— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ —

БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МЕЗОПРОТЕРОЗОЙСКОМ ПЕРИДОТИТ-ШОНКИНИТОВОМ МАССИВЕ СПИРИДОН-ТЫ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2024 г. Д. чл. М. Н. Петровский

Геологический институт ФИЦ «Кольский научный центр РАН», ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская область, 184209 Россия e-mail: petrovsk2@rambler.ru

> Поступила в редакцию 29.03.2024 г. После доработки 16.05.2024 г. Принята к публикации 17.06.2024 г.

В статье представлены результаты исследований благороднометально-полиметаллического оруденения из зоны поздней наложенной карбонатизации во флогопитовых перидотитах мезопротерозойского перидотит-шонкинитового массива Спиридон-Ты. Эти породы характеризуются высокими концентрациями благородных металлов (Au до 0.51 г/т и Ag до 8 г/т) и полиметаллов (Cu до 1.55 мас.%; Pb до 0.17 мас.%; Zn до 0.15 мас.%). Установлено, что рудная минерализация является сульфидно-сульфосольной с самородными Си, Ад и Аи. Сульфиды и сульфосоли представлены борнитом, халькопиритом, ковеллином, галенитом, сфалеритом, теннантитом и герсдорфитом. Установлено, что первичная благороднометально-полиметаллическая минерализация образовалась в следующих условиях: $T \approx 395 - 280 \,^{\circ}\text{C}$; $lg/S_2 \approx 10^{-6.5} - 10^{-9.9}$ атм, $lg/O_2 \approx 10^{-37}$ атм, pH гидротермального раствора $\approx 5.5 - 7.8$. Ковеллин является промежуточным минералом окисления первичных сульфидных минералов и образовался при $T \approx 190 - 110$ °С и lgfS₂ $\approx 10^{-10} - 10^{-12}$ атм. Самородная медь является поздним минералом окисления сульфидных минералов и образовалась при $T \le 110$ °C и lg/S₂ $\le 10^{-31}$ атм. Полученные результаты позволяют рассматривать калиевые щелочно-ультраосновные массивы Кольской щелочной провинции, как возможный источник благороднометально-полиметаллических руд.

Ключевые слова: Кольский полуостров, перидотит-шонкинитовая серия, карбонатизация, сульфидно-сульфосольная минерализация, медь, серебро, золото **DOI**: 10.31857/S0869605524050041, **EDN**: PCIFOI

В предлагаемой статье приводятся результаты исследований благороднометально-полиметаллического оруденения из зоны поздней наложенной карбонатизации во флогопитовых перидотитах мезопротерозойского перидотит-шонкинитового массива Спиридон-Ты. Целью данной работы является характеристика особенностей состава и размещения сульфидной минерализации в гидротермально-метасоматически измененных породах массива, а также оценка физико-химических условий образования этой минерализации.

Щелочно—ультраосновные интрузивные комплексы Кольской щелочной провинции традиционно рассматривались как источники редких и редкоземельных металлов (Nb, Ta, Zr, Y, Sr, Ba, U, Th и REE), железа, титана и фосфора. Но с конца XX в. эти комплексы, в связи с выявлением в них благороднометальной минерализации, стали привлекать к себе внимание, как перспективные источники элементов платиновой группы (PGE), золота и серебра (Субботина, 1986; Рудашевский и др., 1995; Шпаченко и др., 1995; Путинцева и др., 1997; Korobeinikov et al., 1998; Гавриленко и др., 2002; Рудашевский и др., 2001; Rudashevsky et al., 2004; Коноплёва и др., 2010; Шпаченко, 2012; Сорохтина и др., 2021). Среди Кольских щелочных комплексов, в своем большинстве относящихся к натровым и калий-натровым магматическим сериям, особое место занимают мезопротерозойские интрузии калиевой серии (Петровский и др., 2014). Для калиевых щелочно-ультраосновных массивов мира, кроме вышеперечисленных традиционных месторождений полезных ископаемых, характерны поздние гидротермальные благородно-полиметаллические (Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Mo), месторождения (Эпштейн, 1994; Фролов и др., 2003; Владыкин, 2016). Такая их рудная специализация побудила автора статьи обратиться к минералогическому изучению встречающегося в карбонатизированных флогопитовых перидотитах массива Спиридон-Ты вкрапленного сульфидного оруденения. Эти гидротермально-метасоматические породы характеризуются достаточно высокими концентрациями благородных металлов (Аи до 0.51 г/т и Ад до 8 г/т) и полиметаллов (Си до 1.55 мас.%; Рb до 0.17 мас.%; Zn до 0.15 мас.%).

