

## СУЛЬФИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ КАРБОНАТИТОВ И ФОСКОРИТОВ ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ) И ИХ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

© 2019 г. Н. В. Сорохтина<sup>а,\*</sup>, Л. Н. Когарко<sup>а</sup>, В. А. Зайцев<sup>а</sup>,  
Н. Н. Кононкова<sup>а</sup>, А. М. Асавин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 19  
e-mail: \* nat\_sor@rambler.ru*

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 13.02.2019 г.

Принята к публикации 14.02.2019 г.

Впервые на примере щелочно-ультраосновного Гулинского массива (Полярная Сибирь) в сульфидсодержащих фоскоритах и карбонатитах, выделенных из них магнетитовых и сульфидных концентратов, проведено комплексное исследование (нейтронно-активационный, рентгенофлуоресцентный и рентгеноспектральный зондовый анализы) минеральных форм нахождения Au и Ag и распределения благородных металлов. Установлено, что сульфидные концентраты карбонатитов являются наиболее обогащенными в отношении благородных металлов — до 2.93 ppm Pt, 61.6 ppm Au и 3.61 ppm Ag.

Пирротин, джерфишерит, халькопирит и пирит — наиболее распространенные сульфиды и главные концентраты Au и Ag. Самый поздний парагенезис, представленный халькопиритом, Ag-обогащенным джерфишеритом, ленаитом, штернбергитом и самородным серебром, содержит значимые концентрации Ag. Согласно широкому распространению калиевых сульфидов и выявленным в пирротине полифазным включениям расвумита, K-Na-Ca карбоната, карбоцернаита, стронцианита, галенита, халькопирита, штернбергита, ленаита и самородного серебра, сульфиды формировались в условиях повышенной активности K, Na, Sr, LREE, F, Cl и S. Хлор, обладающий высокой способностью к комплексообразованию с серебром, мог быть агентом переноса благородных металлов в карбонатитах.

Кристаллизация ранних джерфишерит-пирротиновых ассоциаций фоскоритов и карбонатитов начиналась при температуре не менее 500°C и продолжалась до образования поздних Ag-содержащих сульфидов при температуре не более 150°C. Породы карбонатитовой серии на поздних низкотемпературных стадиях могут обогащаться Au и Ag и являться одним из источников при образовании золотоносных россыпей.

**Ключевые слова:** фоскориты и карбонатиты Гулинского массива, Полярная Сибирь, сульфиды, благородные металлы

**DOI:** 10.31857/S0016-752564111111-1132

### ВВЕДЕНИЕ

Формирование руд благородных металлов традиционно связывают с месторождениями перидотитовых массивов, расслоенных интрузий ультраосновных и основных пород, гидротермальных проявлений (Некрасов, 1991; Авдонин и др., 1998; Лазаренков и др., 2002; Новгородова, 1983). Известно, что в щелочно-ультраосновных с карбонатитами массивах описаны рудопроявления с широким набором полезных компонентов: магнетит-обогащенные фоскориты и карбонатиты, перовскитовые руды пород ультраосновной и карбонатитовой серий, редкометалльные фоскориты и карбона-

титы с бадделейтом, цирконолитом, кальцититом, минералами гр. пирохлора. В последние годы появились публикации о перспективности щелочных, щелочно-ультраосновных с карбонатитами массивов на благородные металлы (Гавриленко и др., 2002; Сазонов и др., 2001; Горошко, Гурьянов, 2004; Rudashevsky et al., 2004; Когарко, Сенин, 2011; Рябчиков, Когарко, 2012; Малич др., 2013; Рябчиков и др., 2016). Например, в пределах Сибирской платформы обогащение благородными металлами карбонатитов установлено в Таймырской карбонатитовой провинции, где в жильных кальцитовых сульфидсодержащих карбонатитах содержание

Au составляет от 0.1 до 0.4 ppm, Ag до 40 ppm, Pt до 0.04 ppm, Pd до 0.024 ppm (Проскурнин и др., 2010). Повышенная концентрация Au в породах объясняется авторами его высоким содержанием (от 0.6 до 4900 ppm) в пирите, пирротине, сфалерите, арсенидах кобальта и никеля. В редкометалльных карбонатитах, обогащенных сульфидами (пирит, халькопирит, пирротин, сфалерит, галенит) Ингилийского массива Алданской щелочной провинции, установлены содержания Au до 0.6 г/т, Pt до 0.01–0.03 г/т (Горошко, Гурьянов, 2004). Наиболее изученными щелочно-ультраосновными интрузиями с благороднометалльной минерализацией на сегодняшний день являются Палабора, ЮАР, и Ковдор, Кольский полуостров, в которых обогащение благородными металлами отмечено в сульфидсодержащих фоскоритах и карбонатитах (Гавриленко и др., 2002; Путинцева и др., 1997; Рудашевский и др., 2001; Rudashevsky et al., 2004; Petrov et al., 2018).

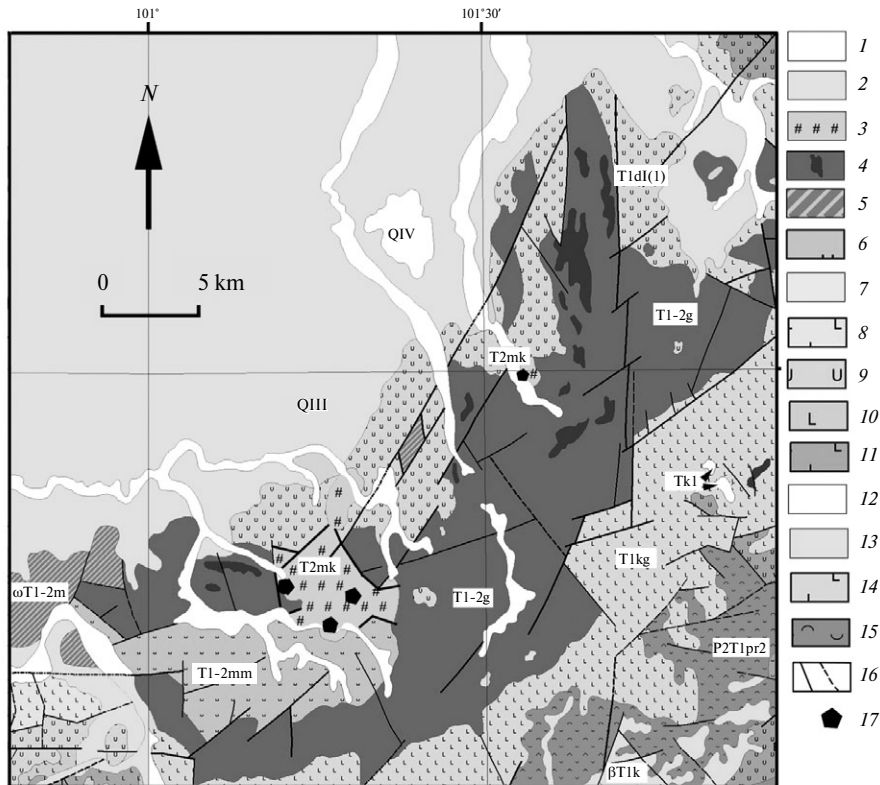
Особенностью Гулинского щелочно-ультраосновного с карбонатитами массива является распространение на его территории в отложениях рек и ручьев россыпных месторождений минералов платиновой группы и золота (Симонов и др., 1995; Малич, Лопатин, 1997; Малич, 1999; Сазонов и др., 2001). Вопрос об источниках россыпей на этой территории остается дискуссионным, т.к. значимые коренные проявления благороднометалльной минерализации не выявлены, за исключением обнаруженных зерна самородного осмия (Балмасова и др., 1992) и зерна самородного золота в ассоциации с пирротинном, пентландитом, халькопиритом и акантитом в дунитах массива (Когарко, Сеннин, 2011). В то же время при изучении минералов-узников самородного золота — оливина, группы пироксенов, цирконолита и др. — было установлено, что их составы близки к составам аналогичных минералов щелочных и карбонатитовых пород массива (Сазонов и др., 2001; Малич и др., 2013; Рябчиков и др., 2016), следовательно, эти породы могли быть одним из источников россыпей.

Детальных комплексных исследований сульфидных парагенезисов в породах щелочно-ультраосновных массивов Маймеча-Котуйской провинции не проводилось. Существует несколько публикаций по составу отдельных сульфидов: пирротина, пирита, джерфшера из карбонатизированного пироксенита, мелилитолита и фоскорита (Henderson et al., 1999; Kogarko et al., 1991; Сазанов и др., 2001;

Zaccarini et al., 2007), но не из карбонатитов. Задачей данной работы являлось геохимическое изучение сульфидсодержащих пород карбонатитовой серии Гулинского массива и их перспективности на благородные металлы, детальная характеристика генетических взаимоотношений и состава сульфидов, оценка температур их формирования.

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУЛИНСКОГО МАССИВА И ОПИСАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Гулинский массив (70°52' N, 101°16' E) — крупнейшая щелочно-ультраосновная интрузия Маймеча-Котуйской провинции (Егоров, 1991), состоящая из ультраосновной и щелочной серий пород; заключительные этапы формирования массива представлены фоскоритами и карбонатитами. Выходящая на поверхность часть массива площадью около 470 км<sup>2</sup> образована комплексом ультраосновных пород — дунитами с хромититами и клинопироксенитами (рис. 1). Л.С. Егоровым определено 7 интрузивных фаз внедрения массива от дунитов до пород карбонатитовой серии. Наиболее ранние породы — дуниты, в большинстве случаев сильно серпентинизированы. На юго-западе дунитовый комплекс перекрывается меймечитами, в центральной части прорван штоками ийолит-карбонатитового комплекса, площадью около 30 км<sup>2</sup>. В составе ийолит-карбонатитового комплекса, в последовательности от ранних к поздним, выделяют следующие серии пород: якупирангит-уртировую, фойяит-нефелиново-сиенитовую и карбонатитовую (Егоров, 1991). Породы карбонатитовой серии представлены фоскоритами и карбонатитами, в которых породообразующими минералами являются силикаты, карбонаты, фосфаты (главным образом апатит) и оксиды (с преобладанием магнетита, в меньшей степени Ti-, Zr-, Nb-оксидов). По количественному соотношению этих минералов проводится петрографическое различие между фоскоритами и карбонатитами. Карбонатитами принято считать разнотельные магматические породы, содержащие более чем 50 об.% карбонатов и около 20 об.% силикатов (Le Maitre, 2002). Позже было предложено считать карбонатитами породы с содержанием более 30 об.% магматического карбоната, вне зависимости от содержания силикатной составляющей (Mitchell, 2005). Фоскориты как петрографический тип пород, главными



**Рис. 1.** Упрощенная геологическая карта Гулинского щелочно-ультраосновного с карбонатами массива, Полярная Сибирь (Малич, Лопатин, 1997; Лопатин, 1998). 1 — аллювиальные отложения (QIV), 2 — аллювиальные отложения (QIII), 3 — ийолит-карбонатитовый Маймечинско-Котуйский комплекс (T2mk), 4 — клинопироксенит-дунитовый Гулинский комплекс (σT1-2g), 5 — субвулканические породы Маймечинского комплекса (ωT1-2m), 6 — маймечинская свита (T1-2mm), 7–9 — породы пикрит-меланонэфелинитового Дельканского комплекса (σT1dl, σT1dl(2), σT1dl(1)), 10, 11 — Тыванкинская толща (T1tv(2), T1tv(1)), 12 — Коготокский долеритовый комплекс (βT1k), 13 — Катангский долеритовый комплекс (тт βT1kt), 14 — Коготокская свита (T1kg), 15 — Правобоярская свита (P2-T1pr2), 16 — разломы; 17 — место отбора образцов.

минералами которых являются магнетит, оливин и апатит, впервые были выделены в щелочно-ультраосновном массиве Палабора (Russell et al., 1954). Согласно Л.С. Егорову, первыми из пород карбонатитовой серии в Гулинском массиве образуются обогащенные оливином (более 30 об.%) фоскориты с различным набором темноцветных минералов — монтичеллита, диопсида, флогопита, затем формируются крупнозернистые кальцитовые карбонатиты, далее — обедненные оливином фоскориты, мелкозернистые кальцитовые и доломитовые карбонатиты. Породы карбонатитовой серии внедряются в виде штоков или дайковых тел, вызывая реакционные «метасоматические» процессы в магматических породах ранних фаз внедрения. На территории массива вскрыто два крупных штока, сложенных породами карбонатитовой серии, — Северный и Южный.

В данной работе рассмотрены парагенезисы сульфидсодержащих (содержание сульфидов

в породе от 0.5 об.%) фоскоритов и карбонатитов, отобранных из коренных проявлений и керна скважин (рис. 1).

Образцы 97-46 и 97-47, скв. 16, гл. 126 и 115 м соответственно, представлены среднезернистым магнетит-диопсид-флогопитовым фоскоритом, в котором монтичеллит, кирштейнит, кальцит, пирротин, джерфишерит, сфалерит, халькопирит и пирит являются распространенными минералами. Сульфиды образуют в породе прослой и линзы, мощностью до 3 см.

Ранний крупнозернистый кальцитовый карбонатит, контактирующий с фоскоритами (обр. 97-57, скв. 15, гл. 110 м) в качестве второстепенных минералов содержит флогопит, магнетит, фторапатит. Сульфидная ассоциация представлена сростками зерен пирротина, нарастающими на него джерфишеритом и пиритом, во включениях в пирротине установлены фторапатит, магнетит, карбонаты K, Na, Sr и REE, расвумит, штернбергит или аргентопирит,

леннаит, самородное серебро, сфалерит. Образец G15-55 из той же скважины (коллекция К.Н. Малича) сложен среднезернистым кальцитовым карбонатитом с акцессорными бадделитом, пирохлором и торианитом. Сульфиды равномерно распределены в породе и представлены пирротином с включениями кобальтпентландита, пиритом, джерфишеритом, халькопиритом, галенитом и сфалеритом.

