

УДК 552.161:551.25

## СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ МРАМОРОВ СПУРРИТ-МЕРВИНИТОВОЙ ФАЦИИ (Р. КОЧУМДЕК, ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Э. В. Сокол<sup>1,\*</sup>, А. С. Девятиярова<sup>1</sup>, С. Н. Кох<sup>1</sup>, академик РАН В. В. Ревердатто<sup>1</sup>,  
Д. А. Артемьев<sup>2,3</sup>, В. Ю. Колобов<sup>4</sup>

Поступило 20.05.2019 г.

Мраморы Кочумдекского комплекса содержат пирротин, расвумит, сфалерит, алабандин, вюртцит, галенит, акантит. Разнообразие сульфидов обусловлено эффективным кристаллохимическим фракционированием микроэлементов при метаморфизме спуррит-мервинитового уровня. Изотопно-геохимические особенности сульфидов указывают на их образование за счёт собственных ресурсов серы и металлов протолита.

*Ключевые слова:* спуррит-мервинитовая фация, расвумит, сфалерит, алабандин, вюртцит, микроэлементы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524892174-178>

В регионально-метаморфических комплексах минералогия сульфидов изучена достаточно глубоко, что обусловлено необходимостью оценки их рудного потенциала и реконструкции обстановок древней седиментации [1]. В низкобарических метаморфических породах сульфиды главным образом изучаются в связи с проблематикой скарновых месторождений [2]. В данной работе впервые охарактеризованы сульфиды из мраморов спуррит-мервинитовой фации метаморфизма, не претерпевших скарнирования. Зональный комплекс расположен на р. Кочумдек (бассейн р. Подкаменной Тунгуски, 62°27'54,59" с.ш., 91°55'42,99" в.д.). Он приурочен к верхнему контакту траппового тела Кузьмовского комплекса ( $v\beta T_1 kz$ ) и мергелистых известняков ( $S_1 ln$ ). Реконструированные температуры образования трёх метаморфических зон составили: 1) мервинитовая —  $T \geq 900$  °С; 2) спурритовая —  $T \geq 750$  °С; 3) тиллеитовая —  $T \geq 700$  °С. Давление нагрузки оценено в ~200 бар; парциальное давление  $CO_2$  0,2–0,5  $P_{общ}$  [3–5].

Анализ 35 образцов пород был выполнен в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Состав минералов определён электронно-зондовым методом (сканирующий микроскоп MIRA3-LMU с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax80) и методом микрозондового анализа (Camebax-Micro и JXA-8100). КР-спектры получены на приборе “Horiba Jobin Yvon” LabRAM HR800 (Nd лазер; пучок 1,5–0,05 мВт). Значения  $\delta^{34}S$  определены по стандартам NBS-123 и NBS-127 относительно образца CDT. Элементы-примеси определены методом лазерной абляции (ЛА–ИСП–МС) в Институте минералогии УрО РАН на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700x с лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (лазер Nd: YAG, энергия пучка 2,5–5,0 Дж/см<sup>2</sup>, диаметр пятна абляции 25–110 мкм). Детали методик изложены в [5, 6].

Габброиды из кровли траппа бедны серой ( $S_{сульф} \leq 0,04$  мас.%) и содержат скудную Fe–Ni–Cu–Co-сульфидную минерализацию. Преобладает пирротин ( $Ni \leq 0,6$  мас.%) с ламелями пентландита (в мас.%): 28,5–37,7 Fe; 19,0–32,8 Ni; 3,8–6,0 Co); зёрна халькопирита, кобальтина и сфалерита ( $Zn_{0,8}Fe_{0,2}S$ ) единичны. Мергелистые известняки содержат до 0,6 мас.%  $S_{сульф}$ , фрамбоидальный пирит и сернистое органическое вещество. В мраморах, возникших по этому протолиту и содержащих 0,1–0,6 мас.%  $S_{сульф}$ , а также (в ppm):  $Zn \leq 143$ ,  $Cu \leq 62$ ,  $Ni \leq 27$ ,  $Co \leq 21$ , обнаружено 9 сульфидов.