В результате проведенных исследований установлено, что сульфидное оруденение в массиве Спиридон-Ты представлено сульфидно-сульфосольной Ag–Cu–Zn–Pb, с самородными Cu, Ag и Au, минерализацией. Данные обстоятельства позволяют рассматривать калиевые щелочно-ультраосновные массивы Кольской щелочной провинции, как потенциальный источник благородно-полиметаллических руд.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав пород определялся методом классического количественного анализа (аналитик Л. И. Константинова), а содержания благородных металлов и полиметаллов — методом количественного экстракционно-атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией (аналитик Л. В. Филиппычева) в химико-аналитической лаборатории Геологического института Кольского НЦ РАН. Минеральный состав пород изучался с помощью оптического микроскопа Axioplan. Химический состав минералов — при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсным спектрометром Röntec и электронно-зондового микроанализатора Сатеса MS-46 (аналитик А. В. Базай) в лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов ГИ КНЦ РАН.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВА СПИРИДОН-ТЫ

Массив Спиридон-Ты является самым крупным из ряда небольших штокообразных гипабиссальных интрузивных тел калиевых щелочных пород, развитых в Мурманском неоархейском кратоне, вдоль его контакта с юго-восточной частью архейского зелено-каменного пояса Колмозеро-Воронья. Эти массивы были открыты в 1954 г. геологом Северо-западного территориального геологического управления (СЗТГУ) Л.А. Кириченко и отнесены им к палеозойским перидотит-габбровым интрузиям (Кириченко, 1961). В начале 80-х годов прошлого века, во время проведения геологосьемочных работ масштаба 1:50000, геологическое строение массива Спиридон-Ты изучалось геологами Центрально-Кольской экспедиции СЗТГУ. В результате этих работ данный массив и ряд других мелких интрузий был отнесен к палеозойским щелочно-ультра-основным комплексам Кольской провинции. В результате исследований автора было установлено, что возраст этих массивов — мезопротерозойский, а породы их слагающие, относятся к новой для Кольской щелочной провинции — перидотит-шонкинитовой серии (Petrovskiy et al., 2013; Петровский и др., 2014).

Породы массива Спиридон-Ты прорывают мигматит-граниты Мурманского неоархейского кратона, а расположение интрузивного тела контролируется узлом пересечения разломов — параллельных и поперечных зоне Титовско-Кейвского глубинного разлома. Интрузия имеет концентрически-зональное строение, а ее форма, из-за внедрения магмы по узлу пересечения разломов, напоминает стилизованную букву X (рис. 1). Размер интрузии на дневной поверхности — 0.60×0.26 км. Падение контактов субвертикальное. В массиве обнажена только северная часть, сложенная флогопитовыми перидотитами, анальцим-ортоклаз-флогопитовыми клинопироксенитами, эруптивной брекчией перидотитов и клинопироксенитов с шонкинитовым цементом и шонкинитами. Южная часть массива перекрыта четвертичными отложениями, а пробуренная геологами СЗТГУ в этой части массива скважина вскрыла под четвертичными отложениями флогопитовые перидотиты и клинопироксениты,



Рис. 1. Геологическая схема положения интрузий перидотит-шонкинитовой серии и схематическая геологическая карта массива Спиридон-Ты по (Петровский и др., 2014) с дополнениями автора.

