СУЛЬФИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ ПОРОД КАРБОНАТИТОВОЙ СЕРИИ МАССИВОВ СЕБЛЯВР И ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ П-ОВ

Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н.

ГЕОХИ РАН, Москва, nat_sor@rambler.ru

Кольская щелочная провинция - одна из крупнейших дифференцированных формаций, включает более 20 щелочно-ультраосновных массивов с карбонатитами. В последнее время карбонатиты рассматриваются не только как месторождения Nb, Ta, Zr, Hf и TR, но и как перспективные на Au, Ag и Pt [3, 6, 7, 10, 11]. В ходе геохимического картирования Карело-Кольского региона выделено несколько формационных типов щелочных комплексов: Pt-титаномagnetитовый в ультраосновных-основных породах (Гремяха-Вырмес, Лесная Варака, Африканда, Салмагора, Вуориярви); Au-Ag-Pt-сульфидный в щелочных породах и эндометасоматитах в них (Салмагора); Au-Ag-Pt-сульфидный в фоскоритах и карбонатитах (Ковдор, Себлявр, Вуориярви, Салланлатва) [8]. В данной работе минералогически изучены наиболее распространённые сульфидные ассоциации массивов Себлявр и Вуориярви.

Массивы относятся к интрузивным кольцевым комплексам, в которых последовательно формировались – оливиниты, пироксениты, ийолиты, фоскориты и карбонатиты – ранние кальцитовые и поздние - доломитовые. Во вмещающих массивы архейских гнейсах отмечена масштабная фенизация [1]. В массиве Вуориярви наибольшее развитие получили породы гипербазитового этапа, крупные жильные тела пород карбонатитовой серии распространены локально в нескольких участках массива. В массиве Себлявр породы карбонатитовой серии распространены в Центральной зоне на большей по площади территории. Штокообразные тела фоскоритов и карбонатитов про-

Рис. 1. Микроструктурные особенности полифазных сульфидных сростаний.

а, б – последовательная кристаллизация пирротина (Po), пирита (Py), халькопирита (Cr), сфалерита (Sp) и галенита (Ga), редкометалльный фоскорит с цирконолитом (Zrc), Sbl-95-49; в – структуры распада халькопирита в сфалерите, кальцит-тремолитовый карбонатит, Sbl-96-55, г – равновесная кристаллизация пирротина, халькопирита и сфалерита, кальцитовый карбонатит, VU-430-120. Изображение в отраженном свете оптического микроскопа.

Рис. 2. Вариация содержания кадмия в сфалерите из карбонатов щелочно-ультраосновных массивов Кольского п-ва, данные по Ковдорскому массиву приведены по [7, 11].

рывают более ранние комплексы пород, подвергая их интенсивному эндоконтактовому метасоматозу. Породы обоих массивов гидротермально изменены, повсеместно развиты жилы редкоземельных доломитовых карбонатов. Выделяют 4 типа пород карбонатитовой серии: эгирин-, форстерит-, амфибол-кальцитовые и доломитовые карбонаты [1]. Фоскориты пространственно и генетически с связаны с соответствующими кальцитовыми карбонатами, и как считал Егоров Л.С. [4], являются их более ранними меланократовыми аналогами.

Сульфиды встречаются в большинстве типов пород в качестве аксессуарных или второстепенных минералов, их содержание в карбонатах может достигать 10 об. % [1]. Содержание сульфидов в изученных образцах составляло 2-5 об. %, их видовой состав в фоскоритах и карбонатах обоих массивов сходен. Пирротин, сфалерит, пирит и халькопирит, реже галенит являются типичными минералами ранних фоскоритов и карбонатов (рис. 1). В поздних карбонатах в большей степени развиты пирит, халькопирит, сфалерит и галенит, пирротин встречается в качестве реликтового минерала. Морфологические признаки сульфидов из обоих массивов идентичны. В ранних фоскоритах и карбонатах с массивной, равномерно зернистой структурой они кристаллизуются в виде полифазных сростков гипидиоморфных зёрен, иногда образуя крупные скопления, в поздних карбонатах - формируют кристаллы, часто выполняя пустоты совместно с TR-Ba-Sr карбонатами, редкометальными силикатами, хлоритом и др. Вариации химического состава изученных сульфидов представлены в таблицах 1-5.