Зёрна *пирротина* (5–400 мкм) обильны в мраморах первой и второй зон, иногда заключены в меллите и спуррите, содержат включения (Mn,Fe)S,

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск

<sup>2</sup> Институт минералогии Южно-Уральского  
федерального научного центра минералогии  
и геоэкологии Уральского отделения  
Российской Академии наук, Миасс Челябинской обл.

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск

<sup>4</sup> Издательство Сибирского отделения  
Российской Академии наук, Новосибирск

\*E-mail: [sokol@igm.nsc.ru](mailto:sokol@igm.nsc.ru)

(Zn,Mn,Fe)S (табл. 1). Каймы обрастания вокруг них обычно сложены расвумитом и, реже, магнетитом. В зоне 3 расвумит частично замещает пирротин и, в свою очередь, замещается джерфишеритом (рис. 1). Вблизи контакта пирротин несколько богаче серой (диапазон составов, мас.%): Fe = 60,65–61,49; S = 38,63–39,49;  $Fe_{0,96}S_{1,04}$ ;  $n = 20$ ), чем на удалении от него (Fe = 62,64–63,38; S = 36,44–37,76;  $Fe_{0,97}S_{1,03}$ ;  $n = 15$ ). Структуры распада однотипны: матрица ( $Fe_{0,95-0,96}S$ ), ламели ( $Fe_{0,99-1,00}S$ ;  $n = 43$ ).

В перекристаллизованных известняках пирротин имеет наиболее разнообразный микроэлементный состав ( $\Sigma_{\text{примесей}} = 1318$  ppm). Он постоянно содержит (среднее, в ppm): Mn, Co, Ni (161–655); V, Cu, Zn, Ge, Se, Pb (1,12–7,03); Ga, Ag, Sn, Sb, Mo, Bi (0,12–0,59), а в единичных точках также до 0,18 Tl, до 0,72 Hg и до 0,94 Te (табл. 2). В мраморах микроэлементный состав пирротина резко упрощается. В зоне 3 он не содержит V, Ga, Mo, Sn, Bi, Tl, Hg, Te, однако  $\Sigma_{\text{примесей}} = 1760$  ppm возрастает вследствие роста концентраций Ni ( $X_{cp} = 909$  ppm), Cu (74 ppm) и Mn (416 ppm). Наибольшую очистку претерпевает пирротин из приконтактной зоны ( $\Sigma_{\text{примесей}} = 1070$  ppm). Пирротин из мраморов и известняков р. Кочумдек обеднён  $^{34}S$  ( $\delta^{34}S = -9,8 \div -7,0\%$ ) в сравнении с сульфидами траппов ( $\delta^{34}S = +1 \div +18\%$ ).

Алабандин ( $\alpha$ -MnS) образует включения в пирротине (рис. 1). Диагностирован по наличию в КР-спектрах широких полос поглощения  $\sim 228$  и  $\sim 342$   $cm^{-1}$ , отвечающих эталонному  $\alpha$ -MnS [7]. Диапазон твёрдых растворов  $Mn_{0,76-0,89}Fe_{0,12-0,25}S$  ( $n = 25$ ) соответствует таковому в  $\alpha$ -(Mn, Fe)S из метеоритов, а содержание Fe максимально для алабандина из природных обстановок [8]. В структурном

