© Д. чл. А. А. КОМПАНЧЕНКО, почетный член А. В. ВОЛОШИН, А. В. БАЗАЙ

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУД КОЛЬСКОГО РЕГИОНА (НА ПРИМЕРЕ ПРОЯВЛЕНИЯ БРАГИНО, ЮЖНАЯ ПЕЧЕНГА)

Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14; e-mail: komp-alena@yandex.ru

Многочисленные проявления и месторождения колчеданных руд Кольского региона приурочены к палеопротерозойскому рифтогенному поясу Печенга—Имандра—Варзуга (2.5— 1.7 млрд лет) и локализованы в вулканогенно-осадочных комплексах Южно-Печенгской (проявление Брагино) и западной части Имандра-Варзугской (месторождение Пирротиновое Ущелье, проявление Тахтарвумчорр и др.) структурных зон. Возраст образования колчеданных руд — около 1.9 млрд лет. Руды и вмещающие комплексы метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации, что определило особенности их минерального состава. В статье рассмотрены типы руд проявления Брагино, выделены минеральные ассоциации, охарактеризованы главные минералы — пирротин, пирит, сфалерит, марказит и др.

Ключевые слова: колчеданные руды, пирит, пирротин, палеопротерозой, Кольский регион.

A. A. KOMPANCHENKO, A. V. VOLOSHIN, A. V. BAZAI. MINERAL COMPOSITION OF PALEOPROTEROZOIC METAMORPHOSED MASSIVE SULFIDE ORE IN THE KOLA REGION (A CASE STUDY OF THE BRAGINO OCCURRENCE, SOUTH PECHENGA)

Geological Institute, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

Many occurrences and deposits of massive sulfide ores in the Kola Region are connected with the Paleoproterozoic Pechenga—Imandra—Varzuga Rift Belt (2.5—1.7 Ga). They are placed in volcanogenic-sedimentary complexes of South Pechenga (Bragino occurrence) and western part of Imandra-Varzugskaya structural zones (Pyrrhotite Ravine deposit, Tahtarvumchorr occurrence, etc.). The age of massive sulfide ore formation is expected to be about 1.9 Ga. The ores and their host complexes were metamorphosed under conditions close to the amphibolite facies. High degree of metamorphism of massive sulfide ores of the Kola region determined the features of their mineral composition, which are considered on the example of the Bragino occurrence. The article displays ore types, their mineral assemblages, and data on main minerals of ores: pyrrhotite, pyrite, sphalerite, marcasite, etc.

Key words: massive sulfide ores, pyrite, pyrrhotite, Paleoproterozoic, Kola Region.

Проявления и месторождения колчеданных руд в Кольском регионе приурочены к палеопротерозойскому рифтогенному поясу Печенга—Имандра— Варзуга (ПИВ), который развивался в период 2.5—1.7 млрд лет (Melezhik, Sturt, 1994; Ранний докембрий.., 2005; Reading.., 2013; Mints et al., 2015). Они локализованы в вулканогенно-осадочных комплексах Южно-Печенгской структурной зоны (ЮПСЗ, проявление Брагино) и западной части Имандра-Варзугской структурной зоны (также известной как Прихибинье), в зоне контакта с Хибинским щелочным массивом (Пирротиновое Ущелье, Тахтарвумчорр и др.).

Колчеданное проявление Брагино установлено в метавулканитах меннельской свиты, входящей в состав пороярвинской серии (рис. 1). Их состав соответствует базальтам, субщелочным базальтам, пикробазальтам и пи-



Рис. 1. Геологическое строение Южно-Печенгской структурной зоны и расположение участка Брагино (по: Melezhik, Sturt, 1994; Ахмедов и др., 2004; Skuf'in, Theart, 2005; Reading.., 2013; Kompanchenko et al., 2018).

критам (Skuf'in, Theart, 2005; Скуфьин и др., 2009). Меннельские вулканиты обеднены K, Sr, Rb, Ta, Zr, Hf, Ti, а также легкими и тяжелыми редкоземельными элементами и обогащены Ba, Th и Nb. По особенностям состава они близки к низкощелочным, обогащенным железом и магнием базальтам MORB (Skuf'in, Theart, 2005). Оценки возраста пикритов меннельской свиты



Рис. 2. Распространение разных типов руд на проявлении Брагино, фрагмент (по: Ахмедов и др., 2004, с изменениями).

Fig. 2. Distribution of different ore types at the Bragino occurrence (after: Akhmedov et al., 2004, with modifications).

Fig. 1. Geological scheme of the South Pechenga Structure Zone and position of the Bragino occurrence (modified after: Melezhik, Sturt, 1994; Akhmedov et al., 2004; Skuf'in, Theart, 2005; Reading.., 2013; Kompanchenko et al., 2018).

(1865 ± 58 млн лет, Rb-Sr метод (Балашов, 1996); 1894 ± 40 млн лет Sm-Nd метод (Скуфьин и др., 2009)) близки к времени образования вулканитов нерасчлененной томингской серии (1870 ± 38, Rb-Sr метод (Mitrofanov et al., 1991)). Метаморфизм вмещающих колчеданные руды пород ЮПСЗ проходил в условиях амфиболитовой фации (Skuf'in, Theart, 2005; Скуфьин и др., 2009). В меннельских вулканитах, рядом с проявлением Брагино располагаются малые тела диоритов, гранит-порфиров, лампрофиров, сиенитов Брагинского комплекса и широко развиты метасоматические образования — кварциты, березиты, листвениты, альбититы и др. (Ахмедов и др., 2004) (рис. 1).