В раннем среднезернистом кальцитовом карбонатите (обр. 85-133, скв. 37, гл. 25 м) с монтичеллитом, фторапатитом, магнетитом, кальцитритом и перовскитом, пирротин и пирит образуют рассеянную вкрапленность.

В составе среднезернистого редкометалльного кальцитового карбонатита (обр. 85-125, обнажение около ручья Дальнего) среди второстепенных установлены монтичеллит, флогопит, и фторапатит, акцессорных — магнетит, перовскит, бадделит, кальцитрит, минералы гр. пирохлора, обогащенные U, Th и Ta, торианит. Пирит и пирротин присутствуют в существенных количествах (до 1 об.%) и часто образуют крастания с редкометалльными фазами.

В доломитизированном кальцитовом карбонатите (обр. 85-109, обнажение из Южного карбонатитового штока) среди акцессорных минералов определены фторапатит, магнетит, минералы гр. пирохлора, пирротин, пирит и джерфишерит. Сульфиды образуют равномерную рассеянную вкрапленность.

Образец среднезернистого кальцит-доломитового карбонатита поздней стадии формирования (обр. 85-112, обнажение около р. Гулэ) содержит акцессорные магнетит, фторапатит, пирротин и пирит, сульфиды в породе образуют тонкие (первые мм) сульфидные прожилки.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение вариаций содержаний макро- и микроэлементов в породах карбонатитовой серии и выделенных из них магнетитовой и сульфидной фракций, изучение состава минералов проводились в ЦЛАВ ГЕОХИ РАН методами РФА, НАА, ИСП МС, РСМА.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) петрогенных и примесных элементов выполнялся на спектрофотометре со сканирующим каналом AXIOS Advanced фирмы PANalytical B.V., Голландия (аналитик И.А. Рощина). Результаты контролировались по независимым анализам стандартных образцов ООКО 301 —

для большинства элементов, СВТ-9 — для Nb, Сц1 — для Zr, для сульфидных фракций — ГСО-1230-77, ГСО-3594-86, ГСО-3596-86. Градуировочные образцы и пробы для анализа готовили прессованием таблеток, диаметром 40 мм, из навески массой 5 г, растертой до 200 меш, со связующим веществом 2%-ого водного раствора поливинилового спирта. Уровень точности соответствовал требованиям ОСТ 41-08-205-99 (Стандарт отрасли, 1999).

Определение Au, Ag и элементов платиновой группы в малых навесках (5 мг) проб пород, фракций магнетита и сульфидов проводилось нейтронно-активационным методом с микропробирным концентрированием на никелевой подложке (аналитик Г.М. Колесов). Помещенные в алюминиевый пенал пробы облучали нейтронами 15–20 часов в тепловом канале ядерного реактора (МИФИ). После охлаждения пробы упаковывали в чистые ампулы для уменьшения фона и измеряли активность 2–3 раза (через 5–7 и 15–30 дней после облучения) на германиевых детекторах (ORTEC) и 4096-канальном анализаторе импульсов NUC-8192 (EMG, Венгрия). Определение элементов и расчет их содержаний проводили в автоматическом режиме с помощью компьютерных программ, разработанных в ГЕОХИ РАН, и банка данных гамма-спектров изотопов индивидуальных элементов, нормированных к единице массы элемента, потоку нейтронов, используемых для облучения, к единичным значениям времени облучения, охлаждения и измерения. Для повышения чувствительности определения содержания микроэлементов до  $10^{-14}$  г применялась методика вычитания фона интенсивных фотопиков с жестким гамма-излучением. Ошибка при определении складывалась из двух операций: микропробного выделения благородных металлов (порядка 5–10%) и НАА-определения Au, Ag, Os, Ir — 10–20%, Ru — 20–30%, Pt — 30%. Для сравнения полученных данных и обсуждения результатов исследования в статье приведено содержание Ag, Ba, Sr и REE, полученное методом ICP-MS на масс-спектрометре Finnigan Element XR (аналитик Я.В. Бычкова) с типичной погрешностью 3% и коррекцией содержания Ag на концентрацию Zr (Зайцев и др., 2018).

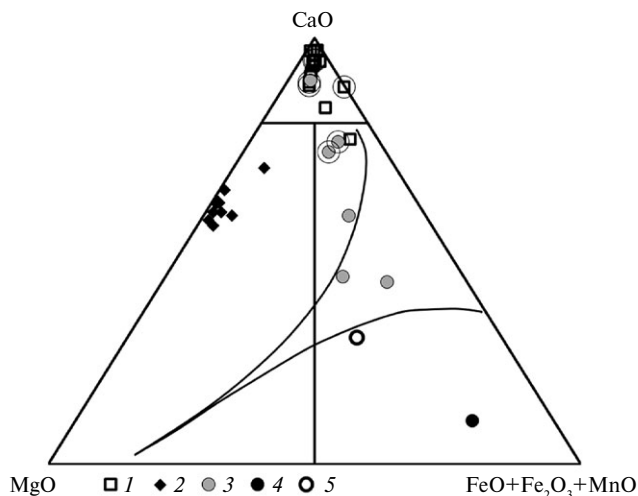
Состав минералов изучен методом рентгено-спектрального микроанализа (Cameca SX-100 с четырьмя спектрометрами). Были выбраны следующие параметры: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда варьировался от 20 до 50 нА

в зависимости от физико-химических особенностей исследуемого образца (устойчивость под воздействием пучка электронов, величина микронеоднородностей, гомогенность состава, физическое состояние поверхности). Учитывая эффекты взаимного наложения линий, а также смещение пика аналитических линий в зависимости от видов химической связи, были выбраны стандартные образцы-сравнения: *KKa* — ортоклаз, *NaKa* — жадеит, *CuKa* — синтетический  $\text{FeCuS}$ , *NiKa* — синтетический  $\text{NiS}$ , *CoKa* —  $\text{Co}$  металлический, *AgLa* — синтетический  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , *AuLa* —  $\text{Au}$  металлическое, *PbMa* синтетический  $\text{PbS}$ , *CdLa* — синтетический  $\text{CdS}$ , *ClKa* — ванадинит, *SKa* и *ZnKa* — синтетический  $\text{ZnS}$ , предоставленные Смитсоновским институтом (Department of Mineral Sciences, National Museum of Natural History Smithsonian Institution, США, Вашингтон).

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД КАРБОНАТИТОВОЙ СЕРИИ ГУЛИНСКОГО МАССИВА

Состав петрогенных элементов сульфидсодержащих фоскоритов и карбонатитов, выделенных из них сульфидной и магнетитовой фракций (РФА анализ) представлен в табл. 1 и нанесен на классификационную диаграмму карбонатитов (рис. 2) (Woolley, Kempe, 1989), где для сравнения показан состав фоскоритов массивов Палабора и Ковдор (Krasnova et al., 2004).

Сульфидсодержащие кальцитовые карбонатиты попадают в поле севитов (рис. 2), а два образца изученных фоскоритов — в область железистых карбонатитов. С учетом ранее полученных данных по породам карбонатитовой серии Гулинского массива (Когарко и др., 1997) в эволюции фоскоритов отмечается ярко выраженный тренд, ведущий к росту содержания кальция и обусловленный фракционированием оливина. Положение точек составов сульфидсодержащих карбонатитов и фоскоритов в области обогащения Fe можно объяснить кристаллизацией фоскоритового расплава, в котором в ходе фракционирования оливина и кальцита в остаточной жидкости накапливался магнетит и железосодержащие сульфиды. Наши данные подтвердили общую тенденцию изменения магнезиальности и железистости пород карбонатитовой серии Гулинского массива, обнаруженную ранее (Когарко и др., 1997). Расположение составов пород карбонатитовой серии



**Рис. 2.** Состав пород Гулинского массива и крупнейших комплексов мира на классификационной диаграмме карбонатитов (Woolley, Kempe, 1989) (мас.%). Составы по Гулинским породам нанесены по нашим и литературным данным (Когарко и др., 1997): 1 — кальцитовые карбонатиты, 2 — доломитовые карбонатиты, 3 — фоскориты, обведены контуром — сульфид-обогащенные разновидности; 4 — фоскориты массива Палабора (Krasnova et al., 2004); 5 — фоскориты массива Ковдор (Krasnova et al., 2004); эволюционные тренды изменения магнезиальности и железистости пород карбонатитовой серии Гулинского массива приведены по работе Л.Н. Когарко с соавт. (1997).

Гулинского массива вблизи составов кальцита, доломита и, по-видимому, магнетита на диаграмме  $\text{MgO-CaO-FeO+Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$  позволяет предположить ведущую роль явлений куммуляции этих минералов в процессах дифференциации карбонатитовых расплавов.

Концентрация благородных металлов в карбонатитах и полученных из них сульфидной и магнетитовой фракций определялась методом нейтронной активации, в некоторых случаях концентрация серебра измерялась методом ИСП МС (табл. 2). Карбонатиты характеризуются близким содержанием платиноидов с выраженной платиновой спецификой. В сульфидных минеральных концентратах содержание Pt может достигать до 2.93 ppm (редкометалльный кальцитовый карбонатит). Кальцитовые карбонатиты ранней стадии обеднены осмием и иридием по сравнению с магнетитовым концентратом из них, в более поздних редкометалльных карбонатитах содержание тугоплавких платиноидов увеличивается. В сульфидных концентратах карбонатитов содержание платиноидов, золота и серебра существенно выше,

**Таблица 1.** Состав фоскоритов, карбонатитов и выделенных из них сульфидной (с) и магнетитовой (м) фракций, Гулинский массив по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Ком- понент	Фоскорит		Кальцитовый карбонатит							Кальцит-доломитовый карбонатит				
	97-47	97-46	97-57	85-133	85-133с	85-133м	85-125	85-125с	85-125м	85-109	85-109с	85-109м	85-112	85-112м
SiO <sub>2</sub>	16.18	9.54	0.72	5.92	11.63	1.43	0.11	1.94	3.04	0.88	2.88	1.66	1.05	1.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	1.48	0.25	0.69	0.28	0.62	0.16	0.51	1.63	0.09	0.13	0.21	0.21	0.61
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.20	0.02	0.07	0.08	2.98	0.01	0.046	0.27	0.03	0.33	3.67	0.05	1.45
FeO	9.34	10.26	1.60	2.25	22.36	87.23	5.92	65.81	80.72	1.26	62.35	86.38	2.38	89.27
MnO	0.43	0.08	0.06	0.17	0.28	1.672	0.12	0.119	0.65	0.06	0.072	1.074	0.13	0.42
K <sub>2</sub> O	0.25	0.71	0.02	0.27	1.07	0.05	2.89	0.05	0.05	0.09	0.08	0.05	0.13	0.04
CaO	44.22	46.62	57.2	48.63	22.97	1.26	51.20	9.02	3.13	53.26	8.88	2.14	50.21	2.97
MgO	6.43	4.68	1.52	3.42	8.7	3.38	0.13	3.72	8.02	1.50	2.55	2.29	3.70	2.78
Na <sub>2</sub> O	0.21	0.22	0.14	0.21	0.12	0.14	0.08	0.11	0.17	0.13	0.11	0.16	0.14	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.32	16.77	5.34	6.16	3.16	0.61	8.26	0.89	0.4	4.79	1.44	0.95	0.15	0.20
LOI	5.2	6.36	31.48	30.45	23.22	нпо	29.09	нпо	0.96	36.12	нпо	нпо	41.01	нпо
F	но	0.39	но	но	но	но	0.13	но	но	0.13	но	но	0.03	но
S	0.07	1.69	0.29	0.02	5.56	0.08	0.08	16.84	0.13	0.17	20.99	0.28	0.06	0.12
Сумма	99.59	99.00	98.64	98.26	99.43	99.44	98.18	99.06	99.17	98.5300	99.81	98.87	99.26	99.75
Cr	30	10	30	10	20	10	нпо	30	80	22	нпо	30	44	60
V	122	118	32	50	55	475	34	132	717	30	104	1611	26	764
Co	43	142	60	11	418	102	21	1094	55	10	472	87	18	95
Ni	25	225	19	10	24	42	нпо	7	нпо	нпо	35	52	нпо	нпо
Cu	84	3686	75	79	3908	99	нпо	8	нпо	60	783	131	33	76
Zn	55	49	22	52	93	857	92	155	607	23	145	1026	43	500
Rb	нпо	14	нпо	нпо	11	нпо	нпо	нпо	нпо	12	7	нпо	11	нпо
Sr	3380	5606	9484	13653	1928	84	7571	617	320	11155	703	149	4851	155
Sr*	но	но	но	но	но	но	3827	но	но	9672	но	но	4034	но
Y	74	115	43	139	45	9	49	10	7	40	9	нпо	20	7
Zr	нпо	нпо	нпо	нпо	78	37	185	92	30	112	47	18	117	23
Nb	12	нпо	нпо	7	25	21	441	81	271	33	36	12	11	143
Ba	210	390	240	290	250	нпо	831	740	770	680	140	40	807	нпо
Ba*	но	но	но	но	но	но	394	но	но	307	но	но	436	но
As	11	16	нпо	нпо	нпо	26	9	13	нпо	10	20	нпо	9	нпо
Pb	нпо	нпо	нпо	11	11	нпо	нпо	нпо	нпо	44	6	нпо	30	нпо
U	нпо	9	8	нпо	10	нпо	270	203	61	нпо	нпо	нпо	нпо	10
Th	нпо	8	57	нпо	7	нпо	320	215	29	нпо	нпо	8	нпо	10
TR	но	но	но	но	но	но	1217	но	но	622	но	но	117	но

Примечания. Оксиды макроэлементов, F и S приведены в мас.%, микроэлементы — в ppm; но — не определялся, нпо — ниже предела обнаружения. \* — Измерено ICP MS методом.