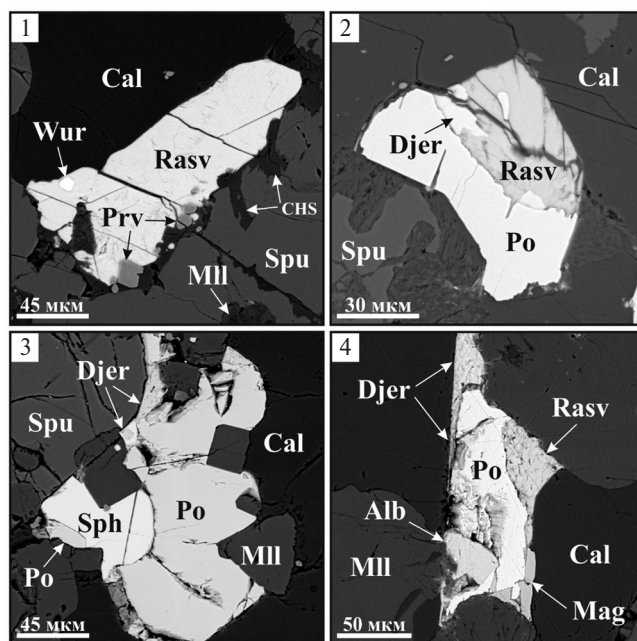


Рис. 1. Взаимоотношения сульфидов в мраморах Кочумдекского контактового ореола (фото в обратно рассеянных электронах (BSE)). 1 — крупное зерно расвумита с включениями вюртцита и перовскита (отчётливо проявлена спайность по {110}); 2 — кайма замещения вокруг пирротина, сложенная расвумитом и джерфишеритом; 3 — сросток сфалерита и пирротина; 4 — сросток зёрен алабандина и пирротина, частично замещённого расвумитом и джерфишеритом. Сокращения: Alb — алабандин, Cal — кальцит, CHS — гидросиликаты Ca, Djer — джерфишерит, Mag — магнетит, Mll — мелилит, Po — пирротин, Prv — перовскит, Rasv — расвумит, Sph — сфалерит, Spu — спуррит, Wur — вюртцит.

типе NaCl смесимость в ряду FeS–MnS максимальна при 800 °C [2].

Таблица 1. Представительные составы сульфидов из спуррит-мервинитовых мраморов Кочумдекского ореола (зона 1) по данным микрозондового анализа (мас.%)

Элемент	Минерал					
	Сфалерит	Вюртцит	Алабандин		Джерфишерит	
K	—	—	—	—	10,57	9,95
Fe	18,74	8,45	8,27	15,68	48,78	51,15
Mn	6,17	16,84	56,00	47,18	—	—
Zn	39,47	38,52	—	—	—	—
Cd	0,41	0,83	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	0,86	2,42
Co	—	—	—	—	0,35	0,41
Cu	—	—	—	—	1,36	0,74
S	34,30	34,57	36,60	36,31	36,04	33,88
Cl	—	—	—	—	1,46	1,49
Сумма	99,09	99,21	100,87	99,17	99,47	100,04

Примечания. Пределы обнаружения (в мас.%): K 0,02; Na 0,03; Fe 0,02; Zn 0,02; Mn 0,01; Ni 0,01; Co 0,01; Cu 0,01; S 0,02; Cl 0,01. Прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения. Джерфишерит содержит до 0,05 мас.% Na.

*Сфалерит и вюртцит.* В зонах 1 и 2 зёрна (2–150 мкм) состава (Zn, Fe, Mn)S образуют включения в мелилите, пирротине и расвумите (рис. 1). Модификации ZnS диагностированы на основании их КР-спектров. Преобладают Fe-сфалериты (полосы 301 и 330  $\text{см}^{-1}$ ; для эталона  $(\text{Zn}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{S})_{\text{куб}}$  — 300 и 331  $\text{см}^{-1}$  [9]).

Диапазон составов:  $\text{Zn}_{0,39-0,58}\text{Fe}_{0,19-0,36}\text{Mn}_{0,07-0,30}\text{S}$  ( $n = 20$ ) (табл. 1). Сфалерит селективно концентрирует (в ppm): 4585 Cd, 32 Hg, 23 In, а также содержит 237 Co и 18 Cu. Вюртцит диагностирован в парагенезисе с мервинитом по наличию полос 348, 419 и 628  $\text{см}^{-1}$  (эталон  $\text{ZnS}_{\text{гекс}}$  350,  $\sim 418_{\text{мон}}$  и  $\sim 630 \text{ см}^{-1}$  [10]); образует включения ( $\sim 5$  мкм) в спуррите и содержит (в мас. %):  $\leq 8,2$  Mn;  $\leq 11,9$  Fe и до 0,8 Cd.