На основе литературных данных (Ахмедов и др., 2004) и наших полевых наблюдений можно заключить, что тело колчеданных руд проявления Брагино представлено линзой мощностью от 5 до 7 м СЗ—ЮВ простирания, СВ падения под углом 70—75°, протяженностью, предположительно, до сотни метров. Оно вскрыто несколькими канавами (рис. 2), но большая часть его перекрыта четвертичными образованиями, поэтому точные размеры тела и взаимоотношение с вмещающими комплексами остается не выясненным. На контактах колчеданных руд с вмещающими вулканитами в одной из выработок отмечаются маломощные зоны альбититов и кварцитов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение минералов колчеданных руд проводилось на оптическом микроскопе Axioplan в отраженном и проходящем поляризованном свете. Для исследования морфологии, фазовой и внутрифазовой неоднородности минералов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO-1450. оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Bkuker XFlash 5010 (аналитик А. В. Базай, ГИ КНЦ РАН, Апатиты), и СЭМ Hitachi S-3400N с ЭДС Oxford X-Max 20 (аналитики Н. С. Власенко и В. В. Шиловских, ресурсный центр СПбГУ «Геомодель», Санкт-Петербург). Химический анализ однородных зерен минералов размером более 20 мкм выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46 в Геологическом институте КНЦ РАН (аналитик А. В. Базай). Исследование микротвердости минералов проводилось на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50—100 г, рентгенофазовый анализ на рентгеновском аппарате УРС-55 (аналитики Е. А. Селиванова, М. В. Торопова и М. Ю. Глазунова, ГИ КНЦ РАН). Для выявления внутреннего строения зерен пирита минерал травился концентрированной HNO₃ с порошком флюорита.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По текстурным признакам колчеданные руды участка Брагино разделены на массивные, полосчатые, брекчированные и вкрапленные. Массивные руды наиболее распространены, поэтому основное внимание уделено им. Другие разновидности отмечаются в основном в краевых частях рудного тела.

Массивные руды по минеральному составу можно разделить на три типа: пирротиновые I типа (mPo-I), пирротиновые II типа (mPo-II) и пиритовые (mPy) (табл. 1). Стоит отметить, что колчеданные руды Прихибинья близки к массивным пирротиновым рудам II типа.

Типы колчеданных руд на участке Брагино Different type of massive sulfide ores at the Bragino occurrence

Особенности/Тип руд	mPo-I	mPo-II	mPy
Содержание сульфидов, об. %	90—95	80—85	80—85
Главные и второстепенные минералы, об. %			
	■Ро ■Ру □Сср ■ Sp ■Mrc ■ Mol ■ Ару ШНерудн. ■Ред. и акц.		
Содержание благородных металлов, г/т	Au 0.10	Au 0.26	Au 0.20
	Ag 2.82	Ag 3.23	Ag 2.57
	Рt н. у.	Pt 0.03	Pt 0.02
Содержание цветных металлов, мас. %	Cu 0.026	Cu 0.063	Cu 0.084
-	Ni 0.071	Ni 0.051	Ni 0.023
	Co 0.004	Co 0.003	Co 0.010
Содержание V ₂ O ₅ , мас. %	0.025	0.054	0.047
Реликты кварц-альбитовых жил	Отсутствуют	Присутствуют	Присутствуют

Примечание. Ару — арсенопирит, Сср — халькопирит, Mol — молибденит, Mrc — марказит, Po — пирротин, Py — пирит; нерудн. — основные нерудные минералы (кварц, альбит, сидерит); ред. и акц. — редкие и акцессорные минералы. Н. у. — компонент не установлен.

Массивные пирротиновые руды I типа выделены в центральной части рудного тела (вскрыты в канаве 8, рис. 2) и состоят на 90—95 % из сульфидов, 80 % из которых приходится на пирротин. В данном типе руд, в основной мелкозернистой массе моноклинного и гексагонального пирротина встречаются жилки, сложенные более крупнозернистым гексагональным пирротином (рис. 3, 4, a— δ). Среди сульфидов установлены марказит, халькопирит, более редкие молибденит и галенит (табл. 2, рис. 4). Молибденит выделяется в виде тонких (первые мкм) чешуек длиной до 10—15 мкм. Обычно он приурочен к срастаниям минералов группы кричтонита и рутила (рис. 4, u), редко встречается самостоятельно. Галенит выявлен в виде мельчайших (до 10 мкм) ксеноморфных выделений в пирротиновой матрице.

Редкие и акцессорные минералы представлены ванадиевыми и ванадийсодержащими минералами — кульсонитом, рутилом, кричтонитом, сенаитом,



Рис. 3. Образцы массивной пирротиновой руды I типа. *I* — основная масса, *2* — прожилки гексагонального пирротина, *3* — зона окисления. Fig. 3. Samples of massive pyrrhotite ore of type I.



Рис. 4. Главные (*a*—*в*) и редкие (*c*—*u*) минералы массивных пирротиновых руд I типа. *б*, *в*, *д* — снимки в отраженных электронах, остальные — в отраженном поляризованном свете. Cchl — клинохлор, Ccp — халькопирит, Cou — кульсонит, Epx — эпоксидная смола, Mol — молибденит, Mrc — марказит, Phl — флогопит, Po — пирротин, Py — пирит, Rt — рутил, Sen — сенаит.