чем в исходных породах, в концентратах из ранних кальцитовых карбонатитов содержание Au достигает 61.6 ppm, в концентратах из кальцит-доломитовых карбонатитов обнаружено 3.61 ppm Ag. Наибольшее содержание серебра — 8 ppm — установлено в усредненном по семи образцам фоскорите, именно в кальцитовом карбонатите из зоны контакта с такими фо-

скоритами была обнаружена нами наложенная серебряная минерализация.

### СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

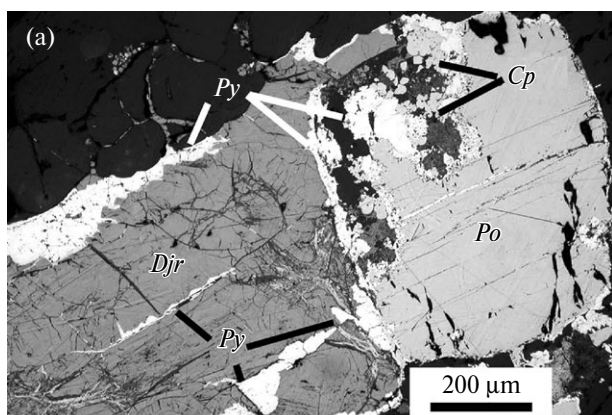
В ранних типах пород карбонатитовой серии сульфиды наиболее разнообразны по минеральному составу, особенно в зонах контакта фоскоритов и кальцитовых карбонатитов,

**Таблица 2.** Состав благородных металлов в породах карбонатитовой серии Гулинского массива по данным НАА и ИСП МС (\*) анализов

Образец	Os	Ir	Ru	Pt	Au	Ag
85-133п	0.31	0.23	3.8	120	14.1	0.36
85-133м	1.9	1.8	нпо	150	1.2	0.2
85-133с	0.47	0.61	4.4	210	61.6	1.45
85-125п	2.5	1.1	13	1200	0.40	0.22*
85-125с	1.04	0.5	11	2930	5.50	0.77
85-109п	0.08	0.11	5.2	95	0.62	0.15*
85-109м	1.2	0.41	8.9	82	0.19	0.03
85-109с	1.3	1.7	22	230	21.6	0.72
85-112п	1.2	0.82	3.2	250	0.52	0.19*
85-112м	0.54	0.54	9.1	60	0.45	0.08
85-112с	1.3	0.87	5.3	100	10.80	3.61
Фоскориты (n=7)	но	но	но	но	но	7.78*
Кальцитовые карбонатиты (n=12)	но	но	но	но	но	0.14*
Доломитовые карбонатиты (n=12)	но	но	но	но	но	0.12*

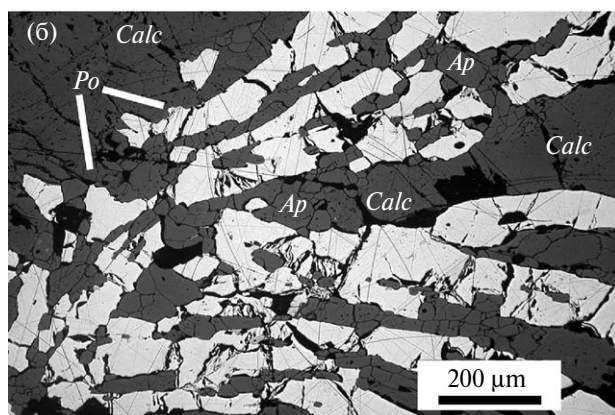
Примечания. Os, Ir, Ru, Pt приведены в ppb, Au и Ag — в ppm. В номере образца буквами показан состав анализируемого материала: п — порода, м — магнетитовый концентрат, с — сульфидный концентрат; нпо — ниже предела обнаружения, но — не определено, n — число суммированных образцов.

где они образуют значительные концентрации (около 5 об.%). В поздних доломитовых карбонатитах сульфиды формируют рассеянную вкрапленность, представлены пиритом и марказитом.



*Пирротин*  $Fe_{1-x}S$  является самым распространенным сульфидом ранних типов пород карбонатитовой серии Гулинского массива, также он описан в карбонатизированном пироксените, где образует крупные зерна, замещенные халькопиритом, галенитом и джерфишеритом (Zaccarini et al., 2007).

В фоскоритах, кальцитовых и кальцит-доломитовых карбонатитах минерал кристаллизуется в форме гипидиоморфных кристаллов (0.5–3 мм) и их «пальчатых» сростков в кальцит-апатитовой матрице (рис. 3). Пирротин образуется после главных минералов пород — апатита, кальцита, форстерита, диопсида и магнетита, часто захватывая их в виде включений. На ранних стадиях пирротин образует равновесные сростания с джерфишеритом (рис. 3), на более поздних — замещается этим минералом. В зернах раннего пирротина встречаются микронные экслюзионные включения расвумита и кобальтпентландита (рис. 4), а также флюидные включения каплевидной формы карбонат-силикатного или карбонат-магнетитового составов (рис. 5а, б), состоящие из доломита, кальцита, стронцианита, Sr-REE и K-Na-Ca карбонатов, сфалерита, минералов гр. слюд. В краевой части одного из кристаллов пирротина по трещинам совместно с пиритом и халькопиритом обнаружены серебряные фазы — ленаит, штернбергит или аргентопирит и самородное серебро (рис. 5в, г). Послойная сошлифовка одной из таких зон вскрыла полифазное включение неправильной формы (рис. 5в–е), микронным методом в котором были определены магнетит, доломит, кальцит, сфалерит, K-Na-Ca карбонаты, карбоцернаит.



**Рис. 3.** Морфология выделений сульфидов: равновесная кристаллизация джерфишерита — *Djr* и пирротина — *Po*, замещенных пиритом — *Py* и халькопиритом — *Cr*, обр. 97-46; магнетит-диопсид-флогопитовый фоскорит (а); пальчатые сростки гипидиоморфных кристаллов пирротина с включениями фторапатита — *Ap* в раннем кальцитовом — *Cal* карбонатите, обр. 97-57 (отраженный свет) (б).

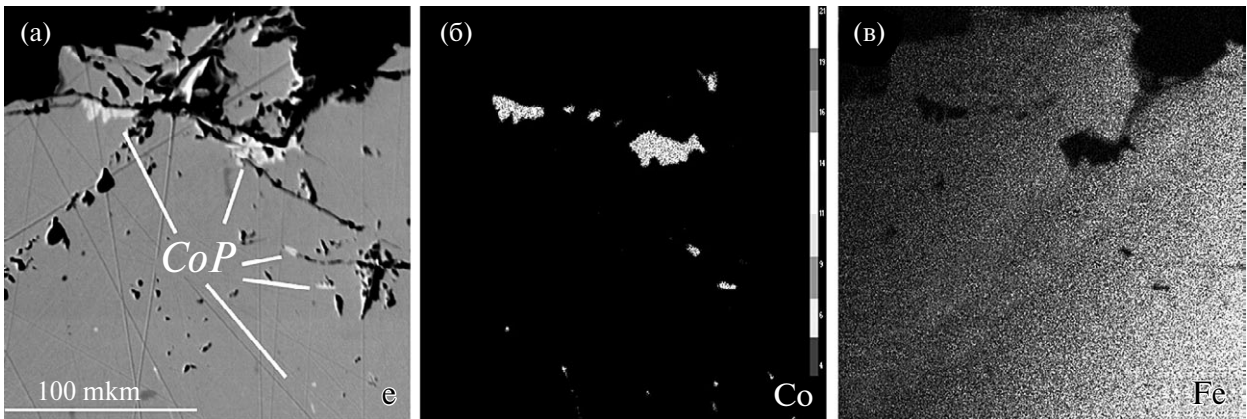
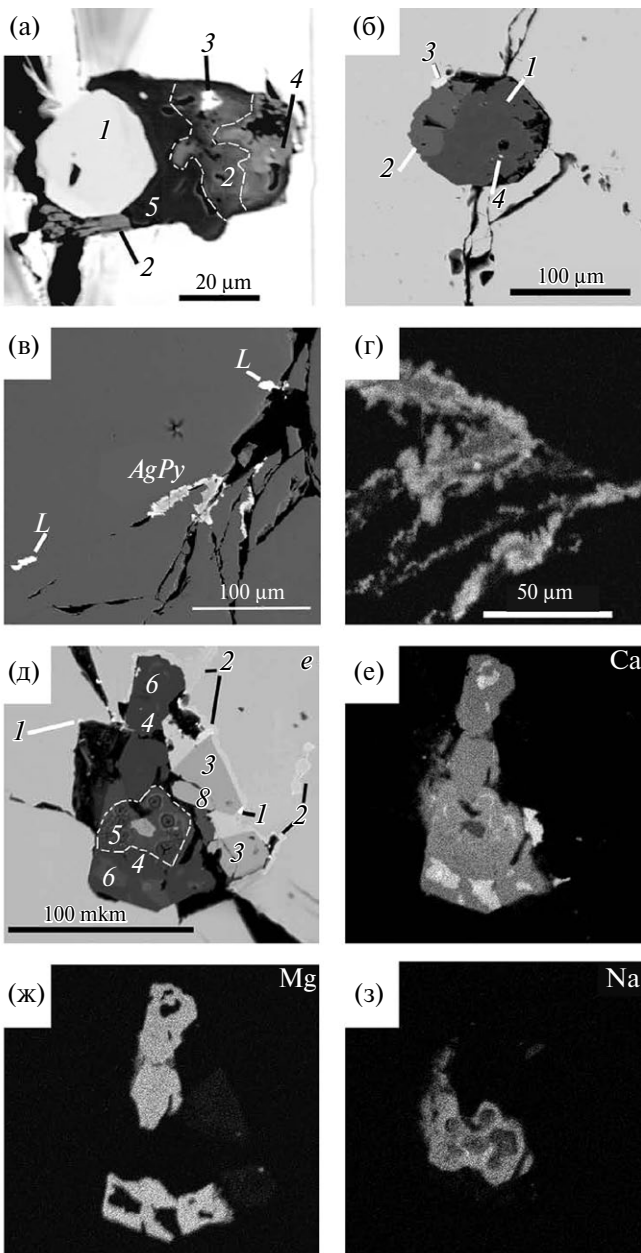


Рис. 4. Морфология выделений кобальтпентландита — *CoP* в пирротине из кальцит-флогопитового карбонатита (обр. G15-55): изображение в отраженных электронах (а) и характеристическом излучении указанных элементов (б, в).



Химический состав пирротина из фоскоритов, карбонатитов и карбонатизированных пироксенитов Гулинского массива (Zaccarini et al., 2007) приведен в табл. 3. Состав минерала из всех типов пород характеризуется колебанием содержания Fe пределах 4 мас.%. Состав и соотношение примесных элементов варьируют, их концентрации не превышают первых десятых процента. Исключение составляет повышенная концентрация Co до 10 мас.% и Cu до 1.2 мас.% в краевых частях раннего пирротина, в котором наблюдаются включения кобальтпентландита и обрастание джерфшеритом. В пирротине из пород карбонатитовой серии отмечается примесь до 0.2 мас.% Au и до 0.3 мас.% Ag. Состав карбонатов из полифазных включений в пирротине приведен в табл. 4.

Кобальтпентландит  $(Co, Ni, Fe)_9S_8$  установлен в Гулинском массиве впервые. Минерал образует тонкие экслюзионные ламели в краевых частях зерен пирротина из кальцитового карбонатита (рис. 4). Подобные взаимоотношения кобальтпентландита с пирротинном описаны в карбонатитах Ковдора, Кольский п-ов, и Палаборе, ЮАР (Балабонин и др., 1980а; Булах и др., 1998;

Рис. 5. Полифазные включения в пирротине из кальцитового карбонатита (обр. 97-57) состоящие: из (а) магнетита — 1, кальцита — 2, Sr-REE карбоната — 3, K-Na карбоната — 4, доломита — 5; (б) доломита — 1, кальцита — 2, магнетита — 3, стронцианита — 4; (в) и (г) штернбергита или аргентопирита — *AgPy* и ленаита — *L*; (в-з) самородного серебра — 1, штернбергита или аргентопирита — 2, магнетита — 3, доломита — 4, K-Na-Ca карбоната — 5, кальцита — 6, карбоцернита — 7, сфалерита — 8. Изображение в отраженных электронах (а-в, д) и характеристическом излучении указанных элементов (г, е-з).