*Расвумит*  $\text{KFe}_2\text{S}_3$  типичен для пород щелочных комплексов, кимберлитов и отмечен также в скарнах, в контактово-метаморфических породах был обнаружен впервые. Расвумит имеет аналоги: пикоптаунит  $\text{TiFe}_2\text{S}_3$ ;  $\text{KCu}_2\text{S}_3$  (синт.); паутовит  $\text{CsFe}_2\text{S}_3$  и может содержать (в мас. %):  $\leq 3$  Mn;  $\leq 0,6$  Na;  $\leq 7,4$  Rb [11, 12]. В мраморах зоны 1 расвумит образует зёрна (до 400 мкм) с совершенной спайностью и включениями (Mn, Fe)S и (Zn, Mn, Fe)S, а также окаймляет пирротин (рис. 1). Состав минерала меняется незначительно (в мас. %): K = 15,15–16,36; Fe = 43,98–45,62; S = 37,50–40,72;  $\text{K}_{0,9-1,0}\text{Fe}_{1,8-2,1}\text{S}_3$  ( $n = 30$ ). В расвумите обнаружены примеси (в ppm): Rb (658); Ba (468); Na (218); Cs (56,1); Ga (8,9); Tl и Se (9,9); Te (0,70); Ag (0,12). Разброс значений содержаний Mn, Zn и Cd меняется на два порядка (12–5130 ppm, 22–1280 ppm и 0,2–13 ppm соответственно) (табл. 2), что является следствием присутствия включений (Mn, Fe)S и (Zn, Fe, Mn)S. Расвумит часто замещается джерфишеритом ( $\text{K}_{5,4-6,3}(\text{Fe}_{18,5-23,2}\text{Ni}_{0,1-4,9}\text{Cu}_{0,0-1,2}\text{Co}_{0,0-0,4})\text{S}_{26}\text{Cl}$ ) [13].

В мервинитовых ассоциациях Ag и Pb образуют единичные зёрна собственных минералов — акантита  $\text{Ag}_2\text{S}$  и галенита PbS. Медь (в количествах от 8,5 до 17,7 ppm) входит в пирротин, расвумит и сфалерит (табл. 2), однако её собственные сульфиды в мраморах не обнаружены.

На примере мраморов р. Кочумдек установлено, что при высокотемпературном контактово-метаморфизме карбонато-мергелистых осадков происходит эффективное кристаллохимическое фракционирование микроэлементов, изначально связанных с сульфидами, карбонатным и органическим веществом протолита. В мервинитовых ассоциациях собственные сульфиды образуют Fe, Mn, Zn, K, Ag и Pb. Расвумит селективно аккумулирует Rb, Cs, Tl, Ba

и Se; сфалерит — Cd; In ( $\text{Cu}^+\text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ ) и Hg; пирротин — Ni и Co. Сопоставление с базами данных ЛА–ИСП–МС по составам сфалеритов [14] показало, что главной особенностью сфалеритов спуррит-мервинитовой фации является их аномальное обогащение Fe и Mn. Коэффициенты накопления ( $K = [C_{\text{минерал}}]/[C_{\text{порода}}]$ ) микроэлементов в сульфидах составляют: для пирротина  $K_{\text{Co}} = 51$ ,  $K_{\text{Ni}} = 21$ ; для расвумита  $K_{\text{Rb}} = 372$ ;  $K_{\text{Cs}} = 510$ ,  $K_{\text{Ba}} = 9$ ; для сфалерита  $K_{\text{Cd}} = 22\,925$ ,  $K_{\text{Co}} = 28$ .

Различия величин  $\delta^{34}\text{S}$  и набора сульфидов в мраморах (Fe–Mn–Zn–K  $\pm$  Pb, Ag) и траппах (Fe–Ni–Co–Cu) свидетельствуют, что в образовании рудной минерализации мраморов главным образом задействован ресурс осадка.