Пирротин является характерным минералом ранних магматических фаз – оливинитов, пироксенитов, фоскоритов и кальцитовых карбонатов [5], в фоскоритах и карбонатах с ним близко-одновременно образуется сфалерит и халькопирит, пирит формируется последним. В составе пирротина отмечаются значительные колебания содержания Fe от 45.47 до 47.98 ат. % (табл. 1), согласно исследованиям Д. Вогана и Дж. Крейга [2] пирротин из ранних типов магматических пород соответствует моноклинной сингонии, из более поздних – гексагональной. В пироксенитах в минерале отмечается повышенное содержание Ni и Co [5]. В пирротине из редкометальных фоскоритов Себьявра с наиболее разнообразной ассоциацией сульфидов, установлено повышенное содержание Cu, Pb, Co. Краевые участки пирротина из ранних карбонатов Вуориярви обогащаются до 0.3 мас. % Pb, 0.1 мас. % Ag, 0.2 Co. Оценка температур кристаллизации показала, что формирование равновесных пирротин-пиритовых ассоциаций в ранних кальцитовых карбонатах Вуориярви проходило при температуре 650-690 ° C, а в редкометальных фоскоритах Себьявра – 450-550 ° C [13].

Пирит и халькопирит постоянно-присутствующие минералы пород карбонатитовой серии. Состав пирита (табл. 1) различается по содержанию примесных компонентов, в ранних кальцитовых

Таблица 1. Состав пирротина и пирита из пород массивов Себлявр и Вуориярви, мас. %.

N	зона	S	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Ag	сумма
1	C(n=2)	39.84	60.26	0.10	0.07	0.05	0.04	0.31	нпо	100.67
2	C	38.71	59.38	нпо	0.57	0.15	0.06	0.25	нпо	99.12
3	R	39.23	59.97	0.04	нпо	0.16	0.08	0.36	0.04	99.88
4	C	38.84	61.48	нпо	нпо	нпо	нпо	0.14	нпо	100.46
5		38.12	61.24	нпо	нпо	нпо	0.03	0.05	нпо	99.44
6	C(n=3)	40.05	59.71	0.01	0.1	0.06	0.05	0.12	0.04	100.14
7	R	40.01	58.09	0.08	нпо	0.15	0.06	0.14	0.07	98.6
8	R	39.06	59.49	нпо	0.13	0.29	0.09	0.11	0.02	99.19
9		40.00	59.62	0.21	нпо	0.03	0.09	0.12	0.01	100.08
10		53.31	47.05	нпо	0.45	0.18	0.04	0.1	0.1	100.23
11		53.92	47.52	нпо	нпо	0.1	0.02	0.02	0.06	101.64
12	R	53.89	47.4	нпо	нпо	0.29	нпо	0.07	нпо	101.65
13	C	53.76	47.57	0.03	0.17	0.17	0.01	нпо	нпо	101.71
14	C	53.62	47.08	0.08	0.03	0.07	0.03	0.02	0.07	101
15		53.65	46.45	нпо	0.19	0.31	0.01	0.06	нпо	100.67
16		53.65	45.61	нпо	0.03	0.31	нпо	0.04	0.08	99.72
17		52.93	46.6	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	99.53
18	C	53.22	46.31	нпо	нпо	нпо	0.04	нпо	нпо	99.57
19	R	52.2	45.66	нпо	нпо	нпо	0.04	1.95	нпо	99.85
20		52.91	46.23	нпо	0.02	0.07	0.05	0.06	0.08	99.42

Примечание. Себлявр: 1–3, 10, 11 – редкометалльный флогопитовый фоскорит, Sbl-95-49, 4 – карбонати- зированный ийолит, Sbl-96-103, 5, 17 – кальцит-доломитовый карбонатит, 17 – из включений в пиррохлоре, Sbl-95-194, 12-16 – кальцит-тремолитовый карбонатит, Sbl-96-55, 18, 19 – кальцит-доломитовый карбонатит, Sbl-96-15, Вуориярви: 6 – 9, 20 – кальцитовый карбонатит, VU-430-120, 9 – из халькопирит-пирротинового включения в сфалерите. нпо – ниже предела обнаружения, C, R – центральный и краевой участки зерен, n – число анализов.

карбонатитах обоих массивов в минерале установлено до 0.1 мас. % Ag, 0.3 мас. % Pb, 0.45 мас. % Cu, пирит поздних карбонатитов Себлявра обогащен Co до 1.95 мас. %. Состав халькопирита (табл. 2) близок к стехиометричному, для минерала из Вуориярви характерно повышенное содержание Ag (0.08-0.16 мас. %), Pb (до 0.27 мас. %) и Zn (до 1.38 мас. %).