Таблица 3. Состав пирротина из пород Гулинского массива, мас.%

Компонент	97-46		97-47		97-57		G15-55		85-125	85-112	Px*
	C n=8	R n=4	C n=12	R n=3	C n=14	R n=3	C n=4	R n=3	n=4	n=6	n=5
Fe	60.83	61.40	59.90	60.23	60.12	60.30	60.00	56.85	62.73	60.18	59.63
Co	0.21 (0.28)	0.19 (0.28)	0.17 (0.23)	0.19 (0.21)	0.27 (0.36)	0.28 (0.35)	0.39 (0.46)	3.46 (9.94)	0.21 (0.44)	0.33 (0.36)	0.14 (0.23)
Ni	0.14 (0.80)	0.05 (0.07)	0.01 (0.09)	0.02 (0.04)	0.03 (0.14)	0.03 (0.06)	0.13 (0.46)	нпо	0.01 (0.03)	0.01 (0.02)	0.20 (0.30)
Cd	нпо	нпо	0.02 (0.13)	нпо	0.08 (0.36)	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Zn	0.01 (0.06)	нпо	0.02 (0.12)	нпо	0.03 (0.13)	нпо	0.05 0.19	0.01 0.04	нпо	нпо	нпо
Cu	0.03 (0.10)	0.01 (0.03)	0.02 (0.07)	нпо	0.04 (0.13)	0.02 (0.06)	0.03 (0.12)	0.50 (1.24)	0.02 (0.04)	0.01 (0.03)	0.03 (0.07)
Pb	0.02 (0.12)	нпо	0.03 (0.16)	нпо	0.03 (0.14)	0.01 (0.04)	0.07 (0.13)	0.08 (0.12)	нпо	нпо	нпо
Au	нпо	нпо	0.03 (0.11)	нпо	0.04 (0.18)	нпо	0.10 (0.15)	0.11 (0.16)	нпо	нпо	нпо
Ag	0.02 (0.07)	0.04 (0.11)	0.02 (0.08)	0.02 (0.04)	0.05 (0.17)	нпо	0.09 (0.31)	0.01 0.02	0.02 (0.06)	нпо	нпо
S	38.52	38.44	38.65	37.14	38.65	38.72	38.66	36.56	37.71	39.42	38.97
Сумма	99.77	100.12	98.87	97.61	99.35	99.36	99.53	97.59	100.70	99.99	98.97

Формульные коэффициенты, рассчитанные на S=1

Fe	0.907	0.917	0.890	0.931	0.893	0.894	0.891	0.893	0.955	0.877	0.879
Co	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.004	0.006	0.051	0.003	0.005	0.002
Ni	0.0020	0.0006	0.0002	0.0003	0.0004	0.0004	0.0018	-	0.0001	0.0001	0.0028
Cd	-	-	0.0001	-	0.0006	-	-	-	-	-	-
Zn	0.0001	-	0.0002	-	0.0004	-	0.0006	0.0002	-	-	-
Cu	0.0004	0.0002	0.0003	-	0.0006	0.0004	0.0005	0.0082	0.0002	0.0002	0.0005
Pb	0.0001	-	0.0001	-	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	-	-	-
Au	-	-	0.0001	-	0.0002	-	0.0004	0.0005	-	-	-
Ag	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002	0.0004	-	0.0007	0.0001	0.0001	-	-

Примечания. В скобках приведено максимально содержание примесного элемента. С, R — центральная и краевая зоны зерен, n — число анализов, нпо — ниже предела обнаружения. \* — Литературные данные (Zaccarini et al., 2007).

Таблица 4. Состав карбонатов из флюидных включений в пирротине из кальцитового карбоната (обр. 97-57), мас.%

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	59.77	60.78	54.82	31.28	33.53	31.22	47.09	40.37	37.54	34.21	35.39	43.44	16.38	17.1	2.36
SrO	0.11	0.2	0.44	0.11	0.25	0.43	1.16	1.12	1.01	3.58	1.03	0.92	28.83	28.62	61.22
BaO	нпо	нпо	нпо	0.11	нпо	нпо	0.07	нпо	нпо	0.7	0.14	0.08	8.95	9.06	0.92
MgO	0.57	0.14	0.06	21.66	22.1	22.2	нпо	0.56	нпо	0.01	0.17	0.02	нпо	нпо	нпо
MnO	0.45	0.58	0.2	1.36	0.13	0.24	0.07	нпо	нпо	0.06	0.04	нпо	нпо	нпо	нпо
FeO	0.44	0.42	1	1.32	0.6	0.88	0.3	0.24	0.41	0.5	0.68	0.69	0.5	0.52	нпо
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.07	нпо	нпо	0.17	нпо	нпо	нпо	0.07	0.85	нпо	нпо	7.22	6.57	1.15
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	нпо	0.11	нпо	0.03	нпо	0.09	0.1	0.06	0.31	0.06	0.09	3.96	3.97	0.18
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	нпо	0.03	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.17	нпо	0.42	0.16	0.31
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	нпо	0.03	0.11	нпо	0.12	0.08	0.06	0.16	0.22	нпо	0.19	1.74	1.89	0.06
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	0.13	нпо	нпо	нпо	0.13	0.12	0.07	нпо	0.15	нпо	нпо	0.21	0.39	нпо
Na <sub>2</sub> O	нпо	нпо	0.24	нпо	0.01	0.11	5.49	10.48	11.5	10.6	10.39	6.59	2.85	1.87	0.17
K <sub>2</sub> O	0.04	0.05	нпо	0.05	нпо	0.07	4.41	4.79	4.7	4.33	4.17	3.18	0.23	0.22	0.18
Сумма	61.55	62.37	56.93	56	56.82	55.4	58.88	57.79	55.45	55.52	52.24	55.2	71.29	70.37	66.56

Примечания. 1–3 — кальцит, 4–6 — доломит, 7–12 — К-Na-Са карбонат, 13, 14 — карбоцернаит, 15 — стронцианит. нпо — ниже предела обнаружения.

Рудашевский и др., 2001; Шпаченко и др., 2010; Ivanuk et al., 2018). Содержание кобальта в составе пентландита варьирует от 10 до 80% от общего содержания всех элементов в позиции никеля, кобальтпентландитом называется минерал имеющий соотношение содержания Ni/Fe меньшее или равное 1 при суммарном количестве этих элементов, меньшем, чем содержание Co (табл. 5). Сравнительный анализ состава кобальтпентландита из карбонатитов Гулинского, Палаборского и Ковдорского массивов показал, что в Гулинском минерале содержание Co и Fe сильно варьирует, Ni изменяется незначительно, наблюдается постоянная примесь до 0.21 мас.% и до 0.2 мас.% Pb, кобальтпентландит из Палаборы и Ковдора практически не содержат примесных компонентов, отмечаются лишь вариации соотношения основных катионов.

Одной из типоморфных особенностей сульфидных ассоциаций фоскоритов и карбонатитов Гулинского массива является широкое распространение в них сульфидов калия. В природе известно семь калиевых сульфидов, утвержденных комиссией по новым минералам (<http://nrmima.nrm.se>): расвумит  $KFe_2S_3$ , джерфишерит  $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$ , бартонит  $K_6Fe_{20}S_{26}S$ , хлорбартонит  $K_6Fe_{24}S_{26}Cl$ , мурунскит  $K_2(Cu,Fe)_4S_4$ , колимаит  $K_3VS_4$  и зохарит  $(Ba,K)_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{27}$ . Еще недавно калиевые сульфиды считались малораспространенными минералами, однако сейчас очевидно, что разнообразие типов пород, содержащих эти ми-

нералы, не ограничиваются щелочными и ультращелочными сериями. Помимо фоидолитов, сиенитов и их пегматитов, щелочных вулканических образований, карбонатитов, кимберлитов, эти минералы встречаются в скарированных породах, метеоритах, медно-никелевых рудах и др. (Балабонин и др., 1980б; Clay et al., 2014). В Гулинском массиве нами изучены расвумит и джерфишерит.

*Расвумит*  $KFe_2S_3$  обнаружен в ранних кальцитовых карбонатитах, где в виде 5–10 мкм ламелей находится во включениях в пирротине и, вероятно, является наиболее ранним калиевым сульфидом. Химический состав минерала близок к стехиометрическому, в качестве примесных элементов могут присутствовать до 0.13 мас.% Ni и 0.08 мас.% Co, его эмпирическая формула при пересчете состава на 6 атомов по данным трех анализов —  $K_{0.96}Fe_2S_{3.04}$ .

*Джерфишерит*  $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$  как и пирротин встречается практически во всех сульфидных ассоциациях Гулинского массива, за исключением доломитовых карбонатитов. Ранее минерал был описан в расплавных включениях в перовските из фоскорита Южного карбонатитового штока (Kogarko et al., 1991) и в карбонатизированных пироксенитах, где формирует самостоятельные выделения и псевдоморфозы по пирротину (Zaccarini et al., 2007).

Джерфишерит встречается во многих щелочно-ультраосновных массивах. В Кольской

**Таблица 5.** Состав кобальтпентландита из карбонатитовых массивов, мас.%

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S	33.13	31.44	32.42	31.13	30.16	30.32	32.4	32.3	32.5	32.96	33.97	34.15
Fe	17.07	7.43	11.15	11.04	5.94	6.46	14.2	11.6	10.1	6.83	5.71	7.77
Cu	нпо	0.12	0.09	0.21	нпо	нпо	но	но	но	но	но	но
Pb	0.13	0.04	0.18	0.15	0.21	0.15	но	но	но	но	но	но
Ni	0.08	0.24	0.12	0.13	0.21	0.25	14.9	10.6	7.6	0.73	1.49	1.5
Co	47.09	56.93	56	53.61	60.56	59.61	39.3	45.2	49.1	59.48	62.04	57.28
Сумма	97.5	96.2	99.96	96.27	97.08	96.79	100.8	99.7	99.3	100	103.21	100.7
Формульные коэффициенты, рассчитанные на 17 атомов												
S	8.22	8	7.95	7.93	7.7	7.75	7.87	7.93	8	8.05	8.05	8.23
Fe	2.43	1.08	1.57	1.61	0.87	0.95	1.98	1.63	1.42	0.96	0.78	1.07
Cu	-	0.02	0.01	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	0	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
Ni	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	1.97	1.42	1.02	0.1	0.19	0.2
Co	6.34	7.87	7.45	7.41	8.39	8.27	5.18	6.02	6.56	7.89	7.98	7.5

Примечания. 1–6 — ламели в пирротине из кальцитового карбонатита, обр. G15-55 Гулинский массив; 7–9 — микронные выделения из тяжелой фракции пробы карбонатита массива Палабора (Булах и др., 1998; Рудашевский и др., 2001); 10–12 — карбонатиты Ковдора: 10 — микронные выделения из сульфидного концентрата (Rudashevsky et al., 2004), 11, 12 — ламели в пирротине (Балабонин и др., 1980а). нпо — ниже предела обнаружения, но — не обнаружено.

щелочной провинции, в Ковдорском массиве минерал изучен в виде самостоятельных выделений, а чаще псевдоморфоз по пирротину в ранних фоскоритах и карбонатитах, серпентинизированном оливините (Субботина и др., 1981, Балабонин и др., 1980б, Ivanuk et al., 2018), а также в составе вторичных расплавных включений в форстерите из флогопит-диопсид-форстеритовых реакционных пород контактовых зон оливинитов и мелилитолитов (Соколов и др., 2006); в породах ультраосновной и щелочной серий Салмагорского массива джерфишерит является второстепенным минералом ранних сульфидных ассоциаций (Kogobinikov et al., 1998).

В Полярной Сибири джерфишерит был впервые открыт и изучен как один из самых распространенных сульфидов разных типов руд Cu-Ni месторождений Норильского района (Генкин и др., 1981). Минерал описан в мелилитолитах массива Кугда, где помимо отдельных зерен и псевдоморфоз по пентландиту обнаружен совместно с карбонатами Ca, Na и K в расплавных включениях в мелилитите (Henderson et al., 1999). В Крестовской интрузии джерфишерит образует самостоятельные выделения в мелилитолите и скарнированном кугдите (Сазонов и др., 2001).

В Гулинском массиве джерфишерит изучен в ранних фоскоритах и карбонатитах, где он в виде включений захватывается пирротинном и/или формирует с ним сростки крупных до 500  $\mu\text{m}$  зерен (рис. 3, 6). На рис. 6 мы видим замещение джерфишерит-пирротинового сростка халькопиритом, второй генерацией джерфишерита и пирритом. Поздние генерации джерфишерита, замещающие пирротин и обрастающие магнетит, ассоциируют с второй генерацией магнетита, пирритом и халькопиритом. В кальцит-доломитовых карбонатитах джерфишерит наблюдался в виде мелких 10–30  $\mu\text{m}$  зерен в сростаниях с магнетитом внутри скелетных кристаллов доломита, который в свою очередь заключен внутри измененного форстерита (рис. 7). Кроме доломита в форстерите в качестве включений присутствуют фторапатит, магнетит, кальцит, по трещинам и в краевой зоне развивается минерал из гр. слюд. Поздние разновидности джерфишерита встречаются в виде мелких 50–100 мкм кристаллов ромбического сечения в интерстициях кальцита и апатита в ассоциации с пирротинном, замещенным пирритом (рис. 8), в отраженном свете наблюдается слабая анизотропия этих выделений.

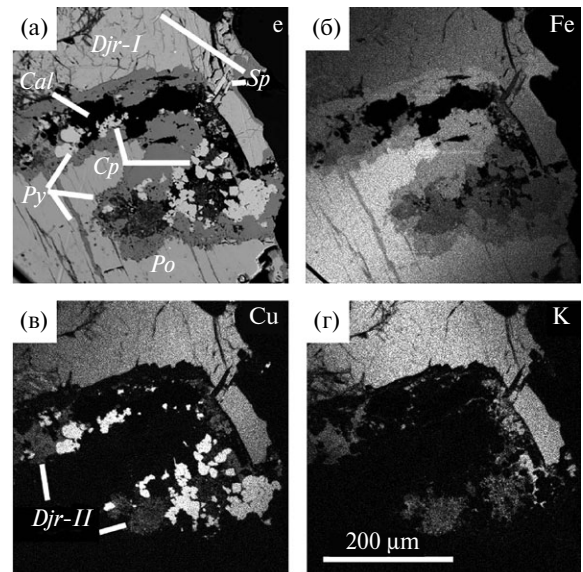


Рис. 6. Джерфишерит первой генерации — *Djr-I* с включениями сфалерита — *Sp* и пирротина — *Po*, замещенный пирритом — *Py*, халькопиритом — *Sp*, и джерфишеритом второй генерации *Djr-II* (обр. 97-47). Изображение в отраженных электронах (а) и характеристическом излучении указанных элементов (б-г)..