Схема положения интрузий перидотит-шонкинитовой серии. Палеозой: 1 — дайки оливиновых долеритов; мезопротерозой: 2 — интрузии перидотит-шонкинитовой формации (1 — Спиридон-Ты, 2 — Эльвань); палеопротерозой: 3 — дайки перидотитов-клинопироксенитов, 4 — дайки габбро-норитов; поздний архей: 5 — лицевский комплекс турмалин-мусковитовых гранитов, 6 — щелочные граниты Западно-Кейвского массива, 7 — поросозерско-колмозерский габбро-гранитный комплекс, 8 — массивы мигматит-гранитов, 9 — метаморфогенный комплекс Колмозеро-Воронья, выполняющий зону Титовско-Кейвского глубинного разлома, 10 — гранитоиды ТТГ формации, 11 — пироксениты и габбро-лабрадориты колмозерско-кейвского габбро-анортозитового комплекса; 12 — наиболее крупные разломы. Схематическая карта массива Спиридон-Ты. 13 — четвертичные отложении, 14 — флогопитовые перидотиты, 15 — флогопитовые клинопироксениты, 16 — шонкиниты, 17 — эруптивная брекчия перидотитов и клинопироксенитов с шонкинитовым цементом, 18 — границы интрузии по данным магниторазведки.

Fig. 1. Geological scheme of the location of peridotite–shonkinite series intrusions and the geological map of the Spiridon-Ty massif (Petrovskiy et al., 2014).

аналогичные слагающим северную часть массива. Контакты интрузии в закрытой ее части определены магниторазведкой по изодинаме 4000γ (≈3.183 А/м) и одним подсечением буровой скважиной. Вдоль контактов вмещающие породы фенитизированы, мощность зоны фенитизации — до 40 м.

Облик всех разновидностей магматических горных пород, слагающих массив, порфировидный. В них на фоне средне-мелкозернистой основной массы выделяются крупные (размером до 1 см) вкрапленники: оливина и флогопита в перидотитах; оливина, клинопироксена и флогопита в клинопироксенитах; клинопироксена и ортоклаза в шонкинитах. Минеральный состав неизмененных пород массива (of.%)¹: флогопитовых перидотитов — Ol_{90–94}61—66, Di_{6–9}15—20, Phl_{7–8}9—13, Ti-Mgt 3—5, Ap 1—3, Cal 0.5—1, Py+Po+Pn+Ccp < 0.5, Bdl ед. зерна; анальцим-ортоклаз-флогопитовых клинопироксенитов — Di_{14—21}55—67, Ol_{81–89}4—10, Phl_{18—24}12—18, Or_{80–93}1—5, Pl_{92–98}1—2, Anl 1—5, Ti-Mgt 4—6, Prv до 1, Ap до 2, Cal до 2, Py+Po+Pn+Ccp < 0.5, Bdl ед. зерна; биотит-клинопироксеновых шонкинитов — Ti-Aug_{19–31}40—45, Ol_{74–78}1—3, Bt_{34—37}6—10, Or_{77–86}35—40, Anl 4—8, Ti-Mgt 3—5, Zrn до 0.5, Bdl ед. зерна, Cal ед. зерна. Здесь же стоит отметить особенность химического состава ортоклаза и слюд из магматических пород массива — все эти минералы заметно обогащены BaO (до 5 и 2 мас.% соответственно). Также характерной особенностью флогопита из перидотитов и клинопироксенитов является крайне низкое содержание натрия (0.01—0.05 мас.%).

Химический состав пород массива приведен в табл. 1. По степени насыщенности кремнеземом неизмененные породы Спиридон-Ты относятся к лейцит-нормативной группе, что отличает их от щелочно-ультраосновных пород палеозойских комплексов, имеющих более высокую степень недосыщенности кремнеземом. Эти породы относятся к акерманит- и монтичеллит-нормативным группам (Дубровский, 2016). В отличие от палеозойских щелочно-ультраосновных пород, изученные породы от перидотитов до шонкинитов характеризуются высоким содержанием калия и его резким преобладанием над натрием: $n = 100 \times \text{Na}_2 \text{O}/(\text{Na}_2 \text{O} + \text{K}_2 \text{O})$ варьирует от 14.5 до 32.4 ат.%. Еще более резкие отличия пород мезопротерозойской перидотит-шонкинитоввой серии от других щелочных пород Кольской провинции (ранне- и мезопротерозойского и палеозойского возрастов), проявлены в их изотопно-геохимических особенностях. Так, согласно изотопно-геохимическим данным, источником расплавов для породы перидотит-шонкинитовой серии являлась обогащенная мантия 2-го типа (ЕМ II), для раннепротеорозойских щелочных комплексов — мантия по составу близкая силикатной Земле в целом (BSE), для мезопротерозойских лампроитов — обогащенная мантия 1-го типа (EM I), а для палеозойских щелочных комплексов — деплетированная мантия (DM) (Арзамасцев и др., 2002; Петровский и др., 2014; Петровский, 2019).