Сфалерит образуется встречается в существенных количествах в редкометалльных фоскори- тах и кальцитовых карбонатитах, а также в гидротермальных доломитовых карбонатитах. В позд- них кварц-доломитовых жилах с редкоземельной минерализацией нами были описаны крупные вы- деления минерала (первые см) в ассоциации с редким для карбонатитов гемиморфитом [9]. Fe в ми- нерале варьирует в широких пределах – от 8.4 мас. % в магматических ассоциациях, до 17.2 мас. % (марматит) в гидротермальных (табл. 2). В обогащённом Fe сфалерите содержится повышенное ко- личество Mn. В сфалерите из ранних карбонатитов обоих массивов установлено высокое содержа- ние Cd до 2.7 мас. % (рис. 2), может присутствовать до 0.1 мас. % Co и Ag. Пржибрамит является редкой разновидностью сфалерита, описан в карбонатных породах эпитеермального месторождения Ниужитанг, Китай, где Cd извлекается как попутный компонент [12].

Галенит один из наиболее поздних минералов сульфидных ассоциаций, появляется в редко- металльных фоскоритах и карбонатитах как вторичный или наложенный, и максимально концентри- руется в доломитовых карбонатитах. Минерала обогащен до 0.1 мас. % – Cd, Mn, Co, Ni, Ag и до 0.3 мас. % Zn (табл. 3)

Таблица 2. Состав халькопирита и сфалерита из пород массивов Себляярв и Вуориярви, мас. %.

№	S	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Co	Ag	Mn	сумма
1	34.95	30.42	35.23	0.21	нпо	0.15	нпо	нпо	0.04	0.03	101.07
2	33.80	30.76	33.78	0.24	нпо	0.07	0.03	0.03	0.05	0.01	98.98
3	34.77	30.22	34.38	0.38	0.06	0.18	0.01	0.06	0.02	нпо	100.09
4	34.64	30.51	34.10	0.26	нпо	0.18	0.01	0.04	нпо	нпо	99.76
5	34.56	30.60	34.96	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	100.12
6	34.67	30.11	34.11	0.44	0.05	0.08	0.03	0.03	нпо	0.03	99.58
7	34.64	30.29	34.62	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	99.55
8	34.86	30.01	33.81	1.38	нпо	0.04	нпо	0.01	0.08	0.05	100.3
9	34.49	30.76	34.6	0.24	нпо	0.23	нпо	0.06	0.12	нпо	100.63
10	34.80	29.90	32.95	1.11	нпо	0.18	0.02	0.08	0.16	нпо	99.25
11	35.10	29.99	33.02	0.27	нпо	0.20	нпо	0.03	0.13	0.02	98.86
12	34.96	30.56	33.63	0.22	0.12	0.13	0.04	0.08	0.08	нпо	99.91
13	32.18	30.49	32.51	0.30	нпо	0.27	нпо	нпо	0.13	0.01	95.99
14	33.23	10.74	нпо	52.32	2.01	0.16	нпо	0.1	нпо	0.08	98.64
15	32.84	8.93	3.41	52.81	2.71	0.06	0.01	0.19	0.06	0.02	101.04
16	33.09	10.74	0.12	52.33	2.12	0.13	0.04	0.11	нпо	0.02	98.70
17	33.45	10.07	1.44	51.37	2.33	0.10	0.03	0.19	нпо	0.02	99.00
18	33.23	8.42	0.20	59.14	нпо	0.18	0.02	0.06	нпо	0.09	100.34
19	32.72	9.43	0.25	55.28	0.01	0.23	нпо	нпо	нпо	0.06	97.98
20	33.26	11.03	нпо	53.6	нпо	нпо	0.01	0.02	0.04	нпо	97.96
21	34.36	15.12	нпо	50.4	нпо	0.01	0.04	0.06	нпо	0.21	100.20
22	34.14	14.21	0.03	51.36	нпо	0.22	0.01	0.05	0.1	0.15	100.27
23	33.41	11.03	0.09	51.80	2.11	0.09	0.02	0.08	нпо	0.15	98.78
24	33.15	9.46	0.19	50.53	2.42	0.06	нпо	0.08	0.12	0.08	96.09
25	33.13	10.54	0.14	52.32	2.05	0.05	нпо	0.06	нпо	0.02	98.31
26	33.04	9.64	нпо	52.56	2.36	0.29	нпо	0.06	0.02	0.06	98.01

Примечание. Себляярв: 1-4, 14-17 – Sbl-95-49, 5 – Sbl-96-103, 6, 18-20 – Sbl-96-55, 6 – Sbl-96-15, 21-23 – доломитовый карбонатит, Sbl-96-86; Вуориярви: 8-13, 24 – VU-430-120, 12 – включение в сфалерите.