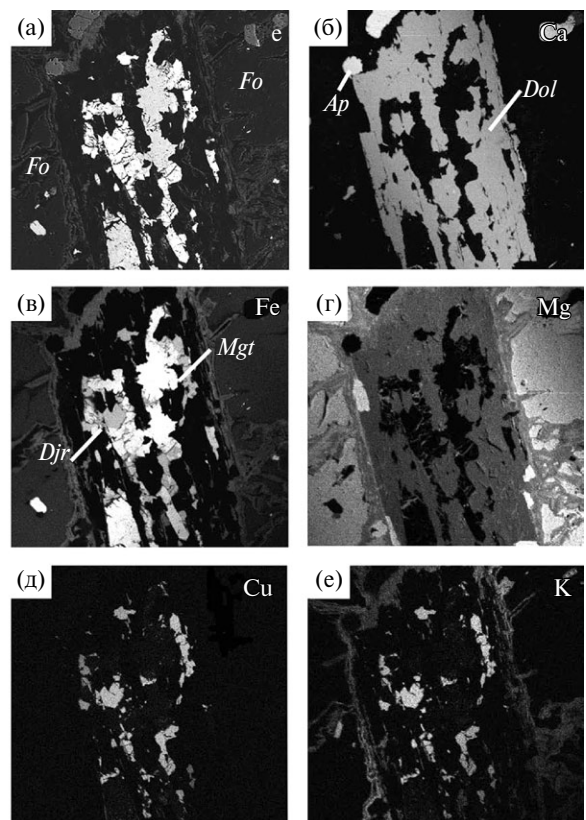


Рис. 7. Измененный оливин — *Fo* с включениями апатита — *Ap* и доломита — *Dol*, содержащего магнетит — *Mgt*, джерфишерит — *Djr* и сульфидные сростки — *Sf* (обр. 85-109). Изображение в отраженных электронах (а) и характеристическом излучении указанных элементов (б-е).

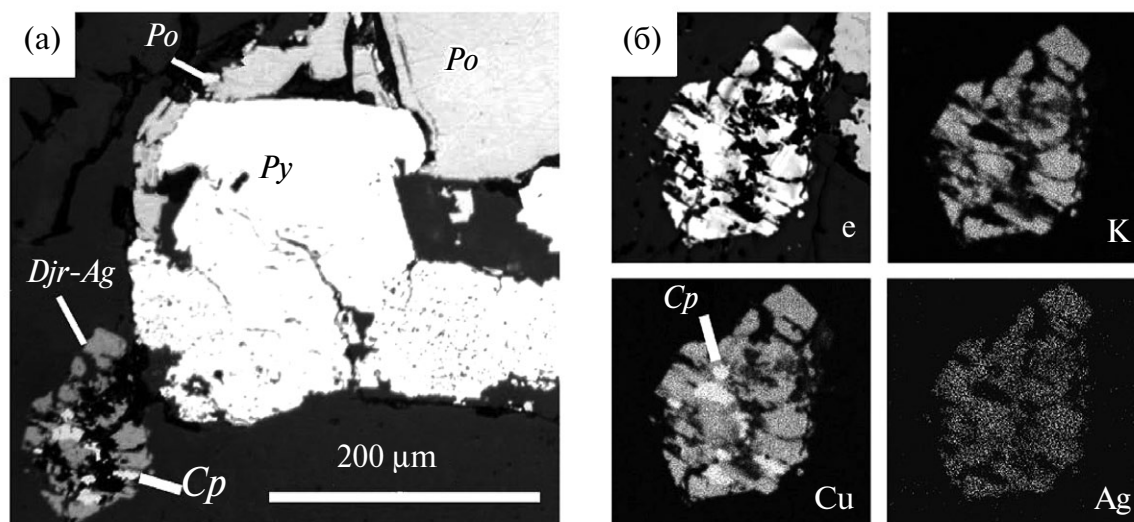


Рис. 8. Ассоциация пирротина — *Po*, замещенного пиритом — *Py* с идиоморфным Ag-обогащенным джерфшишери-  
ритом — *Djr-Ag* с включениями халькопирита — *Cp* (обр. 97-57): отраженный свет (а), изображение в отраженных  
электронах и характеристическом излучении указанных элементов (б).

В пирротине именно из этой ассоциации обнаружены включения сульфидов серебра и самородное серебро.

Выявленные морфологические разновидности джерфшишерита различаются по химическому составу (табл. 6). Нами получено более

80 микрозондовых анализов джерфшишерита. Поскольку рентгеноструктурного подтверждения того, что мы исследуем именно джерфшишери-  
рит, не проводилось, а почти во всех случаях этот минерал обладал идентичными джерфшишери-  
шери-ту оптическими характеристиками, то

Таблица 6. Представительный состав джерфшишерита из пород Гулинского массива, мас. %

Компо- нент	I генерация			II генерация						I генерация			II генерация		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13R	14C	15C
K	9.09	9.02	9.14	8.48	8.35	8.62	8.08	8.36	8.02	9.04	8.95	8.63	8.92	8.24	7.96
Na	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.24	0.15	0.32	нпо	0.06	0.04	нпо	0.26	нпо
Fe	45.55	45.42	47.06	38.00	37.82	34.80	36.62	36.34	36.36	47.18	45.43	40.77	41.46	34.45	37.65
Cu	7.03	6.88	4.00	12.23	15.80	20.08	17.91	17.95	16.88	3.92	7.74	13.55	12.88	21.72	17.37
Ni	1.70	2.04	2.39	5.76	2.82	1.00	2.44	2.39	3.83	2.41	1.64	1.33	1.51	1.38	1.81
Co	0.24	0.49	1.07	0.29	0.10	0.06	0.12	0.07	0.17	1.12	0.09	0.15	0.15	0.08	0.18
Ag	0.05	0.10	0.04	0.05	0.02	нпо	0.01	нпо	0.04	нпо	нпо	0.03	0.01	0.06	нпо
Pb	0.12	0.25	0.13	нпо	нпо	нпо	нпо	0.10	0.11	0.07	нпо	нпо	0.08	нпо	0.09
Cl	1.41	1.38	1.47	1.27	1.23	1.30	1.22	1.26	1.50	1.33	0.97	0.94	1.30	0.94	1.27
S	33.61	33.72	33.16	32.42	32.10	33.03	31.57	32.60	32.87	34.38	34.95	33.65	33.87	32.62	32.36
Сумма	98.80	99.30	98.46	98.50	98.24	98.89	98.21	99.22	100.1	99.45	99.83	99.09	100.18	99.75	98.69

Формульные коэффициенты, рассчитанные на 58 атомов

K	5.91	5.85	5.96	5.62	5.57	5.70	5.41	5.52	5.24	5.81	5.74	5.65	5.77	5.43	5.29
Na	-	-	-	-	-	-	0.27	0.17	0.36	-	0.07	0.04	0.00	0.29	-
Fe	20.74	20.62	21.48	17.62	17.65	16.10	17.15	16.79	16.62	21.23	20.39	18.68	18.76	15.90	17.53
Cu	2.81	2.74	1.60	4.98	6.48	8.17	7.37	7.29	6.78	1.55	3.05	5.45	5.12	8.81	7.11
Ni	0.74	0.88	1.04	2.54	1.25	0.44	1.09	1.05	1.67	1.03	0.70	0.58	0.65	0.61	0.80
Co	0.10	0.21	0.46	0.13	0.04	0.03	0.05	0.03	0.07	0.48	0.04	0.07	0.06	0.03	0.08
Ag	0.01	0.02	0.01	0.01	-	-	-	-	0.01	0.00	-	0.01	-	0.01	-
Pb	0.01	0.03	0.02	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	0.01
Cl	1.01	0.99	1.06	0.93	0.90	0.95	0.90	0.92	1.08	0.94	0.69	0.68	0.93	0.68	0.93
S	26.66	26.66	26.37	26.18	26.09	26.62	25.75	26.23	26.17	26.95	27.32	26.85	26.7	26.22	26.24

Таблица 6. Продолжение.

Компонент	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	II	III генерация					I генерация			III генерация				II генерация	
K	8.14	8.49	8.68	8.03	8.13	8.34	9.06	8.89	8.85	8.63	8.58	8.49	8.64	9.26	9.22
Fe	37.00	35.65	38.35	35.62	34.65	35.05	44.91	46.87	48.02	39.66	39.91	39.62	39.80	43.37	40.96
Cu	16.21	16.99	13.89	16.50	16.90	17.22	11.18	8.16	7.11	15.28	15.66	16.18	16.58	13.06	12.72
Ni	2.54	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.10	0.20	0.12	0.03	0.01	нпо	нпо	0.17	0.13
Co	0.16	0.02	0.14	0.03	0.03	0.03	0.10	0.22	0.21	0.07	0.05	0.09	0.07	0.13	0.16
Ag	нпо	3.73	3.26	3.53	3.73	3.68	0.03	0.06	0.07	0.67	0.78	0.84	0.58	0.05	0.01
Pb	нпо	0.04	0.05	0.03	0.07	0.13	нпо	0.04	0.06	0.07	0.22	0.22	0.24	нпо	нпо
Cl	1.25	1.19	1.27	1.25	1.27	1.25	0.96	0.96	0.96	0.93	1.45	1.44	1.42	1.41	1.39
S	32.09	31.46	31.34	31.51	31.51	32.24	33.96	33.80	34.22	32.48	31.23	30.19	30.79	34.26	34.26
Сумма	97.39	97.59	97.05	96.51	96.30	97.97	100.30	99.20	99.62	97.82	97.89	97.07	98.12	101.71	98.85
Формульные коэффициенты, рассчитанные на 58 атомов															
K	5.47	5.80	5.92	5.53	5.61	5.65	5.84	5.77	5.71	5.77	5.77	5.79	5.82	5.89	5.99
Fe	17.40	17.04	18.30	17.17	16.75	16.63	20.26	21.31	21.69	18.56	18.80	18.93	18.77	19.31	18.64
Cu	6.70	7.14	5.83	6.99	7.18	7.18	4.43	3.26	2.82	6.29	6.48	6.79	6.87	5.11	5.09
Ni	1.14	0.01	0.01	-	-	0.01	0.04	0.09	0.05	0.01	-	-	-	0.07	0.06
Co	0.07	0.01	0.06	0.01	0.01	0.01	0.04	0.09	0.09	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.07
Ag	-	0.92	0.81	0.88	0.93	0.90	0.01	0.01	0.02	0.16	0.19	0.21	0.14	0.01	0.00
Pb	-	0.01	0.01	-	0.01	0.02	-	-	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	-	-
Cl	0.93	0.90	0.95	0.95	0.97	0.93	0.68	0.69	0.68	0.69	1.08	1.08	1.05	0.99	1.00
S	26.29	26.19	26.05	26.46	26.53	26.65	26.69	26.77	26.92	26.48	25.62	25.12	25.29	26.57	27.16

Примечания. 1–9 — отдельные зерна, обр. 97-46; 10–16 — отдельные зерна, обр. 97-47; 17–21 — ромбические кристаллы, обр. 97-57; 22–28 — ромбические кристаллы, обр. G15-55; 29, 30 — включения в кристалле доломита, обр. 85-109. R — краевые и C — центральные части выделений. нпо — ниже предела обнаружения.

первоначально расчет формульных коэффициентов был проведен на сумму катионов в позиции калия равной 6. Во всех, кроме двух, анализах сумма катионов в позиции железа составляет при этом 25 до 27 ф.е., что подтверждает, что изучен именно джерфишерит. Более стехеометричными формульные значения для джерфишерита получаются при пересчете состава минерала на сумму атомов равную 58, что и было использовано для построения корреляционных диаграмм и сравнительной характеристики выявленных генераций джерфишерита.

Состав Гулинского джерфишерита по содержанию главных элементов — Fe, Cu, S, Cl — сильно варьирует, характерно присутствие большого числа примесных компонентов: в ранних генерациях до 1.12 мас.% Co, в поздних — до 0.3 мас.% Na и Pb, 5.8 мас.% Ni и 3.7 мас.% Ag. Содержание таллия, цезия, рубидия ниже предела обнаружения микронным методом. Наблюдается сильная отрицательная корреляция между Fe и Cu и отсутствие таковой между Fe и Ni (рис. 9а, табл. 6). По составу различаются ранняя (I) и поздние (II, III) генерации джерфишерита. Ранняя кристаллизуется совместно с ранним пирротинном и от-

личается высоким содержанием Fe и Cl, пониженным — Cu (менее 4 мас.%). Джерфишерит второй генерации образует зоны замещения по пирротину и магнетиту из ранних типов пород, а также самостоятельные зерна в доломит-кальцитовых карбонатитах, минерал отличается повышенным до 22 мас.% содержанием Cu и до 3 мас.% Ni. В породах карбонатитовой серии ранних стадий помимо высокожелезистого джерфишерита первой наблюдается минерал второй генерации с повышенным содержанием меди, подобные составы характерны и для джерфишерита из карбонатизированного пироксенита (Zaccarini et al., 2007). Третья генерация представляет собой мелкие кристаллические выделения джерфишерита, которые располагаются в интерстициях кальцитовой матрицы вокруг ранних магнетита и пирротина (рис. 8). Эта генерация характеризуется высоким содержанием до 20 мас.% Cu и Ag — от 0.8 до 3.5 мас.% (табл. 6, рис. 9б). Согласно графику (рис. 9б), выделяются три группы составов: первая — с минимальным содержанием серебра, вторая — с содержанием Ag от 0.5 до 1 мас.% и третья — с содержанием Ag от 3 до 3.8 мас.%. Последние две группы составов характерны только для высокомедистых разновидностей джерфишерита,

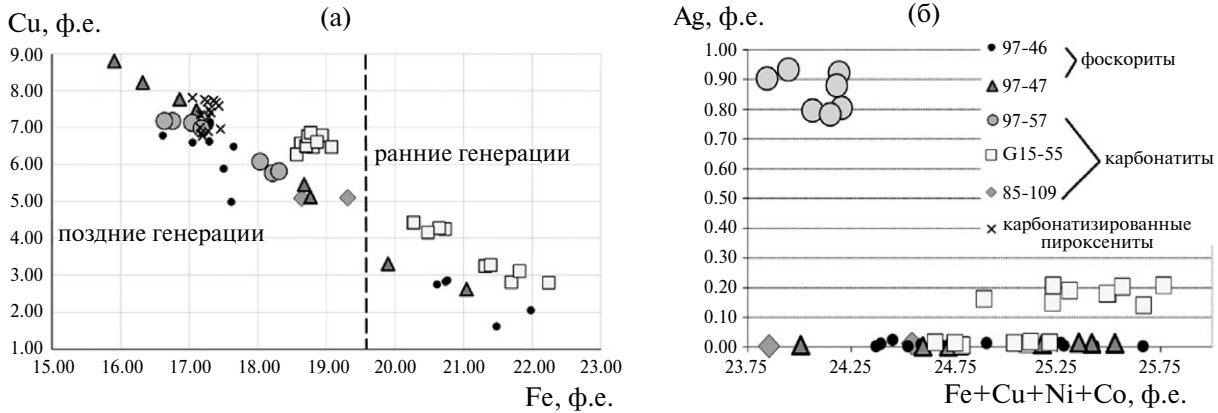


Рис. 9. Вариации содержаний Cu, Fe, Ni, Co и Ag в джерфишере из пород Гулинского массива, круги соответствуют потенциально новому минеральному виду Ag-обогащенного джерфишера, для карбонатизированного пироксенита приведены литературные данные (Zaccarini et al., 2007).