В северо-восточной части массива во флогопитовых перидотитах развита вытянутая с ЮЗ на СВ, штокверкоподобная зона карбонатизации. По простиранию она прослеживается на 17 м, а ее мощность около 5.5 м. В результате гидротермальной проработки по сети взаимно пересекающихся трещин, флогопитовые перидотиты преобразованы в карбонат-флогопит-серпентинитовые породы. Переход между этими разновидностями пород — постепенный. В тоже время карбонатные минералы распространены в карбонатизированных породах неравномерно, они образуют как

¹ Ol — оливин, индекс обозначает содержание форстеритового минала; Di и Ti-Aug — диопсид и титан-авгит соответственно, индекс обозначает железистость минерала; Phl и Bt — флогопит и биотит соответственно, индекс обозначает железистость минерала; Or — ортоклаз, индекс обозначает содержание ортоклазового минала; Pl — плагиоклаз, индекс обозначает содержание анортитового минала; Anl — анальцим; Ti-Mgt — титано-магнетит; Prv — перовскит; Ap — апатит; Py — пирит; Po — пирротин; Pn — пентландит; Ccp — халькопирит; Srp — серпентин, индекс обозначает железистость минерала; Anl — анальция; Ti-Mgt — титано-магнетит; Prv — перовскит; Ap — апатит; Py — пирит; Po — пирротин; Pn — пентландит; Ccp — халькопирит; Srp — серпентин, индекс обозначает железистость минерала; Cal — кальцит; Dol — доломит; Ank — анкерит; Mlc —малахит; Brt — барит; Bdl — бадделеит; Zrn — циркон.

рассеянную вкрапленность, так и в различной степени обогащенные участки прожилковой и амебообразной форм. Из-за этого породы приобретают полосчато-пятнистый облик, на черно-зеленом фоне в них выделяются полосы и пятна серо-зеленого и зеленого цветов. Минеральный состав наиболее сильно карбонатизированных перидотитов (об.%): Srp₁₋₃45–50, Phl₁₋₅20–23, Ank + Cal + Dol (последний составляет около 70% от суммы карбонатов) 13–18, Di₆₋₈2–3, Brt 3–5, Ap 1–3, Ti-Mgt до 1; рудные (сульфиды, сульфосоли и самородные металлы) 4–7, Mlc < 1.

Кратко стоит отметить некоторые особенности химического состава породообразующих минералов. Серпентин, развившийся по оливину перидотитов, имеет более низкую железистость, чем исходный оливин (1—3 ат.% против 6—10 ат.%), что указывает на перераспределение железа в породе входе карбонатизации. Аналогично изменяется железистость флогопита (1—5 ат.% против 7—8 ат.%). Представляет интерес изменение содержаний натрия и бария в этом минерале: если во флогопите неизмененных перидотитов натрий присутствует в незначительных количествах, а барий имеет высокие концентрации (см. выше), то в составе флогопита из карбонатизированных перидотитов барий не зафиксирован вообще, а содержание Na_2O лежит в пределах 0.19—0.27 мас.%. В тоже время состав диопсида из карбонатизированных перидотитов аналогичен составу диопсида из магматических пород.

По химическому составу карбонатизированные перидотиты заметно отличаются от неизмененных пород. В неизмененных перидотитах коэффициент агпаитности равен 0.68—0.75, в карбонатизированных породах он стремится к единице (0.91—0.95). Снижается степень окисленности железа (от 32—39 ат.% до 17—21 ат.%). Породы из ультракалиевых (n = 14-19 ат.%) преобразованы в калий-натровые (n = 33-37 ат.%). Заметно увеличивает степень насыщенности кремнеземом — породы становятся оливин-нормативными.