Fig. 4. Main (a-e) and rare (z-u) minerals of massive pyrrhotite ore of type I. BSE images (δ, e, ∂) and polarized light images (the rest of photos).

Таблица 2

Минеральный состав колчеданных руд участка Брагино

Manager	(Compare)	Типы руд				
минерал Формула		mPo-I	mPo-II	mPy		
Самородные элементы						
Золото	Au	-	+	-		
Сульфиды, сульфосоли, теллуриды						
Пирротин	Fe ₇ S ₈	++	++	+		
Пирит	FeS ₂	+	+	++		
Алтаит	PbTe	-	+	+		
Арсенопирит	FeAsS	-	+	-		
Волынскит	AgBiTe ₂	-	+	-		
Галенит	PbS	+	+	+		
Гессит	Ag ₂ Te	-	+	+		
Кобальтин	CoAsS	-	+	-		
Котульскит	$Pd(Te,Bi)_{2-x} (x \approx 0.4)$	-	+	-		
Марказит	FeS ₂	++	++	+		
Молибденит	MoS ₂	+	+	+		
Пентландит	(Ni,Fe) ₉ S ₈	-	+	-		
Раклиджит	PbBi ₂ Te ₄	-	+	-		
Сфалерит	ZnS	-	+	+		
Халькопирит	CuFeS ₂	+	++	+		

Mineral composition of massive sulfide ore at the Bragino occurrence

Таблица 2 (продолжение)

N	*	Типы руд				
минерал	Формула	mPo-I	mPo-II	mPy		
Оксити						
Бирулит*	$(Be \square)(V^{3+} Ti) O$	_	+	+		
Бирудин Гётит	$(DC, \Box)(V, \Pi)_{3}O_{6}$	+	+	+		
	$C_{0}(V I) E_{0}(T; E_{0}(T; V))$ (0 OH E)		- -	1		
Давидит-(СС)	$L_{2}(Y_{1}) = (T_{1}, T_{2}, C_{1}, V_{1})_{18}(O, OH, F)$	_	-	_		
Давидит-(La)	$La(1,0)re_{2}(11,re,C1,V)_{18}(0,0H,r)_{38}$	_	т -			
Ильменит		_	-			
кварц	SIO_2	+	+	+		
Кричтонит	$Sr(Mn, Y, U)Fe_2(11, Fe, Cr, V)_{18}(O, OH)_{38}$	_	+	+		
Кульсонит	FeV ₂ O ₄	+	+	+		
Кызылкумит	$1_{1_2}V^{3+}O_5(OH)$	-	—	+		
Лепидокрокит	γ -Fe ³⁺ O(OH)	+	+	+		
Линдслейит	$(Ba,Sr)(Zr,Ca)(Fe,Mg)_2(Ti,Cr,Fe)_{18}O_{38}$	-	+	+		
Магнетит	FeFe ₂ O ₄	-	+	+		
Ноланит	$(V^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+})_{10}O_{14}(OH)_2$	-	-	+		
Рутил	TiO ₂	+	+	+		
Сенаит	$Pb(Mn,Y,U)(Fe,Zn)_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH)_{38}$	+	+	+		
Тиванит*	TiV ³⁺ O ₃ (OH)	-	+	+		
Ферберит	FeWO ₄	_	+	_		
Хромит	FeCr ₂ O ₄	+	+	_		
Шрейерит*	V ₂ Ti ₃ O ₉	_	+	_		
1 1	Карбонаты	I		ı		
Анкерит	$Ca(Fe^{2+},Mg)(CO_3)_2$	_	+	+		
Кальнит	$Ca(CO_2)$	_	+	+		
Силерит	Fe(CO ₂)	+	+	+		
	Сульфаты вольфраматы	I		I		
Барит	BaSO.	_	+	+		
Мелантерит	$Fe(SO_4): 7H_2O$	+	+	_		
Роценит	$Fe(SO_4) + H_2O$	+	+	_		
Шеелит	$C_{2}(WO)$	_		+		
шеслиг	Dochert I			I '		
Гилроксилапатит			+	L +		
Гидроксиланатит	$V(\mathbf{PO})$	_	1			
Mouseur (Nd)	$I(rO_4)$	_	т -	+		
Монацит-(Nd)	$\operatorname{Nd}(\operatorname{PO}_4)$	_	+	+		
монацит-(Се)		-	Ŧ	+		
A E	Силикаты	I .				
Альоит	$\operatorname{Na}(\operatorname{AISI}_{3}\operatorname{O}_{8})$	+	+	+		
I изингерит	$Fe_2S1_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	-	+	+		
Джервисит	NaScS1 ₂ O ₆		—	+		
Клинохлор	$Mg_5Al(AlS1_3O_{10})(OH)_8$	+	—	—		
Микроклин	$K(AlS1_3O_8)$	-	+	+		
Мусковит	$KAl_2(AlSi_3)O_{10} (OH)_2$	-	+	+		
Роскоэлит	$KV_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	-	+	+		
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	+	—	-		
Титанит*	CaTi(SiO) ₄ O	-	+	-		
Тортвейтит	$Sc_2Si_2O_7$	-	+	+		
Флогопит	KMg ₃ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	+	-	-		
Шамозит	(Fe ²⁺ ,Mg,Al,Fe ³⁺) ₆ (Si,Al) ₄ (OH,O) ₈		+	+		

Примечание. Полужирным выделены главные минералы. ++ — преобладающие, + — встречающиеся в данном типе руд. * — встречающиеся только в реликтах кварц-альбитовых жил. Прочерк — минерал не установлен.

