вып. 5, 584-589.
- Янкович, С. 1971. О температурном градиенте на месторождениях образовавшихся на субвулканическом уровне. В: *Гелогия и геохимия рудных месторождений*. М., Мир, 146-152.
- Bonev, I.K., M. Reiche, M. Marinov. 1985. Morphology, perfection and growth of natural pyrite whiskers and thin platelets. *Phys. Chem. Minerals*, **12**, 223-232.
- Cissarz, A., S. Rakic. 1956. Die Lagerstatten von Zletovo in Macedonien als Beilspiel eins complexen subvulkanisch-hydrothermalen Blei-Zink-Vorkomens. Vesnik zavoda za geol. i geof. istr., kn. XII, 223-292.
- Cook, N.J., S.L. Chryssoulis. 1990. Concentrations of "invisible gold" in the common sulphides. *Canad. Mineral.*, 28, 1-26.
- Dodony, I., M. Posfai, P.R. Buseck. 1996. Structural relationship between pyrite and marcasite. *Amer. Mineral.*, **81**, 119-125.
- Ehrenberg, H. 1928. Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS<sub>2</sub> –Gele insbesondere auf metasomatischen Blei-Zinkerlagerstatten. N. Jahrb. Min. Beil.-Bd., 57 A, 1303-1320.
- Fleet, M.E., P.J. MacLean, J. Barbier. 1989. Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from stratabound and stratiform gold deposits: An indicator of ore fluid evolution. *Econ. Geol.*, *Monogr.* 6, 356-362.
- Fleet, M.E., S.L. Chryssoulis, J. MacLean, R. Davidson, C.G. Weisener. 1993. Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution

investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Canad. Mineral.*, **31**, 1-17.

- Michel, D., G. Giuliani, G.R. Olivo, O.J. Marini. 1994. As growth banding and the presence of Au in pyrites from the Santa Rita gold vein deposit hosted in Proterozoic metasediments, Goias state, Brazil. *Econ. Geol.*, 89, 193-200.
- Posfai, M., P.R. Buseck. 1997. Modular structures in sulphides: Sphalerite/wurtzite-, pyrite/marcasiteand pyrrhotite-type minerals. *EMU Notes in Mineralogy*, 1, 193-235.
- Ramdohr, P. 1955. *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen*. Berlin, Acad. Verlag, 875 p.
- Ramdohr, P. 1980. The Ore Minerals and Their Intergrowths. Oxford, Pergamon Press, 1205 p.
- Roedder, E. 1968. The noncolloidal origin of "colloform" textures in sphalerite ores. *Econ. Geol.*, 63, 451-471.

- Schoonen, M.A.A., H.L. Barnes. 1991. Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, I – 1495-1504; II – 1505-1514; III – 3491-3504.
- Simon, G., H. Huang, J.P. Penner-Hahn, S.E. Kesler, L-S. Kao. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *Amer. Mineral.*, 84, 1071-1079.
- Sunagawa, I. 1987. Morphology of minerals. *In*: Morphology of crystals, Pt. B, I. Sunagawa, (Ed.) Tokyo, Terra, 509-588.
- Zacharias, J., J. Fryda, B. Paterova, M. Mihaljevic. 2004. Arsenopyrite and As-bearing pyrite from Roudny deposit, Bohemian Massif. *Mineral. Mag.*, 68, 31-46.

Accepted December 28, 2004 Приета на 28.12.2004