Аи—Аg—Си—Zn—Рb МИНЕРАЛЫ КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТОВ

Для палеозойских щелочно-ультраосновных интрузивных комплексах Кольской щелочной провинции характерна вкрапленная сульфидная минерализация, представленная борнитом, халькопиритом, пиритом, пентландитом и пирротином. Она сопровождается минералами PGE, Au и Ag, в том числе самородными Ag, Au и Pt (Рудашевский и др., 1995; Гавриленко и др., 2002; Rudashevsky et al., 2004; Коноплёва и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018; Сорохтина и др., 2021; и др.). Самородные Cu и Fe обнаружены только в массиве Лесная Варака (Шпаченко и др., 1995). Всего в палеозойских комплексах выявлено 59 минеральных видов и разновидностей класса сульфидов, включая как сами сульфиды, так и сульфосоли, гидросульфиды, теллуриды и висмутиды. Кроме того, выявлено 8 сплавов и 5 самородных элементов (Шпаченко, 2012; Сорохтина и др., 2021; и др.). Наиболее детально благороднометально–сульфидная минерализация палеозойских щелочно-ультраосновных массивов изучена в Ковдорском массиве (Rudashevsky et al., 2004; Коноплёва и др., 2010; Сорохтина и др., 2021; и др.).

В неизмененных перидотитах и клинопироксенитах Спиридон-Ты к настоящему времени установлены только четыре сульфида — пирит, пирротин, пентландит и халькопирит. Эти минералы встречаются в незначительном количестве и, как правило, в срастании с титаномагнетитом. Такая ассоциация сульфидов является стандартной не только для палеозойских щелочно-ультраосновных комплексов Кольской провинции, но и для любых ультраосновных и основных комплексов мира. Иная ситуация складывается с сульфидной минерализацией в карбонатизированных перидотитах массива Спиридон-Ты. В ней главными минералами являются борнит и халькопирит; второстепенными — ковеллин, галенит, сфалерит, теннантит; акцессорными — герсдорфит, малахит, самородные медь, серебро и золото. Такие сульфиды палеозойских щелочноультраосновных массивов как пирит, пирротин и пентландит в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты не обнаружены. Не выявлено в изученных породах и минералов PGE. Необходимо отметить, что содержание платины в карбонатизированных перидотитах находится на пределе обнаружения (табл. 1), а не измененные породы Спиридон-Ты на содержание PGE не анализировались. В целом изученные сульфидыы карбонатизированных перидотитов тяготеют к участкам, обогащенным карбонатами.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) и содержание рудных элементов (г/т) в породах массива Спиридон-Ты

Образец	90/99	86/99	87/99	89/99	54/99	85/99	92/99	93/99	94/99
Порода	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	39.90	40.22	39.13	43.02	43.44	49.10	33.70	32.64	32.69
TiO ₂	0.56	0.78	0.62	1.25	0.93	1.20	0.66	0.41	0.68
Al ₂ O ₃	2.93	3.33	3.04	5.75	4.22	11.99	4.91	4.73	5.06
Fe ₂ O ₃	4.63	3.14	4.16	5.20	4.08	4.86	1.56	1.39	1.23
FeO	6.63	6.05	6.27	8.28	8.73	5.78	5.13	5.56	5.41
MnO	0.21	0.20	0.21	0.22	0.15	0.16	0.17	0.31	0.37
MgO	35.63	35.49	36.55	17.06	18.16	9.52	28.48	29.80	29.24
CaO	4.24	4.11	4.09	12.90	12.26	7.13	7.58	6.83	7.20
BaO	0.20	0.27	0.19	0.51	0.68	0.85	1.24	0.77	0.81
Na ₂ O	0.18	0.29	0.20	0.64	0.87	0.95	1.05	0.93	0.94
K ₂ O	1.62	1.87	1.60	2.52	2.76	7.54	2.69	2.74	2.83
P ₂ O ₅	0.44	1.06	0.71	0.39	0.27	0.17	0.37	0.51	1.25
CO ₂	0.35	0.15	0.28	0.17	0.69	0.17	5.07	5.30	5.72
SO ₃	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.30	0.85	0.79
S	0.16	0.13	0.09	0.05	0.10	0.05	2.84	3.01	3.05
F	0.03	0.06	0.07	0.02	0.21	0.02	0.26	0.40	0.45
H ₂ O ⁻	1.11	1.17	1.13	0.73	1.05	0.27	1.65	1.98	1.71
H_2O^+	1.14	1.62	1.71	0.88	1.33	0.43	1.43	1.64	1.02
Сумма	99.96	99.94	99.98	99.97	99.93	100.19	100.09	99.80	100.40
Cu	_	_	_	_	_	_	7190	15523	14989
Ni	_	_	_	_	_	_	90	170	92
Со	_	_	_	_	_	_	4	5	4
Pb	_	_	_	_	_	_	1687	721	1033
Zn	_	_	_	_	_	_	1490	1169	1326
Ag	-	_	-	_	-	-	3.13	8.00	6.17
Au	_	_	_	_	-	-	0.19	0.51	0.30
Pt	_	_	_	_	_	_	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Table 1. Chemical composition (wt %) and content of ore elements (ppm) in rocks of the Spiridon-Ty massif