флогопитом, клинохлором, тальком (рис. 4, *г*—*и*). Ассоциация флогопит—клинохлор установлена исключительно в массивных пирротиновых рудах I типа (табл. 2). Кульсонит в этом типе руд образует кристаллы октаэдрического габитуса и сростки размером до 500 мкм, при этом его микротвердость практически в два раза больше описанной (743 кг/мм² против 338 кг/мм² согласно: (Карпов и др., 2013)). Химический состав минерала характеризуется высоким содержанием хрома (Cr₂O₃ около 20 мас. %).

В зоне окисления этого типа руд пирротиновая масса интенсивно замещается пирит-марказитовым агрегатом со структурой «птичий глаз» (рис. 4, *в*, *ж*, *з*), по которой образуются гидроксиды железа — гётит и лепидокрокит, в меньшей степени сульфаты железа — мелантерит и роценит (Компанченко и др., 20176).

По особенностям химического состава, m-Po-I руды характеризуются самыми низкими, среди всех выделенных типов, содержаниями Au, Cu и V, близкими к средним содержаниям Ag, Co и самым высоким содержанием Ni (табл. 1). Платина в рудах не установлена. Низкое содержание меди объясняется слабым распространением халькопирита и крайне малыми размерами его выделений (рис. 4, e). Никель и кобальт образуют примеси в пирротине (Ni 0.05—0.2 мас. %, Co < 0.1 мас. %). Высокое содержание серебра (табл. 2) удивляет, так как его собственные минералы в этом типе руд не установлены. Видимо, как и золото, серебро изоморфно входит в состав сульфидов.

Массивные пирротиновые руды II типа (рис. 5) являются самыми распространенными и, вероятно, слагают более 80 % рудного тела. Этот тип руд максимально разнообразен по минеральному составу (табл. 2). Основным минералом здесь, как и в массивных пирротиновых рудах I типа, является пирротин, но на него приходится уже около 50 % (табл. 1). По пирротину также образуется пирит-марказитовый агрегат со структурой «птичий глаз» (рис. 6, *а*—*в*, *д*—*ж*), но встречается и собственно марказит (рис. 6, *г*). В данном типе руд резко возрастает роль других сульфидов — сфалерита и халькопирита. Сфалерит образует крупные ксеноморфные выделения и гнезда в тесном срастании с пирротином (рис. 6, ж, з) или халькопиритом. В качестве примесей в сфалерите установлены Fe (до 10 мас. %) и Cd (менее 1 мас. %). Для сфалерита характерны красные внутренние рефлексы. Халькопирит встречается в виде гнезд, прожилков и тонких выделений на границах зерен пирротина (рис. 6, к, л, н). В халькопирите часто заметно двойникование. Иногда встречаются крупные выделения халькопирита с включениями пирротина и сфалерита, пронизанного тонкими чешуйками гизингерита (рис. 6, *u*). Арсенопирит крайне редко образует скопления кристаллов размером до 500 мкм (рис. 6, л), чаще он наблюдается в виде мелких (до 20 мкм) одиночных кристаллов. Молибденит образует включения тонких чешуек в пирротине, а также приурочен к сложным агрегатам группы кричтонита. Галенит крайне редок. Благороднометалльная минерализация представлена самородным золотом и теллуридами. Самородное золото наблюдается в виде тончайших (до 5 мкм) вкраплений в пирротине и халькопирите (рис. 6, н). В пирротине также установлены включения единичных зерен котульскита (рис. 6, о) и палладийсодержащего кобальтина. По литературным данным, в рудах были установлены теллуриды платины (Ахмедов и др., 2004). Основная масса разнообразных теллуридов алтаита, гессита, волынскита, раклиджита приурочена к ильменит-рутиловым агрегатам (рис. 6, *n*). Среди редких минералов в данном типе руд установлены и представители Cr—Sc—V минерализации: реликты хромита, кульсонит



Рис. 5. Массивная пирротиновая руда II типа (а) с реликтами кварц-альбитовых жил (б). Полированный образец.

Ро — пирротин, Ру — пирит, Rzn — роценит.

Fig. 5. Massive pyrrhotite ore of type II (a) containing relicts of quartz-albite veins (δ).



Рис. 6. Главные (*a*—*к*) и редкие (*л*—*n*) минералы в массивных пирротиновых рудах II типа. *д*, *e*, *o*, *n* — снимки в отраженных электронах, остальные — в отраженном поляризованном свете.

Ab — альбит, Alt — алтаит, Apy — арсенопирит, Au — самородное золото, Bi-Te — фаза Bi-Te состава, Ccp — халькопирит, Crn — минералы группы кричтонита, Ght — гётит, Hes — гессит, Ilm — ильменит, Kot — котульскит, Mrc — марказит, Po — пирротин, Py — пирит, Qz — кварц, Rt — рутил, Sp — сфалерит, Vol — волынскит.

Fig. 6. Main $(a-\kappa)$ and rare (n-n) minerals in massive pyrrhotite ore of type II. BSE images (∂, e, o, n) and polarized light images (the rest of photos).

(Компанченко и др., 2017а), V—Sc-содержащие минералы группы кричтонита и др. (табл. 2). Массивные пирротиновые руды II типа содержат в себе реликты кварц-альбитовых жилок, также несущих в себе Cr—Sc—V минерализацию (рис. 4).