Таблица 3. Состав галенита из карбонатитов Себляярвского массива (Sbl-96-55), мас. %.

зерно	зона	S	Pb	Mn	Si	Cd	Fe	Zn	Cu	Ni	Co	Ag	SUM
1	C	13.51	86.92	0.09	0.02	0.04	0.03	0.19	0.05	0.12	0.06	нпо	101.03
1	I	13.68	86.79	0.03	0.05	0.05	0.01	нпо	нпо	0.01	0.03	0.07	100.72
1	R	13.51	85.97	0.02	0.04	0.09	нпо	0.30	0.02	нпо	нпо	0.08	100.03
2	C	13.57	85.88	0.03	0.04	нпо	нпо	0.26	нпо	0.01	0.07	0.05	99.93
2	I	13.47	85.60	нпо	0.03	0.07	0.01	нпо	нпо	0.09	нпо	нпо	99.31
2	R	13.57	85.57	0.03	0.02	0.04	0.03	0.23	0.01	0.08	0.01	0.11	99.71
3	C	13.58	87.06	нпо	0.03	нпо	0.06	0.1	0.01	0.06	нпо	0.14	101.04

Примечание. C, I, R – центральная, промежуточная и краевая зона кристалла.

Изучение состава сульфидов из пород щелочно-ультраосновных массивов Себляярв, и Вуориярви показало, что сульфидные концентраты пород карбонатитовой серии могут быть перспективны на Cu, Zn, Cd и Ag. Установлено присутствие Ag (среднее 0.1 мас. %) в халькопирите, пирите, сфалерите и галените. Сфалерит ранних генераций может обогащаться до 3 мас. % Cd, который можно учитывать как попутный компонент при переработке редкометальных, обогащенных суль-

фидами руд. Смена ассоциаций главных сульфидных минералов от ультрабазитов к карбонатитам проходит по универсальной схеме: пирротин моноклинный + пирит (пироксениты) → пирротин гексагональный + сфалерит-Сд, халькопирит, пирит (фоскориты и кальцитовые карбонатиты) → пирит, сфалерит-Fe, халькопирит, галенит (доломитовые карбонатиты).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00590.

Литература

1. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова // СПб: «Роза ветров». 2011. 224 с.
2. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир. 1981. 575 с.
3. Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И., Балаганская Е.Г., Вурсий Г.Л. Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона // Апатиты. КНЦ РАН. 2002. Геология и полезные ископаемые Кольского п-ва. Т. 2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика. С. 48-63.
4. Егоров Л.С. Ййолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири) // Л.: Недра. 1991. 260 с.
5. Кирнарский Ю.М. Минералогическое обоснование комплексной оценки минерального сырья массива Себляяр (по результатам НИР 4-81-2504, 4-81-3424) // Апатиты. 1983. ГИ КолФАН СССР. Отчет по результатам научно-исследовательских работ. 70 с.
6. Путинцева Е.В., Петров С.В., Филиппов Н.Б. Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения // Обогащение руд. 1997. № 5. С. 22-25.
7. Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н. Платинометаллическая и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно-ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия) // ЗВМО. 1995. № 5. С. 1-15.
8. Соколов С. В., Шевченко С. С., Беляев Г.М., Макарова Ю. В., Ладыгина М.Ю., Юрченко Ю.Ю., Марченко А. Г., Арестов Ю. А., Савичева О. А. Оценка перспектив Карело-Кольского региона на эндогенное благороднометаллическое оруденение по геохимическим данным // Регион. геология и металлогения. 2011. № 48. С. 87-97.
9. Сорохтина Н.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Гемиморфит из карбонатитов Кольского полуострова // ЗВМО. 2000. 129. 2. С. 80-85.
10. Шпаченко А.К., Савченко Е.Э. Минералы теллура и висмута в карбонатитах и щелочных породах Кольского полуострова Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России. Мат. XIV Геологического съезда Республики Коми. Т. 2. Сыктывкар. Геопринт 2004. С. 244-246.
11. Шпаченко А.К., Нерадовский Ю.Н., Савченко Е.Э. Аргентопентландит в коренных породах Ковдорского массива // Тр. VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 2010 г. – Апатиты: Изд-во: ООО К & М, 2010. С. 115-117.
12. Lin Ye Origin of mineralizing fluid of Niujiatong Cd-rich Zinc Deposit Duyun, Guizhou, China. Goldschmidt Conference Abstracts 2005, A 851.
13. Osadchii E.G., Chareev D.A. Thermodynamic studies of pyrrhotite–pyrite equilibria in the Ag–Fe–S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723 K and total pressure of 1 atm//Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (2006) 5617-5633