Примечание. 1—3 — флогопитовые перидотиты, 4—5 — флогопитовые клинопироксениты, 6 — шонкинит, 7—9 — карбонатизированные флогопитовые перидотиты. н. о. — не обнаружено, прочерк — элемент не определялся. Борнит и халькопирит являются преобладающими, содержащимися приблизительно в равных количествах, сульфидами карбонатизированных флогопитовых перидотитов. В этих породах, в пределах участков обогащенных карбонатами, борнит и халькопирит образуют равномерно рассеянную рудную вкрапленность (рис. 2, *a*). Размер их



Рис. 2. Взаимоотношения сульфидов в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты. bn — борнит, ccp — халькопирит, cv — ковеллин, sp — сфалерит, gn — галенит, Ag — самородное серебро, phl — флогопит, cpx — клинопироксен, srp — серпентин, dol — доломит, cal — кальцит, ank — анкерит. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 2. Relationships of sulfide minerals in carbonated peridotites Spiridon-Ty.

bn – bornite, ccp – chalcopyrite, cv – covellite, sp – sphalerite, gn – galena, Ag – native silver, phl – phlogopite, cpx – clinopyroxene, srp – serpentine, dol – dolomite, cal – calcite, ank – ankerite. BSE images.

зерен варьирует в широких пределах — от нескольких микрометров до 4—5 мм. Взаимоотношения между этими минералами следующие: 1) халькопирит наблюдается в виде округлых включений в борните (рис. 2, *a*, *б*), 2) часто борнит и халькопирит образуют совместные сростки (рис. 2, *a*, *б*, *е*), 3) реже борнит и халькопирит образуют не контактирующие зерна (рис. 2, *a*–*e*), 4) в борните наблюдаются структуры распада твердого раствора системы Cu–Fe–S, халькопирит образует в борните вростки и прожилки (рис. 2, *e*, *d*).

Для борнита характерны изоморфные примеси Ag (до 0.92 мас.%), Pb (до 0.48 мас.%) и Zn (до 0.33 мас.%), кроме того присутствуют незначительные, не всегда фиксируемые, примеси Ni и Co (табл. 2). Состав борнита в отдельных зернах изменяется в широких пределах. Минимальное содержание Cu в нем составляет 61.56 мас.%, максимальное — 66.64 мас.% (табл. 2). Стехиометрическое же содержание равно 63.3 мас.%. В изученном борните с низкими концентрациями меди ее компенсируют серебро, свинец и цинк, и в меньшей степени железо, содержание которого остается близким стехиометрическому (табл. 2), поэтому наиболее богаты серебром зерна борнита с низкой концентрацией меди. В борните с высоким содержанием Cu уменьшается и содержание элементов-примесей, но еще более значимо снижается концентрация Fe — до 8.70 мас.%, при стехиометрическом его содержании 11.2 мас.%.