Руды II типа сильно трещиноваты: вдоль трещин отмечено интенсивное замещение пирротина пирит-марказитовым агрегатом и образование гётита (рис. 6, a-6). В их химическом составе (табл. 1) отмечается закономерное возрастание содержания Cu, связанное с увеличением количества халькопирита, Au и Ag, что отражается в присутствии их собственных минералов. Основным носителем Ni и Co является пирротин (Ni 0.05–0.1 мас. %, Co < 0.1 мас. %); также примесь Ni установлена в кобальтине, Ni и Co — в арсенопирите. Содержание V в данном типе руд максимально среди всех типов, что отражает широкое распространение ванадиевых и ванадийсодержащих минералов как в самих рудах, так и в заключенных в них реликтах кварц-альбитовых прожилков (рис. 5).

Массивные пиритовые руды (рис. 7) обнаружены в виде гнезд размером до 1 м в диаметре и маломощных зон (до 50 см) и вскрыты в двух выработках (рис. 2). Граница этих руд с массивными пирротиновыми рудами четкая, без постепенного перехода (рис. 7, *б*). Пиритовые руды, как и массивные пирротиновые руды II типа, содержат реликты кварц-альбитовых жилок (рис. 7, *в*—*г*), несущих Cr—Sc—V минерализацию (Kompanchenko et al., 2018).

Пиритовые руды сложены крупнозернистым пиритом и его сростками (размером до нескольких см), интерстиции заполнены пирротином, сфалеритом или халькопиритом, а также силикатами. Границы между пиритом и другими сульфидами чаще всего резкие, без промежуточных фаз (рис. 8, *a*). Иногда по трещинам вдоль границ пирита наблюдаются гидроксиды железа — гётит и лепидокрокит.

Пирит показывает высокие значения микротвердости (1100—1200 кг/мм²); при травлении парами смеси азотной кислоты и порошка флюорита скрытая зональность не выявляется. Выделения пирита содержат округлые пористые образования (рис. 8, δ , ϵ), которые, вероятно, являются реликтами пирит-марказитового агрегата со структурой «птичий глаз». Также в краевых частях кристаллов пирита отмечаются многочисленные скопления одинаково ориентированных тонко-столбчатых включений кварца и альбита (рис. 8, г, д). Сфалерит, в виде крупных гнезд, встречается в интерстициях кристаллов пирита или в тесном срастании с ним (рис. 8, е, ж). Для сфалерита характерны яркие красные внутренние рефлексы. Также наблюдаются выделения сфалерита с тонкой вкрапленностью халькопирита и пирротина, похожие на эмульсионную вкрапленность. Травление сфалерита показало, что тонкая «сыпь» халькопирита и пирротина расположена на границе индивидов сфалерита в сростке. Халькопирит и пирротин встречаются в виде ксеноморфных выделений и прожилков между кристаллами пирита, а также в виде включений в нем. Также в виде мелких (30 мкм) включений в пирите установлены галенит и гессит.

Внутри кристаллов пирита иногда наблюдаются включения, содержащие уникальные ассоциации, которые не встречаются в других типах руд (рис. 8, *з*—*м*). Это, например, скопления зерен минералов группы кричтонита (рис. 8, *з*, *u*), срастания кызылкумита и рутила (рис. 8, *u*, *k*) или ассоциация ванадиевых и ванадийсодержащих силикатов, в том числе неидентифицированных фаз, которые при дальнейшем изучении могут перейти в статус нового минерального вида (рис. 8, *л*—*м*).



Рис. 7. Массивная пиритовая руда (a) с реликтами кварц-альбитовых жил (в, г) и переходная зона между mPy и mPo-II (б). Полированные образцы.

Fig. 7. Massive pyrite ore (a) containing relicts of quartz-albite veins (a, c) and transitional zone between mPy and mPo-II (δ). Polished samples.



Рис. 8. Главные (*а*—*ж*) и редкие (*з*—*м*) минералы массивных пиритовых руд. *а*—*к* — снимки в отраженном поляризованном свете, *л*, *м* — снимки в отраженных электронах.

Ab — альбит, Aln — алланит, Ccp — халькопирит, Chl — хлорит, Crn — минералы группы кричтонита, Куz — кызылкумит, Msc — мусковит, Mon — монацит, Po — пирротин, Py — пирит, Qz — кварц, Rt — рутил, Sid — сидерит, Sp — сфалерит.

Fig. 8. Main (a - m) and rare (3 - m) minerals in massive pyrite ore. Reflected polarized light images $(a - \kappa)$ and BSE images (π, m) .

Химический состав руд отличается повышенными содержаниями Со и Си и пониженным содержанием Ni (табл. 1). Основными минералами-носителями этих элементов являются пирит, халькопирит и пирротин соответственно. Содержание Au выше среднего по всем типам руд, хотя его минералы-носители не установлены (табл. 1). Среди минералов-носителей Ag установлен только редкий гессит (табл. 2), что отражается в низком содержании серебра в данном типе руд. Примеси Ag и Au в других минералах не установлены или находятся ниже порога обнаружения. Особенности распределения V сходны с таковыми в массивных пирротиновых рудах II типа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Широкая пирротинизация колчеданных руд Кольского региона, локализованных в поясе ПИВ, является следствием их глубокой метаморфической переработки. Согласно расчетным и экспериментальным данным (Toulmin, Barton, 1964; Peacock, 1981; Craig, Vokes, 1993; Finch, Tomkins, 2017), чем выше степень метаморфизма, тем более широко проявлена пирротинизация пирита и пирротина. Это характерно не только для руд Кольского региона, но и для Карелии (Рыбаков, 1987).