при этом для высокосеребряного джерфишера наблюдается слабая положительная корреляция с медью и отрицательная с калием, распределение серебра в кристаллах в целом гомогенное (рис. 8б). В совокупности с морфологическим и оптическим отличиями высокосеребряного джерфишера от джерфишера первой и второй генераций можно предположить существование потенциально нового минерального вида. Особенностью серебродержащего джерфишера является понижение суммы анализа на 3–4 мас.% и быстрое выгорание в пучке электронов.

На тройной диаграмме распределения катионов в позиции железа состав Гулинского джерфишера сопоставлен с составом минерала из пород щелочно-ультраосновного, щелочно-основного, щелочного и карбонатитового рядов (рис. 10). Составы минерала, формирующегося из щелочного расплава, характеризуются широким изоморфизмом в отношении Fe, Cu и Ni. Калиевые сульфиды, такие как джерфишерит, безусловно, являются типоморфными минералами щелочных пород и карбонатитов, состав которых отражает условия их образования. Высокое содержание Fe и Ni в составе минерала может говорить о высокотемпературных условиях его образования в ранних магматических ассоциациях. Таким составом, например, отличается джерфишерит из первично магматического мелилитолитового парагенезиса интрузий Кугда и Крестовская и оливинитов Ковдорского массива (рис. 10), тогда как составы минерала из поздних дифференциатов щелочных магм — Гулинских и Ковдорских карбонатитов, фоидолитов Хибинского массива — образуют общее поле с повышенным содержанием меди. В промежуточном между

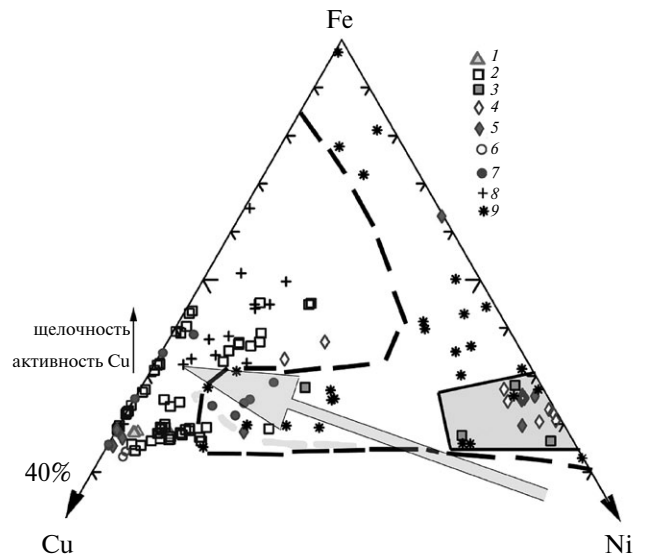


Рис. 10. Тройная диаграмма распределения катионов (at.%) в джерфишере: из 1 — измененных пироксенитов (Zaccarini et al., 2007) и 2 — пород карбонатитовой серии Гулинского массива (Kogarko et al., 1991; наши данные), 3 — мелилитолитов массива Кугда (Henderson et al., 1999), 4 — мелилитолитов Крестовского массива (Сазонов и др., 2001), 5 — измененных оливинитов, фоскоритов и карбонатитов Ковдорского массива (Балабонин и др., 1980б; Субботина и др., 1981; Соколов и др., 2006), 6 — мельтейгитов Салмагорского массива (Korobeinikov et al., 1998), 7 — фоидолитов Хибинского массива (Балабонин и др., 1980б; Яковенчук и др., 1999; Czamanske et al., 1979; Азарова и др., 2006), 8 — щелочно-ультраосновных пород диатремы Кайот Пик (Czamanske et al., 1981), 9 — кимберлитов трубки Удачная (Sharygin et al., 2008). Сплошным контуром показано поле составов джерфишера из ультраосновных пород и мелилитолитов, прерывистым — поле составов из кимберлитов, стрелкой — эволюция состава минерала в породах щелочных и щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами.

этими полями находится очень широкое поле составов джерфишерита из кимберлитов, что указывает на большие диапазоны вариаций геохимических параметров среды кристаллизации кимберлитовых расплавов.

*Сфалерит ZnS* в фоскоритах и кальцитовых карбонатах Гулинского массива встречен нами в виде 20–30 мкм включений в ранних генерациях пирротина, джерфишерита и магнетита. В пирротине он образует каплевидные твердофазные включения с кальцитом, доломитом, магнетитом, калий-натровыми и редкоземельными карбонатами, в джерфишерите — ламели в краевых частях зерен (рис. 6), в магнетите — самостоятельные выделения или срастания с галенитом.

Сфалерит характеризуется широкими вариациями состава основных и примесных элементов (табл. 7), в особенности Fe, Mn, Cd, Cu. Сфалерит из полифазных включений в ранних сульфидах содержит высокие концентрации Cd и Mn, максимальное содержание кадмия до

5.6 мас.% достигается в ассоциации с серебро-содержащими фазами, при этом концентрация Mn очень низкая. Повышенная концентрация Cu до 1 мас.% наблюдается в сфалерите из включений в пирротине и джерфишерите. Богородные металлы содержатся в сфалерите в незначительных количествах, но иногда встречается локальное обогащение до 0.07 мас.% Au и до 0.14 мас.% Ag, возможно мы имеем дело с субмикронными вростками посторонних фаз.

Сульфиды вторичного минерального парагенезиса в породах карбонатитовой серии Гулинского массива представлены халькопиритом, галенитом, пиритом и минералами серебра.

*Халькопирит CuFeS<sub>2</sub>* установлен в краевых зонах изменения джерфишерита и пирротина ранних генераций (рис. 3, 6) совместно с карбонатами в виде каплевидных включений в магнетите (рис. 10), и в виде микровключений в ромбовидных кристаллах позднего Ag-содержащего джерфишерита (рис. 8).

**Таблица 7.** Представительный состав сфалерита (1–8) и халькопирита (9–15) из пород Гулинского массива, мас.%

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	15.28	14.38	15.46	13.84	14.7	12.59	7.21	10.1	30.56	30.44	30.4	30.00	38.35	41.38	40.17
Zn	32.93	32.06	32.78	32.02	41.9	50.74	55.76	55.65	нпо	0.06	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Cd	2.82	2.93	2.57	2.64	5.57	1.39	1.54	нпо	0.13	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Mn	12.8	13.82	14.65	13.74	0.4	0.56	0.44	0.43	но	но	но	но	но	но	но
Cu	0.89	0.74	0.59	0.67	0.11	0.06	0.05	0.03	32.93	31.65	34.27	33.66	22.23	19.46	22.04
Ni	0.13	0.03	0.07	0.13	0.05	0.02	нпо	нпо	0.01	нпо	0.06	0.27	0.16	0.03	0.01
Co	0.13	0.22	0.12	0.15	0.22	0.41	0.39	0.35	0.06	0.01	0.03	0.34	нпо	0.1	0.05
S	32.5	32.84	34.58	33.65	33.01	32.52	32.25	32.19	35.13	34.33	34.85	34.13	33.94	34.89	35.32
Ag	0.02	0.02	нпо	нпо	0.02	0.06	0.07	0.06	нпо	0.14	0.02	нпо	нпо	2.56	0.51
Au	0.09	нпо	нпо	0.14	0.06	нпо	нпо	нпо	0.02	нпо	0.17	0.15	0.15	0.16	нпо
Сумма	97.59	97.04	100.8	96.98	96.04	98.35	97.71	98.81	98.84	96.63	99.94	98.55	94.83	98.58	98.18

Формульные коэффициенты

Fe	0.265	0.249	0.256	0.239	0.264	0.220	0.128	0.176	1.012	1.030	1.002	1.003	1.309	1.371	1.324
Zn	0.487	0.475	0.465	0.472	0.642	0.758	0.845	0.830	-	0.002	-	-	-	-	-
Cd	0.024	0.025	0.021	0.023	0.050	0.012	0.014	-	0.002	-	-	-	-	-	-
Mn	0.225	0.244	0.247	0.241	0.007	0.010	0.008	0.008	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.014	0.011	0.009	0.010	0.002	0.001	0.001	-	0.958	0.941	0.993	0.989	0.667	0.567	0.638
Ni	0.002	-	0.001	0.002	0.001	-	-	-	-	-	0.002	0.009	0.005	0.001	-
Co	0.002	0.004	0.002	0.002	0.004	0.007	0.007	0.006	0.002	-	0.001	0.011	0.000	0.003	0.002
S	0.980	0.992	0.999	1.011	1.031	0.991	0.997	0.979	2.026	2.024	2.001	1.988	2.018	2.013	2.027
Ag	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	-	-	-	0.044	0.009
Au	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	0.002	0.001	0.001	0.002	-

Примечания. Расчет формульных количеств произведен согласно формулам минералов: для сфалерита на сумму атомов равную 2, для халькопирита — 4. 1–4 — ламели сфалерита в джерфишерите, обр. 97-47; 5 — полифазное включение в пирротине, обр. 97-57; 6–8 — микровключения в магнетите, обр. G-15-55; 9–13 — зона замещения джерфишерита, обр. 97-47; 14, 15 — включения в кристаллах Ag-содержащего джерфишерита обр. 97-57. нпо — ниже предела обнаружения, но — не обнаружено.

Состав халькопирита близок к стехиометрическому (табл. 7), отмечается незначительное содержанием примесных компонентов до 0.3 мас.%, постоянно присутствует Au (среднее содержание около 0.2 мас.%), в халькопирите из включений в Ag-содержащем джерфишерите содержание Ag достигает 2.6 мас.%, что компенсируется уменьшением содержания меди.

*Галенит PbS* в Гулинском массиве обнаружен только в виде микровключений (до 10 мкм) в магнетите и пирротине ранних карбонатитов. Содержание серебра в галените — ниже предела обнаружения микрондовым методом. В анализах гулинского минерала наблюдалась примесь железа до 1.5 мас.%, что, вероятно, связано с эффектом магнетитовой матрицы, где располагается включение.

*Пирит FeS<sub>2</sub>* — второй по распространенности после пирротина минерал фоскоритов и карбонатитов Гулинского массива, встречается во всех образцах с сульфидной минерализацией. Он формируется одним из последних, обростает пирротин и джерфишерит (рис. 3а, б, 8), располагается в межзерновом пространстве породообразующих минералов в виде отдельных зерен или цепочек сросшихся кристаллов. Минерал отличается вариациями химического состава в отношении Ni, Cu и Co (табл. 8), содержание Co достигает 0.7 мас.%, Ni — 2.7 мас.%, Cu — 0.5 мас.%. Примеси серебра и золота являются характерными для пирита из разных образцов, обычно это в среднем 0.05 мас.%, в единичных случаях до 0.1 мас.% Au и 0.3 мас.% Ag.

Fe-Ag фазы в поздних ассоциациях кальцитового карбонатита из зоны контакта с фоскоритом представлены самородным серебром, штернбергитом или его диморфом аргентопиритом AgFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и ленаитом AgFeS.

*Самородное серебро* встречается в виде 1–5 микронных включений в пирротине (рис. 5д–з), из-за небольших размеров состав таких включений оценочный (мас.%): Ag до 91.4, Cd — 1, Fe — 2.2, Al — 0.7, Cu — 0.02, Ni — 0.05, Co — 0.05.

*Штернбергит или аргентопирит, ленаит* обнаружены в пирротине, где образуют округлые 5–10 мкм зерна или их сростки и развиваются по трещинам в виде плоских сферолитов зонального строения (рис. 5в–д). В трещиноватой зоне пирротина с максимальным числом серебряных фаз при послышной сошлифовке вскрыто крупное полифазное включение — карбонат-сульфидно-магнетитового состава

(рис. 5д–з). Надо отметить, что серебряные фазы располагаются вокруг этого включения на границе с пирротинном, что говорит об их наложенной вторичной природе. Химический состав сульфидов Ag (табл. 8) показывает крайнюю нестабильность в содержании Fe и Ag, зональность проявлена в каймах штернбергита (или аргентопирита) по пирротину, к центру каемок увеличивается содержание железа (рис. 5г). В анализах ленаита наблюдаются вариации для разных участков зерен, вероятно, связанные с влиянием пирротинной матрицы. Низкие суммы в анализе связаны в первую очередь с толщиной этих минералов в аншлифе, что наблюдалось при последовательной шлифовке: суммы уменьшались от 95 до 70 мас.%. В составе штернбергита (или аргентопирита) и ленаита постоянно присутствуют примеси до 0.2 мас.% Co и до 0.1 мас.% Au.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В ходе работ по изучению распределения и эволюции форм нахождения благородных металлов в фоскоритах и карбонатитах Гулинского массива, а также выделенных из них магнетитового и сульфидного концентратов проведена предварительная оценка потенциала этих пород на благородные металлы. Определено, что наиболее обогащенными на эти элементы являются сульфидные концентраты карбонатитов, в которых установлено до 2.93 ppm Pt, 61.6 ppm Au и 3.61 ppm Ag. Рудные содержания в коренных месторождениях для золота начинаются от 1–5 ppm, для серебра — от 10 ppm (Авдонин и др., 1998). Обнаруженные нами повышенные концентрации этих элементов в сульфидных концентратах карбонатитов показали, что карбонатиты Гулинского массива потенциальны на эти компоненты и могут быть одним из источников россыпей благородных металлов.