Химический состав халькопирита близок стехиометрическому, но для минерала часто характерна и изоморфная примесь Ag, содержание которого достигает 0.56 мас.% (табл. 2). В единичных случаях зафиксированы примеси Ni и Co — на пределе обнаружения. Не прослеживается корреляции между содержанием главных металлов в минерале и концентрацией в нем серебра.

Ковеллин является вторичным минералом, замещающим борнит. Минерал встречается: в виде самостоятельных зерен уже полностью заместивших борнит; в виде минеральной смеси, где на фоне основной ковеллиновой массы наблюдаются реликтовые участки борнита (рис. 2, δ , e); в виде узких каемок по краям зерен борнита. Автором не наблюдалось развитие ковеллина по халькопириту и здесь показателен снимок (рис. 2, e), иллюстрирующий взаимоотношение трех минералов: халькопирита, борнита и ковеллина. На нем видно, что ковеллин почти полностью заместил зерно борнита, образующее сросток с зерном халькопирита, но сам халькопирит не подвержен каким-либо вторичным изменениям.

Для минерала характерны изоморфные примеси Fe, Pb и Ag, при этом концентрация серебра достигает 0.53 мас.% (табл. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что примесь свинца, отсутствующая в халькопирите, является сквозной для борнита и ковеллина.

Сфалерит и галенит являются вторыми по значимости после борнита и халькопирита сульфидами карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Эта особенность отличает сульфидную минерализацию мезопротерозойских калиевых щелочно-ультраосновных массивов Кольской щелочной провинции от сульфидной минерализации в палеозойских щелочно-ультраосновных комплексах этой же провинции. Сфалерит и галенит встречаются как в виде мелких (5—20 мкм) включений в борните, так и в виде сростков с другими сульфидами, либо в виде отдельных самостоятельных зерен (рис. 2, *в*, *г*). Размер зерен этих минералов варьирует от 5 мкм до 3 мм.

Сфалерит железо-кадмиевый, его химический состав по содержанию Zn и Cd варьирует незначительно — от 56.38 до 57.51 и от 2.64 до 3.77 мас.% соответственно (табл. 3). Изменения концентрации Fe в минерале более существенны — от 5.15 до 7.21 мас.%. В состав сфалерита и галенита входят примеси Cu и Ag (табл. 3, 4). Если концентрация меди в галените незначительна — до 0.15 мас.%, то концентрация серебра достигает 1.27 мас.%, что скорее всего обусловлено вхождением серебра в кристаллическую Таблица 2. Химические составы борнита и халькопирита (мас. %) из карбонатизированных флогопитовых перидотитов массива Спиридон-Ты **Table 2.** Chemical compositions of hornite and chalconvrite (wf %) from carbonated phlogonite peridorites of the Sniridon-Tv massif

		69	22			23	01	01	77	93		04	04			96			95	
	4/99	34.	0.	1		30.	0.0	0.0	34.	99.		1.0	0.0			0.9	1	1	1.9	
	6	34.62	0.07	Ι	I	30.50	0.03	0.01	34.86	100.09		1.000	0.001	Ι	I	1.002	0.001	Ι	1.996	
		34.65	Ι	Ι	I	30.37	ļ	I	34.94	96.66		1.001	I	Ι	I	0.998	Ι	Ι	2.001	
ти 77 /00	93/99	33.93	Ι	Ι	I	30.65	I	I	35.68	100.26		0.973	I	I	I	1.000	I	Ι	2.028	
инолир		34.58	0.09	Ι	I	30.52	I	I	34.80	66.66		1.000	0.002	I	I	1.004	I	Ι	1.995	
XaJ		34.46	0.25	I	I	30.07	I	I	34.58	99.36		1.003	0.004	I	I	0.997	I	I	1.997	
5	99	35.40	0.18	I	I	29.94	I	I	34.46	99.98		1.027	0.003	I	I	0.988	I	I	1.982	
	92/2	34.33	0.56	I		30.37		I	34.63	99.89	рмулах	0.996	0.010	I		1.003	I	I	1.992	
		34.59	0.50	I	I	30.32	I	I	34.72	100.13	ты в фо	1.001	0.009	I	I	0.999	I	I	1.992	
ç	99	63.54	0.33	0.18	0.05	11.13	I	I	24.94	100.17	фициен	5.045	0.015	0.004	0.004	1.006	I	I	3.925	
, e	94/	61.78	0.92	0.48	0.33	11.29	0.03	0.02	25.37	100.21	Коэф	4.904	0.043	0.012	0.025	1.020	0.003	0.001	3.992	
		62.22	0.43	0.27	0.16	11.19	I	I	25.80	100.07		4.915	0.020	0.007	0.012	1.006	I	I	4.040	
Борнит	93/99	66.64	0.15	0.07	0.09	8.70	I	I	24.36	100.01		5.330	0.007	0.002	0.007	0.792	I	I	3.862	
		63.17	0.41	0.13	0.11	10.93	0.02	0.01	25.15	99.93		5.018	0.019	0.003	0.008	0.988	0.002	0.001	3.960	
	99	61.56	0.70	0.32	0.09	11.30	0.01	I	25.25	100.03		4.922	0.033	0.008	0.007	1.028	0.001	I	4.002	
	92/	61.69	0.57	0.36	0.20	11.56	0.01	0.01	25.59	66.66		4.887	0.027	0.009	0.015	1.042	0.001	0.001	4.018	
Минерал	Анализ	Cu	Ag	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	S	Сумма		Cu	Ag	Pb	Zn	Fe	Ņ	Co	S	