Схема преобразования колчеданных руд соответствует схеме, описанной в литературе. По аналогии с другими, палеозойскими и современными месторождениями, можно предположить, что первичным минералом в колчеданных рудах был пирит. В результате метаморфических преобразований пирит замещался пирротином, и чем выше была степень метаморфизма, тем более обширно проявлялась пирротинизация. Согласно арсенопиритовому геотермометру (Scott, 1983; Скотт, 1984) температура метаморфизма составляла около 490 °C. Повышение температуры приводило к перераспределению кобальта и никеля в дисульфидную фазу. Относительная концентрация Ni по сравнению с Со выше в пирротине и наоборот, Со — в пирите (Безмен и др., 1975). При снижении температуры пирротин начинал интенсивно замещаться пирит-марказитовым агрегатом со структурой «птичий глаз», по которому, в дальнейшем, образовались гидроокислы железа. Однако, вторичное повышение температуры привело к образованию по пирит-марказитовому агрегату «метаморфического» пирита.

Присутствие некоторых уникальных минеральных ассоциаций в массивных пиритовых рудах и отсутствие их в пирротиновых рудах обоих типов могут указывать на повторное возрастание температуры и давления. В результате сохранились лишь те ассоциации, которые были «законсервированы» в кристаллах устойчивого к воздействиям «метаморфического» пирита (рис. 8, *и*—*м*). Неким репером температуры может служить кызылкумит, встречающийся исключительно в пиритовых рудах, внутри кристаллов пирита. Согласно литературным данным (Смыслова и др., 1981), при температурах 320—390 °С кызылкумит превращается в рутил. В результате повышения температуры кызылкумит в пирротиновых рудах полностью заместился рутилом, а в пиритовых рудах сохранился без изменений.

Колчеданные руды Кольского региона по ряду признаков (небольшие запасы Cu, Ni, Au, мало свинца, приуроченность к островодужным обстановкам), можно отнести к *кипрскому типу* (Дергачев и др., 2010). По основным характеристикам — геологическому положению, возрасту, степени метаморфизма и минеральному составу, колчеданные руды Кольского региона близки к таким известным колчеданным месторождениям, как Виханти и Оутокумпу (Финляндия), Сётра (Швеция), Рампура Агуча (Индия). Эти объекты приурочены к палеопротерозойским рифтогенным поясам и размещаются в породах островодужного происхождения. Их возраст — около 1.9 млрд лет (Rouhunkoski, 1968; Peltola, 1978; Rauhamäki et al., 1980; Gandhi et al., 1984; Deb et al., 1989; Deb, 1992; Allen et al., 1996; Höller, Gandhi, 1997; Peltonen, 2005). Примечательно, что образование всех этих объектов приходится на пик одной из крупнейших вспышек колчеданообразования в истории Земли — 1890—1850 млн лет (Дергачев и др., 2010). Считается, что вмещающие породы и руды претерпели метаморфизм амфиболитовой фации, в результате чего руды имеют преимущественно пирротиновый состав. Кроме того, все эти месторождения и проявления объединяет еще одна черта — развитие уникальной ванадиевой минерализации, не характерной для фанерозойских или современных колчеданных руд (Long et al., 1963; Zakrzewski et al., 1982; Höller, Stumpfl, 1995; Сергеева и др., 2011). Но, несмотря на такую схожесть, в колчеданных рудах Кольского региона не установлены промышленно значимые концентрации каких-либо полезных компонентов, что может объясняться первичной обедненностью руд полезными компонентами, выносом элементов в результате глубокой переработки руд под воздействием метаморфизма и гидротермальных растворов. а также слабой изученностью колчеданных проявлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На колчеданном проявлении Брагино по текстурным особенностям могут быть выделены массивные, полосчатые, брекчированные и вкрапленные руды. Самые распространенные — массивные руды, среди которых, по минеральному составу, выделены три типа: массивные пирротиновые руды I типа, массивные пирротиновые руды II типа и пиритовые руды. Колчеданные руды Прихибинья близки к массивным пирротиновым рудам II типа.

2. Главный минерал первых двух типов — пирротин, последнего — пирит. Каждый тип руд обладает набором типоморфных признаков, включая особенности состава ассоциации ванадиевых и ванадийсодержащих минералов.

3. Широкая пирротинизация руд, присутствие устойчивого к травлению пирита являются признаками глубоких метаморфических преобразований руд.

4. Колчеданные руды Кольского региона по основным характеристикам геологическому положению, возрасту, степени метаморфизма и минеральному составу близки к таким известным колчеданным месторождениям, как Виханти и Оутокумпу (Финляндия), Сётра (Швеция), Рампура Агуча (Индия), что делает их потенциально значимыми объектами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Геологического института Л. И. Константиновой за выполненные анализы химического состава руд и А. В. Чернявскому за фотографии образцов.

Ахмедов А. М., Вороняева Л. В., Павлов В. А. и др. Золотоносность Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский полуостров): типы проявлений и перспективы выявления промышленных содержаний золота // Региональная геология и металлогения. 2004. № 20. С. 143—165.

Балашов Ю. А. Геохронология раннепротерозойских пород Печенгско-Варзугской структуры Кольского полуострова // Петрология. **1996**. Т. 4. № 1. С. 3—25.