Обнаруженные сульфиды информативны для реконструкции режима спуррит-мервинитового метаморфизма. Пирит, характерный для исходных осадков, в содержащих пирротин мраморах 1–3 зон отсутствует, что указывает на температуру их прогрева  $T > 745$  °C (при  $P = 200$  бар) [2]. Для кочумдекских мраморов характерен сфалерит, содержащий до 41 мол. % FeS. По экспериментальным данным [2] в равновесии с пирротинном доля FeS в  $(\text{Zn, Fe})\text{S}_{\text{куб}}$  достигает 55 мол. % при  $T = 850$  °C и снижается до  $\leq 13$  мол. % FeS при 745 °C. Максимальное содержание FeS (57,8 мол. %) обнаружено в сфалеритах из метеоритов, температура образования которых была оценена в 927 °C [7]. Разброс составов  $(\text{Zn, Fe})\text{S}_{\text{куб}}$  из кочумдекских мраморов может быть следствием его спиноподобного распада при  $T < 700$  °C и переуравновешивания при  $T = 550$ –650 °C кластеров дискретных составов ( $\sim 25$  и  $\sim 40$  мол. % FeS) [2]. Температура закрытия системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - (\text{Zn, Fe})\text{S}_{\text{куб}}$  для энстатитовых хондритов оценивается в  $\sim 600$  °C [7].

Идентичность составов продуктов распада первичного  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  во всех зонах также является следствием их переуравновешивания при снижении температуры [2]. Фазовые равновесия в системе  $\text{KFeS}_2 - \text{Fe} - \text{S}$  ( $T = 300$ –600 °C;  $P = 1$  бар) [15] позволяют оценить нижний температурный рубеж устойчивости ассоциации расвумит + пирротин (в отсутствие  $\text{FeS}_2$ ) в 513 °C.

В мраморах приконтактовой зоны ассоциация пирротина, близкого по составу к FeS, с первичным расвумитом,  $(\text{Zn, Fe})\text{S}_{\text{куб}}$  и  $\alpha$ -(Mn, Fe)S фиксирует режим низкой активности серы ( $a_{\text{FeS}} \sim 1$ ) [2]. По мере снижения температуры активность  $\text{S}^{2-}$  продолжала снижаться, а концентрация окисляющих агентов росла. На этом этапе возникли магнетитовые каймы-обрастания вокруг сульфидов, а позднее произошло

Таблица 2. Усреднённый примесный состав сульфидов Кочумдекских мраморов по данным ЛА–ИСП–МС (ppm)

Минерал	Пирротин	Пирротин	Пирротин	Расвумит	Сфалерит #
	Рекрист. известняк	Мраморы, зона 3	Мраморы, зона 1		
Количество анализов	15	12	20	10	8
V	1,34	—	—	—	—
Mn	161	416	267	283	6,68 мас.%
Co	485	345	431	8,15	237
Ni	655	909	351	1,75	0,42*
Cu	1,73	73,7	15,1	8,54	17,7
Zn	2,51	9,03	36,0	126*	38,15 мас.%
Ga	0,59	0,58	—	8,92	—
Ge	1,27	1,53	1,37	—	—
Se	7,03	3,48*	4,50	9,65	—
Ag	0,13	0,13	—	0,12	0,20
Cd	—	—	—	0,64*	4585
In	—	—	—	0,09*	22,6
Sn	0,33	—	—	1,04	1,22*
Te	0,52*	—	—	0,74*	—
Hg	0,65*	—	—	—	31,7
Tl	0,08	—	—	9,14	—
Pb	1,12	1,32	1,34	3,24	—
Na	—	—	—	218	—
Rb	—	—	—	658	—
Sr	—	—	—	8,71	—
Cs	—	—	—	56,1	—
Ba	—	—	—	468	—

Примечание. \* — единичные определения; прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения. В расвумите обнаружено Au (0,16 ppm); в пирротине из рекристаллизованных известняков — Mo (0,49 ppm), Sb (0,48 ppm), Bi (0,28 ppm). # среднее содержание Fe = 19,20 мас.%, по данным микронзондового анализа.

замещение пирротина и расвумита джерфишеритом, устойчивом в узком поле низкой активности  $S^{2-}$  и высокой калия [15]. Поскольку в габброидах из кровли траппа присутствуют хлорсодержащие амфибол, биотит, апатит и хлорит [5], в качестве наиболее вероятного источника хлора для образования джерфишерита следует рассматривать поздние дифференциаты базальтовой магмы [13].