Сульфидная минерализация пород карбонатитовой серии сформировалась как минимум в три стадии: раннюю с образованием ассоциации железо-никелевых и калиевых сульфидов, позднюю с формированием железо-медных сульфидов и наложенную с развитием серебряной минерализации. Поведение Au и Ag в первичных и вторичных сульфидах различается.

Au присутствует в сульфидах только в виде примеси, его концентрация в пирротине, сфалерите, халькопирите и пирите может достигать 0.1–0.3 мас.%. Собственных минералов золота



**Таблица 8.** Представительные составы пирита (1–7), штернбергита (8–11) и ленаита (12–15) из пород Гулинского массива, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	46.64	44.81	46.27	45.40	47.22	45.1	48.17	40.37	48.02	42.78	40.49	24.2	21.41	22.08	20.6
Cu	0.23	0.18	0.25	0.06	нпо	0.16	0.15	нпо	нпо	нпо	нпо	0.06	0.05	0.05	0.05
Ni	0.58	0.34	2.01	0.52	нпо	0.04	нпо	но	но	но	но	но	но	но	но
Co	0.09	0.12	0.18	0.32	0.34	0.32	нпо	0.21	0.21	0.18	0.19	0.14	0.09	0.1	0.12
Cd	0.01	нпо	нпо	0.04	нпо	0.02	нпо	0.11	нпо	0.06	0.13	нпо	нпо	0.44	0.47
Pb	0.03	нпо	0.19	0.06	0.16	нпо	0.09	но	но	но	но	но	но	но	но
Au	нпо	нпо	нпо	0.05	0.12	нпо	0.04	0.07	0.03	0.05	0.08	0.03	0.02	0.07	0.09
Ag	0.01	0.01	нпо	0.02	нпо	0.26	нпо	24.17	15.3	16.01	18.27	47.02	50.8	49.94	51.19
S	52.18	54.03	52.9	53.51	52.32	53.64	51.54	30.29	33.39	30.6	29.58	23.18	22.17	20.32	20.17
Сумма	99.82	99.49	101.8	99.96	100.16	99.65	99.99	95.22	96.95	89.68	88.74	94.63	94.54	93.00	92.69

## Формульные коэффициенты

Fe	1.011	0.963	0.986	0.976	1.021	0.972	1.046	2.287	2.521	2.455	2.388	1.086	0.991	1.055	0.997
Cu	0.004	0.003	0.005	0.001	-	0.003	0.003	-	-	-	-	0.002	0.002	0.002	0.002
Ni	0.012	0.007	0.041	0.011	-	0.001	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	0.002	0.002	0.004	0.006	0.007	0.007	0.000	0.011	0.010	0.010	0.011	0.006	0.004	0.005	0.006
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.002	0.004	0.000	0.000	0.010	0.011
Pb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.709	0.416	0.476	0.558	1.093	1.217	1.236	1.283
S	1.970	2.024	1.964	2.004	1.970	2.014	1.950	2.988	3.052	3.058	3.038	1.812	1.786	1.691	1.700

Примечания. Расчет формульных количеств произведен согласно формулам минералов на сумму атомов: для пирита, равную 2, штернбергита, равную 6, ленаита, равную 4. 1 — среднее из 8 анализов зерен, включая 0.07 мас. % Mn; 2, 3 — микровключения в джерфишерите, обр. 97-46; 4 — среднее из 8 анализов зерен, обр. 97-47; 5 — кайма по джерфишериту; 6 — микровключение в пирротине, включая 0.11 мас. % Mn, обр. 97-57; 7 — отдельное зерно, обр. G15-55; 8–15 — включения в пирротине, обр. 97-57. нпо — ниже предела обнаружения, но — не обнаружено.

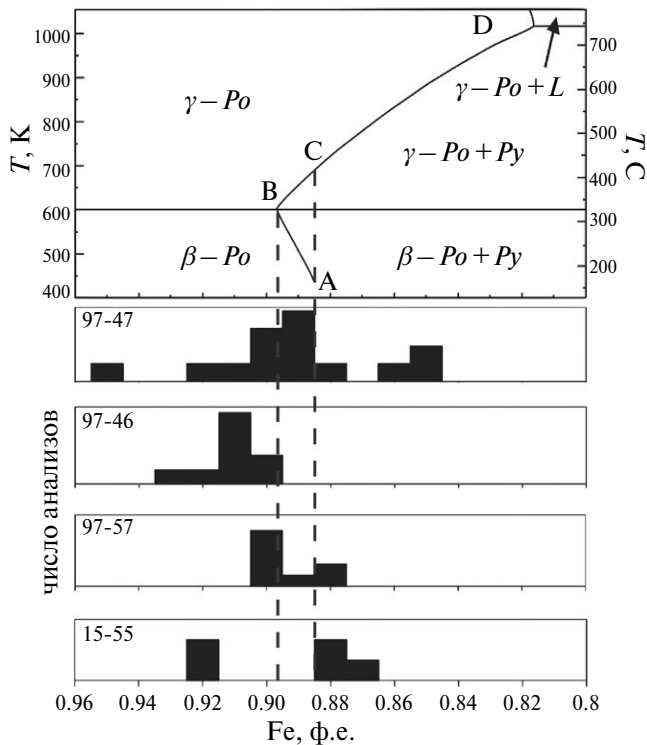
не выявлено. Ранее во включениях в самородном золоте речных отложений на территории Гулинского массива (Малич и др., 2013) был установлен типичный аксессуарный минерал карбонатитов — цирконолит, который по составу оказался идентичным изученному из редкометалльных карбонатитов этого массива (Когарко и др., 2013). Совокупность этих фактов показывает, что карбонатиты могли быть одним из источников самородного золота.

Серебро является обычным примесным компонентом сульфидов, его средняя концентрация в пирротине достигает 0.3 мас. %, джерфишерите третьей генерации — 3.5 мас. %. В поздних сульфидных парагенезисах выявлена наложенная серебряная минерализация, представленная Ag-содержащим джерфишеритом,

самородным серебром, штернбергитом (или аргентопиритом) и ленаитом.

Для оценки физико-химических условий формирования сульфидных, в том числе серебряных, парагенезисов в породах карбонатитовой серии Гулинского массива было проведено сопоставление наблюдаемых вариаций состава пирротина с границами полей устойчивости этого минерала в системе Fe-S (Osadchii, Chageev, 2005), а также оценены температурные интервалы образования серебросодержащих парагенезисов по известным экспериментальным системам (Taylor, 1970; Czamanske, 1969).

Пирротин является фазой переменного состава, описываемой как твердый раствор вычитания. Соотношение железа и серы в нем определяется температурой и фугитивностью серы.



**Рис. 11.** Состав пирротина — *Po* из ассоциации с пиритом — *Py* в сульфидсодержащих породах карбонатитовой серии Гулинского массива (обр. 97-46, 97-47, 97-57, G15-55) в соответствии с фазовой диаграммой Fe-S (Osadchii, Chageev, 2005), где линия A-B-C-D отделяет монофазное пирротинное поле от двухфазового пирит-пирротинного и соответствует предельной концентрации Fe (ф.е.) в пирротине в зависимости от температуры. *L* — расплав.

На фазовой диаграмме Fe-S (рис. 11) поле пирротина ограничено линией, отделяющей монофазное поле существования пирротина от двухфазного поля пирита и пирротина (Osadchii, Chageev, 2005). Для пирротина, содержащего Fe менее 0.88 ф.е., нижний предел устойчивости определяется линией равновесия с пиритом (линией C-D). При более низкой температуре, если достигается равновесие, такой пирротин должен разлагаться с образованием пирита и обогащенного железом пирротина, состав которого по мере охлаждения сдвигается в сторону точки В. При достижении этой точки происходит трансформация  $\gamma$ -пирротина в  $\beta$ -модификацию, и дальнейшее снижение температуры будет приводить к обогащению пирротина серой за счет разложения пирита (состав пирротина будет сдвигаться в сторону точки А). Пирротин, содержащий менее 0.9 ф.е. Fe при любой температуре, не мог кристаллизоваться в равновесии с пиритом. Его нахождение

говорит о фугитивности серы ниже пирит-пирротинного равновесия.

В фоскоритах Гулинского массива (обр. 97-47, 97-46) наблюдается как низкожелезистый пирротин, сформированный при температуре не менее 550–590°C, так и пирротин с содержанием 0.9–0.88 ф.е. Fe, частично замещенный пиритом и другими поздними сульфидами, а также высокожелезистый пирротин, сформированный при сравнительно низкой фугитивности серы. Кальцитовые карбонатиты (обр. 97-57, G15-55) содержат пирротин, сформированный при температуре не менее 460–480°C, замещающийся пиритом и вторичными сульфидами, в том числе Ag-содержащими, и высокожелезистый пирротин, сформированный при сравнительно низкой фугитивности серы.

Таким образом, в изученных парагенезисах мы наблюдаем формирование как минимум трех разновидностей пирротина — более раннюю высокотемпературную (>500°C), более позднюю, ассоциирующую с пиритом и другими вторичными сульфидами, и высокожелезистый пирротин, неравновесный с пиритом.

Согласно экспериментальным данным (Taylor, 1970), парагенезисы  $Ag_2S$  (аргентит) +  $Fe_{1-x}S$  (пирротин) и  $Ag_2S$  (аргентит) +  $FeS_2$  (пирит) в системе Ag-Fe-S становятся стабильными при понижении температуры от 607°C. Парагенезис из трех фаз аргентит-пирротин-пирит стабилен при температуре 532°C. При температуре ниже 248°C становится равновесной ассоциация самородного серебра с пиритом вместо пирротина с аргентитом. Область стабильности тройного парагенезиса серебро-пирротин-пирит ограничена образованием аргентиопирита, устойчивого при температуре до 150°C (Czamanske, 1969). Образование аргентиопирита говорит о том, что формирование сульфидных парагенезисов в карбонатитах Гулинского массива происходило вплоть до температур ниже 150°C. С уменьшением температуры эволюция состава среды образования сульфидных ассоциаций идет в сторону обогащения ее Cu, Ag, Pb и др., что видно по формированию минералов серебра — джерфишерита-Ag, ленаита, штернбергита (или аргентиопирита) и самородного серебра в ассоциации с халькопиритом и галенитом.

Находка в карбонатитах Гулинского массива минералов серебра — не единственный случай для интрузивных карбонатитовых комплексов.

Эти минералы были описаны в зонах замещения ранних сульфидов карбонатитов и фоскоритов Палаборы, ЮАР, и Ковдора, Кольский п-ов, а также в поздних доломит-кальцитовых и анкеритовых карбонатитах массивов Вуориярви, Хибины, Кандагубский, Кольский п-ов (Шпаченко, Савченко, 2004; Шпаченко, 2012, Pilipiuk et al., 2001; Rudashevsky et al., 2004; Petrov et al., 2018; Ivanyuk et al., 2018). Пределы температур кристаллизации благородно-металлических фаз оцениваются для Палаборы в 80–480°C (Рудашевский, 2001), Ковдора — 470–500°C (Рудашевский, 1995), Вуориярви — 105–300°C (Шпаченко, Савченко, 2004), что в принципе согласуется с полученными нами данными для сульфидов Гулинского массива — 500–150°C и ниже.

При исследовании сульфидных ассоциаций Гулинского массива было установлено, что джерфишерит наравне с пирротином является распространенным минералом пород карбонатитовой серии, за исключением самых поздних доломитовых карбонатитов, в которых из сульфидов обнаруживается только пирит. Обогащение калием сульфидной системы Гулинских карбонатитов и фоскоритов на ранних стадиях образования доказывалось также находками включений расвумита и Na-K карбонатов в пирротине. Пределы температуры образования джерфишерита в Кугдинских мелилитолитах, по данным гомогенизации включений в перовските из этих пород, оцениваются в 500–1000°C (Henderson et al., 1999). Такой высокотемпературный джерфишерит из мелилитолитов, оливинитов и частично кимберлитов (Субботина и др., 1981; Соколов и др., 2006; Сазонов и др., 2001; Sharygin et al., 2008) отличается повышенным содержанием Fe по отношению к Cu (вплоть до ее отсутствия) и существенной концентрацией Ni (рис. 10). В джерфишерите более низкотемпературных генераций из карбонатитов и фоидолитов резко увеличивается содержание Cu, а в минерале поздних генераций из Гулинских карбонатитов содержание Ag достигает 3.7 мас. %.

Широкая кристаллизация в породах карбонатитовой серии калиевых сульфидов, обнаруженные K-Na-Ca, редкоземельные карбонаты и стронцианит в твердофазных сингенетических включениях в ранних сульфидах и титановых оксидах (Kogarko et al., 1991) говорят о том, что флюид был обогащен K, Sr, REE, Cl, F и S. Хлор в качестве комплексообразователя мог

быть агентом переноса благородных металлов, в особенности Ag в карбонатитах.

Как было показано И.Д. Рябчиковым с соавт. (2016), высокие содержания щелочей в мантийных расплавах приводят к сдвигу сульфидно-сульфатного равновесия в сторону сульфата. Вместо концентрирования благородных металлов в сульфидах ранних серий пород, таких как дуниты, пироксениты, они в большей степени рассеиваются в расплаве или первичных оксидах, откуда под воздействием метасоматизирующего флюида высвобождаются и могут осаждаться в сульфидах пород поздних дериватов расплава, таких как фоидолиты, фоскориты и карбонатиты.