Безмен Н. И., Тихомирова В. И., Косогова В. П. Пирит-пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта // Геохимия. **1975**. № 5. С. 700—714.

Дергачев А. Л., Еремин Н. И., Сергеева Н. Е. Вулканогенные колчеданные месторождения офиолитовой ассоциации // Вестник МГУ. Серия 4. Геол. **2010.** № 5. С. 3—11.

Карпов С. М., Волошин А. В., Савченко Е. Э., Селиванова Е. А. Минералы ванадия в рудах колчеданного месторождения Пирротиновое Ущелье (Прихибинье, Кольский полуостров) // ЗРМО. **2013**. № 3. С. 83—99.

Компанченко А. А., Волошин А. В., Базай А. В., Полеховский Ю. С. Эволюция хром-ванадиевой минерализации в колчеданных рудах участка Брагино Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский регион) на примере шпинелидов // ЗРМО. 2017а. № 5. С. 44—58.

Компанченко А. А., Волошин А. В., Сидоров М. Ю. Минералы Fe в зоне окисления колчеданных руд Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион: идентификация методом рамановской спектроскопии // Вестник МГТУ. **20176**. Т. 20. № 1. С. 95—103.

Ранний докембрий Балтийского щита / Под ред. В. А. Глебовицкого. СПб: Наука, 2005. 711 с.

Рыбаков С. И. Колчеданное рудообразование в раннем докембрии Балтийского щита. Л.: Наука, **1987**. 266 с.

Сергеева Н. Е., Ерёмин Н. И., Дергачёв А. Л. Ванадиевая минерализация в рудах колчеданно-полиметаллического месторождения Виханти (Финляндия) // Докл. РАН. **2011**. Т. 436. № 6. Р. 210—212.

Скотт С. Д. Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активности серы в гидротермальных месторождениях // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, **1984**. С. 41—49.

Скуфьин П. К., Елизаров Д. В., Жавков В. А. Особенности геологии и геохимии вулканитов Южнопеченгской структурно-формационной зоны // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 416—435.

Смыслова И. Г., Комков А. И., Павшуков В. В., Кузнецова Н. В. Кызылкумит $V_2 Ti_3 O_9$ — новый минерал из группы сложных оксидов ванадия и титана // ЗВМО. **1981**. Ч. 110. № 5. С. 607—612.

References

Akhmedov A. M., Voronyaeva L. V., Pavlov V. A. et al. The gold content of the South Pechenga structural zone (Kola Peninsula): types of manifestations and prospects for identifying industrial gold contents. *Regional Geol. Metall.* **2004**. No. 20. P. 143—165 (*in Russian*).

Allen R. L., Lunström I., Ripa M., Simeonov A., Christofferson H. Facies analysis of a 1.9 Ga, contintental margin, back-arc, felsic caldera province with diverse Zn-Pb-Ag-(Cu-Au) sulfide and Fe oxide deposits, Bergslagen Region, Sweden. *Econ. Geol.* **1996**. Vol. 91. P. 979–1008.

Balashov Y. A. Paleoproterozoic geochronology of the Pechenga-Varzuga structure, Kola Peninsula. *Petrology.* **1996**. Vol. 4. No. 1. P. 3–25 (*in Russian*).

Bezmen N. I., Tikhomirova V. I., Kosogova V. P. Pyrite-pyrrhotite geothermometer: distribution of nickel and cobalt. Geochemistry. 1975. No. 5. P. 700-714 (in Russian).

Craig J. R., Vokes F. M. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Miner. Mag.* **1993**. Vol. 57. P. 3–18.

Deb M., Thorpe R. L., Cumming G. L., Wagner P. A. Age, source and stratigraphic implications of Pb isotope data for conformable, sediment-hosted, base metal deposits in the Proterozoic Aravalli-Delhi orogenic belt, northwestern India. *Precambrian Res.* **1989**. Vol. 43. P. 1–22.

Deb M. Lithogeochemistry of rocks around Rampura Agucha massive zinc sulfide ore-body, NW India — implications for the evolution of a Proterozoic "Aulakogen". In: *Metallogeny Related to Tectonics of the Proterozoic Mobile Belts.* Ed. S. C. Sarkar. Rotterdam: Balkhema, **1992**. P. 1—35.

Dergachev A. L., Eremin N. I., Sergeeva N. Ye. Ophiolite-hosted volcanogenic massive sulfide deposits. Vestnik MSU. Ser. 4. Geol. 2010. No. 5. P. 3—11 (in Russian).

Early Precambrian of the Baltic Shield. Ed. V. A. Glebovitsky. Saint Petersburg: Nauka, **2005.** 711 p. (*in Russian*).

Finch E. G., Tomkins A. G. Pyrite-pyrhotite stability in a metamorphic aureole: implications for orogenic gold genesis. *Econ. Geol.* **2017**. Vol. 112. P. 661–674.

Gandhi S. M., Paliwal H. V., Bhatnagar S. N. Geology and ore reserve estimates of Rampura Agucha lead zinc deposit, Bhilwara District. J. Geol. Soc. India. **1984**. Vol. 25. P. 689–705.

Höller W., Stumpfl E. F. Cr-V oxides from the Rampura Agucha Pb-Zn-(Ag) deposit, Rajasthan, India. Canad. Miner. 1995. Vol. 33. P. 745—752.