**Благодарности.** Авторы глубоко признательны редактору ДАН и рецензентам за конструктивную критику и предложения по исправлению рукописи.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slotznick S.P., Eiler J.M., Fischer W.W. // *Geochim et Cosmochim Acta*. 2018. V. 224 (5). P. 96–115.
2. Vaughan D.J. (Ed.) *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*. Series. Reviews in mineralogy. Geochem. Soc. and Mineral. Soc. America. Washington D.C. 2006. V. 61. 714 p.
3. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 271 с.
4. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматоз карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
5. Сокол Э.В., Полянский О.П., Семенов А.Н., Ревердатто В.В., Кох С.Н., Девятярова А.С., Колобов В.Ю., Хворов П.В., Бабичев А.В. // *Геология и геофизика*. 2019. Т. 60. № 4. С. 456–471.
6. Артемьев Д.А., Масленников В.В., Филиппова К.А. // *Металлогения древних и современных океанов — 2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 201–206.
7. Gerasimova Y.V., Oreshonkov A.S., Romanova O.B., Ivanenko A.A., Krylov A.S. // *J. Spectrosc. Lett*. 2017. V. 50 (1). P. 55–58.
8. Lin Y., Goresy A.E. // *Meteoritics and Planet. Sci*. 2002. V. 37 (4). P. 577–599.

9. *Osadchii E.G., Gorbaty Y.E.* // *Geochim et Cosmochim Acta*. 2010. V. 74 (2). P. 568–573.
10. *Scocioreanu M., Baibarac M., Baltog I., Pasuk I., Vedula T.* // *J. Solid State Chem*. 2012. V. 186. P. 217–223.
11. *Добровольская М.Г.* Сульфиды щелочных металлов в природе. М.: Наука, 2018. 159 с.
12. *Pekov I.V., Agakhanov A.A., Boldyreva M.M., Grishin V.G.* // *Canad. Miner.* 2005. V. 43 (3). P. 965–972.
13. *Golovin A.V., Goryainov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatyarova A.S.* // *J. Raman spectrosc.* 2017. V. 48. P. 1574–1582.
14. *Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Yuping L., Qian Z., Tiegeng L., Wei G., Yulong Y., Danyushevskiy L.* // *Ore Geology Reviews*. 2011. V. 39 (4). P. 188–217.
15. *Osadchii V.O., Voronin M.V., Baranov A.V.* // *Contribs to Mineral. and Petrol.* 2018. V. 173. P. 1–9.

## SULFIDES IN THE MARBLES OF SPURRITE-MERWINITE FACIES: THE KOCHUMDEK RIVER, EAST SIBERIA

**E. V. Sokol<sup>1</sup>, A. S. Deviatiiarova<sup>1</sup>, S. N. Kokh<sup>1</sup>, Academician of the RAS V. V. Reverdatto<sup>1</sup>,  
D. A. Artemyev<sup>2,3</sup>, V. Yu. Kolobov<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>2</sup>*South Ural Federal Research Center of Mineralogy and Ecology, Ural Branch of the Russian Academy  
of Sciences, Miass, Chelyabinsk Region, Russian Federation*

<sup>3</sup>*South Ural State University (Natural Research University), Chelyabinsk, Russian Federation*

<sup>4</sup>*Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, Russian Federation*

Received May 20, 2019

In the marbles of the Kochumdek contact metamorphic aureole pyrrhotite, rasvumite, sphalerite, alabandite, wurtzite, galena, acanthite have been identified. Mineralogical diversity of sulphides is the consequence of the efficient crystal-chemical fractionation of trace elements under the PT-conditions of spurrite-merwinite metamorphic facies. Trace element and isotope fingerprints of sulfides indicate that sedimentary parent rocks were the main source of sulfur and metals for sulfides mineralization.

*Keywords:* spurrite-merwinite facies, rasvumite, sphalerite, alabandite, wurtzite, trace elements.