Изучение сульфидных ассоциаций карбонатитов Гулинского массива показало перспективность их на серебряное оруденение. Пирротин, джерфишерит, пирит и халькопирит являются наиболее распространенными сульфидами и главными концентраторами Au и Ag. Халькопирит, джерфишерит, ленаит, аргентопирит содержат значимые количества Ag. Кристаллизация ранних джерфишерит-пирротиновых ассоциаций начинается при температуре не менее 500°C и продолжается до образования поздних Ag-содержащих фаз не выше 150°C.

#### *Источник финансирования*

*Геохимическое исследование пород и первые минералогические данные по джерфишериту и пирротину получены при поддержке средств Программ ОНЗ РАН в 2013–2016 гг. Минералогическая работа по изучению сульфидных парагенезисов, определению физико-химических параметров выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00590.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М., Семинский Ж.В., Солодов Н.А., Старостин В.И. (1998) Месторождения металлических полезных ископаемых. М.: Геоинформмарк, 269.
- Азарова Ю.В., Кринов Д.И., Соколова М.Н. (2006) Структурное и генетическое родство джерфишерита и бартонита и проблема изоморфизма в системе джерфишерит–Cu-джерфишерит–бартонит. *Новые данные о минералах* **41**, 98–107.
- Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1980а) Редкие сульфиды в породах Ковдорского массива. Апатиты КФАН СССР. *Минеральные комплексы и минералы Кольского полуострова*, 88–92.
- Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Поляков К.И. (1980б) Состав джерфишерита из щелоч-

- ных комплексов Кольского полуострова. *Минералогический журнал* **2**, 90–99.
- Балмасова Ю.А., Смольская Л.С., Лопатина Л.А., Лопатин Г.Г., Лазаренков В.Г., Малич К.Н. (1992) Самородный осмий и иридосмин Гулинского массива. *ДАН* **323**, 748–751.
- Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. (1998) Золото, серебро, сульфиды и редкоземельные минералы в карбонатитах месторождения Люлекоп (ЮАР). *ЗВМО* **127**(3), 45–53.
- Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И., Балаганская Е.Г., Вурсий Г.Л. (2002) Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона. *Геология и полезные ископаемые Кольского п-ва. 2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика. Апатиты: КНЦ РАН*, 48–63.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстегнеева Т.И., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.П., Гроховская Т.Л. (1981) Медно-никелевые руды Норильского месторождения. М.: Наука, 234.
- Горошко М.В., Гурьянов В.А. (2004) Уран-редкометалльное оруденение в массивах ультраосновных-щелочных пород юго-востока Сибирской платформы. *Тихоокеанская геология* **23** (2), 76–91.
- Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 260.
- Зайцев В.А., Елизаров Д.В., Бычкова Я.В., Сенин В.Г., Баянова Т.Б. (2018) Первые данные о геохимии и возрасте Контайской интрузии, Полярная Сибирь. *Геохимия* (3), 222–236.
- Zaitsev V.A., Elizarov D.V., Bychkova Y.V., Senin V.G., Baynova T.B. (2018) First Data on the Geochemistry and Age of the Kontay Intrusion in Polar Siberia. *Geochem. Int.* **56** (3), 211–225.
- Когарко Л.Н., Саддэби П., Воткинс П. (1997) Геохимическая эволюция карбонатитовых расплавов Полярной Сибири. *Геохимия* (2), 143–148.
- Когарко Л.Н., Сенин В.Г. (2011) Первая находка золота в коренных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь). *ДАН* **441** (1), 1–2.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н., Климович И.В. (2013) Уран и торий в минералах карбонатитов Гулинского массива, Полярная Сибирь. *Геохимия* (9), 1–11.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V. (2013) Uranium and thorium in carbonatitic minerals from the Guli massif, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **51** (10), 767–776.
- Лазаренков В.Г., Петров С.В., Таловина И.В. (2002) Месторождения платиновых металлов. СПб.: Недра, 297.
- Лопатин Г.Г. (1998) Групповая геологическая съемка масштаба 1:200 000 в северной части Сибирской платформы на Гулинской площади в пределах листов R-47-XI, R-47-XII. *Отчет Полярной партии ПГП Норильскгеология за 1990–1996 гг.* Гос. Регистрационный номер № 29-88-385/5. Талнах, 300.
- Малич К.Н. (1999) Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири. СПб.: Петербургское Картографическое Общество ВСЕГЕИ, 296.
- Малич К.Н., Лопатин Г.Г. (1997) Новые данные о металлогении уникального Гулинского клинопироксенит-дунитового массива (Северная Сибирь, Россия). *Геология рудных месторождений* **39** (3), 247–257.
- Малич К.Н., Сорохтина Н.В., Баданина И.Ю., Кононкова Н.Н. (2013) О коренных источниках благороднометалльных россыпей Гулинского массива (Полярная Сибирь): новые минералогические данные. *ДАН* **351** (1), 87–89.
- Некрасов И.Я. (1991) Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 300.
- Новгородова М.И. (1983) Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 286 с.
- Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Гавриш А.В., Падерин П.Г., Мозолева И.Н., Петрушков Б.С., Багаева А.А. (2010) Раннемезозойский пояс карбонатитов полуострова Таймыр. *Литосфера* (3), 95–102.
- Путинцева Е.В., Петров С.В., Филиппов Н.Б. (1997) Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения. *Обогащение руд* (5), 22–25.
- Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н. (1995) Платинометаллическая и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно-ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия). *ЗВМО* **124** (5), 1–15.
- Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Буллах А.Г., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н., Карчевский П.И. (2001) Минералы платины, палладия, золота и серебра в карбонатитовых рудах месторождения Люлекоп (массив Палабора, ЮАР). *ЗВМО* (5), 21–35.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. (2012) Кислородный потенциал и геохимия платиноидов в ультраосновных-щелочных комплексах. *Геология рудных месторождений* **54** (4), 291–304.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Сазонов А.М., Кононкова Н.Н. (2016) Условия формирования золоторудной минерализации в щелочно-ультраосновных магматических комплексах. *ДАН* **468** (6), 680–683.
- Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И., Гертнер И.Ф., Краснова Т.С., Колмаков Ю.В., Панина Л.И., Чернышов А.И., Макеев С.М. (2001) Платиноносные щелочно-ультраосновные интрузии Полярной Сибири. Томск: Изд-во ЦНТИ, 510.
- Симонов О.Н., Афанасенков А.П., Самойлов А.Г., Сидоров И.И. (1995) Минерально-сырьевая база Таймырского национального округа. Недра Таймыра. СПб.: ВСЕГЕИ, 5–33.
- Соколов С.В., Ярмишко С.А., Чистякова Н.И. (2006) Генетическое и геммологическое значение включе-

- ний в хризолите Ковдорского массива. *Геохимия* (6), 633–642.
- Sokolov S.V., Yarmishko S.A., Chistyakova N.I. (2006) Inclusions in chrysolite from the Kovdor Massif: Genetic and gemmological significance. *Geochem. Int.* **44** (6), 581–590.
- Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. (1999) М.: Изд-во ВИМС, 96.
- Субботина Г.Ф., Субботин В.В., Пахомовский Я.А. (1981) Некоторые особенности сульфидной минерализации апатит-магнетитовых руд и карбонатитов Ковдорского месторождения. Вещественный состав щелочных интрузивных комплексов Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 88–95.
- Шпаченко А.К., Нерадовский Ю.Н., Савченко Е.Э. (2010) Аргентопентландит в коренных породах Ковдорского массива. *Труды VII Всероссийской Фермановской научной сессии*. Апатиты: Изд-во ООО К & М, 115–117.
- Шпаченко А.К., Савченко Е.Э. (2004) Минералы теллура и висмута в карбонатитах и щелочных породах Кольского полуострова. *Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России*. Сыктывкар: Геопринт, 244–246.
- Шпаченко А.К. (2012) Сульфидные минералы щелочно-ультрабазитовых с карбонатитами массивов Кольского п-ова. *Труды IX Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*, 316–318.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1999) Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 326.
- Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G.J., Busemann H. (2014) Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metasomatized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites. *Am. Miner.* **99**, 1683–1693.
- Czamanske G.K. The stability of argentopyrite and sternbergite (1969) *Econ. Geol.* **64**, 459–461.
- Czamanske G.K., Erd R.C., Sokolova M.N., Dobrovol'skaya M.G., Dmitrieva M.T. (1979) New data on rasvumite and djerfisherite. *Am. Miner.* **64**, 776–778.
- Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R. (1981) Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral. *Am. Miner.* **66**, 369–375.
- Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M. (2018) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals* **8** (7), 292.
- Henderson C.M.B., Kogarko L.N., Plant D.A. (1999) Extreme closed system fractionation of volatile-rich, ultrabasic peralkaline melt inclusions and the occurrence of djerfisherite in the Kugda alkaline complex, Siberia. *Min. Mag.* **63**, 433–438.
- Korobeinikov A.N., Mitrofanov F.P., Gehor S., Laajoki K., Pavlov V.P., Mamontov V.P. (1998) Geology and copper sulphide mineralization of the Salmagorskii ring igneous complex, Kola Peninsula, NW Russia. *J. Petrol.* **39** (11–12), 2033–2041.
- Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A. (1991) Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, Polar Siberia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 124–129.
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia B. (2004) Kovdor — classic phoscorites and carbonatites. In *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province*. (Wall F. Zaitsev A.N. Eds). UK. London: Mineralogical Society, **10**, 99–132.
- Le Maitre R.W. (2002) *Igneous rocks: a classification and glossary of terms*. 2nd editions. Cambridge University Press, 236.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *Can. Miner.* **43**, 2049–2068.
- Osadchii E.G., Chareev D.A. (2006) 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. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 5617–5633.
- Petrov S.V., Martynova A.A., Shelukhina Y.S. (2018) Noble metal minerals in carbonatites of Kovdor massif. *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits*. M.: GEOKHI RAS, 237–239.
- Pilipiuk A.N., Ivanikov V.V., Bulakh A.G. (2001) Unusual rocks and mineralization in a new carbonatite complex at Kandaguba, Kola Peninsula, Russia. *Lithos* **56**, 333–347.
- Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Rudashevsky V.N., Sukharzhhevskaya E.A. (2004) A review and comparison of PGE, noble-metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. In *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province*. (Wall F. Zaitsev A.N. Eds). UK. London: Mineralogical Society, **10**, 375–406.
- Russell D.H., Heimstra S.A., Groeneveld D. (1954) The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolekop, eastern Transvaal. *Transaction Geological Society of South Africa.* **57**, 197–208.
- Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B. (2008) Potassium sulfides in kimberlite-hosted chloride-“nyerereite” and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia. *Can. Miner.* **46**, 1079–1095.
- Taylor L.A. (1970) The system Ag-Fe-S: Phase equilibria and mineral assemblages. *Mineral. Deposita.* **5**, 41–58.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distributions. In *Carbonatites: Genesis and Evolution*. (Ed. K. Bell). Unwin Hyman Ltd. London, 618.
- Zaccarini F., Thalhammer A.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. (2007) Djerfisherite in the Guli dunite complex, Polar Siberia: a primary or metasomatic phase? *Can. Miner.* **45**, 1201–1211.

## SULFIDE MINERALIZATION OF PHOSCORITES AND CARBONATITES OF THE GULI MASSIF (POLAR SIBERIA) AND POTENTIAL OF THESE ROCKS ON NOBLE METALS

© 2019 N. V. Sorokhtina<sup>a,\*</sup>, L. N. Kogarko<sup>a</sup>, V. A. Zaitsev<sup>a</sup>, N. N. Konkova<sup>a</sup>, A. M. Asavin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geochemistry and analytical chemistry. V. I. Vernadsky Russian Academy of Sciences  
Russia, 119334 Moscow, Kosygina str., 19  
e-mail: \* nat\_sor@rambler.ru*

Received: 20.12.2018

Received version received: 13.02.2019

Accepted: 14.02.2019

A first complex investigation of mineral forms of Au and Ag and distribution of noble metals in sulfide-containing phoscorites and carbonatites, their magnetite and sulfide concentrates of alkaline ultrabasic massif Guli (Polar Siberia) was made by neutron activation method, XRF and microprobe analyses. Sulfide concentrates of carbonatites are enriched with Pt up to 2.93, Au up to 61.6 and Ag up to 3.61 (ppm).

The main sulfides are pyrrhotite, djerfisherite, chalcopyrite and pyrite. Silver is accumulated in the late chalcopyrite, Ag- djerfisherite, later — lenaite, sternbergite or argentopyrite and native silver. Wide dissemination of djerfisherite in phoscorites and carbonatites and defined inclusions of rasvumite, K-Na-Ca carbonates, carbocernaite and strontianite in pyrrhotite, is the evidence of high activity of K, Na, Sr, LREE, F, Cl and S during the sulfides crystallization. Chlorine has a high capacity for the formation of chlorine-silver complexes and is probably an agent for the transfer of noble metals in carbonatites.

The comparison of surveyed associations with published experimental data shows that formation of sulfides starts at the temperature no lower than 500°C (early pyrrhotite) and lasts till 150°C (argentopyrite). The late carbonatite assemblages may can be enriched with Au and Ag and be a potential source of formation of alluvial gold.

**Keywords:** phoscorites and carbonatites of Guli massif, Polar Siberia, sulfides, noble metals

**(For citation:** Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Konkova N.N., Asavin A.M. Sulfide Mineralization of Phoscorites and Carbonatites of the Guli Massif (Polar Siberia) and Potential of These Rocks on Noble Metals. *Geokhimiya*. 2019;64(11):1111–1132. DOI: 10.31857/S0016-752564111111-1132)