Höller W., Gandhi S. M. Origin of tournaline and oxide minerals from the metamorphosed Rampura Agucha Zn-Pb-(Ag) deposit, Rajasthan, India. *Miner. Petrol.* **1997**. Vol. 60. P. 99–110.

Karpov S. M., Voloshin A. V., Savchenko Ye. E., Selivanova E. A. Vanadium-bearing minerals in ores of the massive sulfide deposite Pyrrhotite Gorge (Khibiny region). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2013. No. 3. P. 83–99 (in Russian).

Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Balagansky V. V. Vanadium mineralization in the Kola Region, Fennoscandian Shield. Minerals. 2018. Vol. 8. P. 474.

Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Bazai A. V., Polekhovsky Yu. S. Evolution of chromium-vanadium mineralization in massive sulfide ores at the Bragino occurrence of South Pechenga structure zone (Kola Region) by example of spinel group minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2017a.** No. 5. P. 44—59 (*in Russian*).

Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Sidorov M. Yu. Minerals of Fe in the oxidation zone of the massive sulfide ore in the South Pechenga structure zone, Kola Region: identification by the Raman spectroscopy. Proc. Murmansk State Techn. University. **20176**. Vol. 20. No. 1. P. 95—103 (*in Russian*).

Long J. V. P., Vourelainen Y., Kuovo O. Karelianite, a new vanadium mineral. Amer. Miner. 1963. Vol. 48. P. 33-41.

Melezhik V. A., Sturt B. A. General geology and evolutionary history of the early Proterozoic Polmak-Pasvik-Pechenga-Imandra/Varzuga-Ust'Ponoy Greenstone Belt in the north-eastern Baltic Shield. *Earth Sci. Rev.* **1994**. Vol. 36. P. 205—241.

Mints M. V., Dokukina K. A., Konilov A. N., Philippova I. B., Zlobin V. L., Babayants P. S., Belousova E. A., Blokh V. I., Bogina M. M., Bush D. A. et al. East European Craton: Early Precambrian history and 3D models of deep crustal structure. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.* **2015**. P. 433.

Mitrofanov F. P., Balashov Y. A., Balagansky V. V. New geochronological data on lower Precambrian complexes of the Kola Peninsula. Correlation of Lower Precambrian Formations of the Karelia-Kola Region, USSR and Finland. Apatity: KSC RAS. **1992**. P. 12–16.

Peacock S. M. The systematic of sulfide mineralogy in the regionally metamorphosed Ammonoosuc Volcanic. Diss. master sci. earth planet. sci. **1981**. 139 p.

Peltola E. Origin of Precambrian copper sulfides of the Outokumpu Disctrict, Finland. *Econ. Geol.* **1978**. Vol. 73. P. 461–477.

Peltonen P. Ophiolites. In: Precambrian Geology of Finland — Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. Eds M. Lehtinen, P. A. Nurmi, O. T. Rämö. Amsterdam: Elsevier, **2005**. P. 237—277.

Rauhamäki E., Mäkelä T., Isomäki O.-P. Geology of the Vihanti mine. In: Precambrian ores of Finland. Proc. 26th Int. Geol. Congress. Guide to Excursions 078 A + C. Part 2. Finland, **1980**. P. 14–24.

Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Vol. 1. The Palaeoproterozoic of Fennoscandia as context for the Fennoscandian Arctic Russia — drilling early Earth project. Eds V. A. Melezhik, A. R. Prave, E. J. Hanski, A. E. Fallick, A. Lepland, L. R. Kump, H. Srauss. Heidelberg: Springer, **2013**. 490 p.

Rouhunkoski P. On the geology and geochemistry of the Vihanti zinc ore deposit, Finland. Bull. Comm. Geol. Finland. 1968. 236. 121 p.

Rybakov S. I. Massive sulfide ore generation in Early Precambrian of the Baltic Shield. Leningrad: Nauka, **1987**. 266 p. (*in Russian*).

Scott S. D. Chemical behavior of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 427–435.

Sergeeva N. E., Eremin N. I., Dergachev A. L. Vanadium mineralization in ore of the Vihanti massive sulfide base-metal deposit, Finland. Doklady Earth Sci. 2011. Vol. 436. P. 210–212.

Skuf'in P. K., Elizarov D. V., Zhavkov V. A. Geological and geochemical pecularities of volcanics of the the South Pechenga structural zone. *Proc. Murmansk State Techn. University.* **2009**. Vol. 12. No. 3. P. 416–435 (*in Russian*).

Skuf'in P. K., Theart H. F. J. Geochemical and tectono-magmatic evolution of the volcano-sedimentary rocks of Pechenga and other greenstone fragments within the Kola Greenstone Belt, Russia. *Precambrian Res.* **2005**. Vol. 141. P. 1–48.

Smyslova I. G., Komkov A. I., Pavshukov V. V., Kuznetsova N. V. Kyzylkumite $V_2Ti_3O_9$ — new mineral of vanadium and titanium of a group of complex oxides. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.) **1981**. Vol. 110. No. 5. P. 607—612 (*in Russian*).

Toulmin P., Barton P. B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1964**. Vol. 28. P. 641–671.

Zakrzewski M. A., Burke E. A. J., Lustenhouwer W. J. Vourelainenite, a new spinel, and associated minerals from the Sätra (Doverstorp) pyrite deposit, central Sweden. *Canad. Miner.* **1982**. Vol. 20. P. 281–290.

Поступила в редакцию 9 апреля 2019 г.