рбонатизированных флогопитовых	
%) из к	
енита, теннантита и герсдорфита (мас. %	
сфалерита, гал	
3. Химические составы ковеллина, с	гтов массива Спиридон-Ты
блица Э	ридоти

Гаолица З. Х перидотитов Table З. Chem	имическ массива uical com	ане соста a Спири, positions (цвы кове цон-Ты of covellit	ллина, с e, sphaler	фалерит ite, galen	a, ranen a, tennan	ита, тен ntite and g	нантита gersdorfite	и герсдо : (wt %) f	рфита (1 rom carbo	mac. %)	из карбо llogopite	натизир peridotite	obatteries of the S	х флогог piridon-T	utobbix y massif
Минерал	ł	Ковелли	Н	C	сфалери	r		Тенна	антит			Гале	НИТ		Герсдс	рфит
Анализ	92/99	93,	/66	92/	66/	92/99	62/	66/	94/	66,	92/	66,	94/	66,	94/	66
Cu	64.04	66.32	66.39	0.11	0.59	0.67	47.09	47.60	47.59	46.90	0.15	0.11	0.09	0.20	0.10	0.10
Ag	0.53	0.15	0.12	0.02	0.02	0.03	1.21	1.37	1.28	1.35	0.39	0.39	1.27	0.71	I	I
Fe	1.61	0.37	0.20	7.21	7.07	5.15	0.77	0.52	0.63	0.25	I	I	I	I	1.36	1.89
Ni	1		1	I	I	I	0.11	0.14	0.12	0.19	I	I	I	I	30.95	30.04
Co	I		Ι	I	I	I	0.13	0.10	0.07	0.21	I	I	I	I	2.78	2.83
Pb	0.44	0.16	1	I	I	I	I	I	I	I	85.51	85.97	84.93	85.18	I	I
Zn	I		I	56.53	56.38	57.51	1.85	1.48	1.45	2.62	I	I	I	I	I	I
Cd	Ι	Ι	Ι	2.64	2.93	3.77	Ι	Ι	Ι	I	Ι	I	I	I	I	I
Hg	Ι	Ι	Ι	Ι	I	I	0.06	0.25	0.18	0.08	I	I	I	I	I	I
\mathbf{As}	Ι	Ι	Ι	Ι	I	I	19.39	18.90	19.32	18.49	Ι	I	I	I	44.12	43.40
Sb	Ι	Ι	Ι	Ι	I	I	1.37	1.62	1.93	1.96	I	I	I	I	1.58	1.90
S	33.29	33.04	33.47	32.76	33.01	32.60	27.96	28.05	27.42	27.90	13.91	13.45	13.98	13.66	19.06	18.82
Сумма	99.91	100.04	100.18	99.27	100.00	99.73	99.94	100.03	99.99	99.95	99.76	99.72	99.67	99.75	99.95	99.98
						Коэс	ффицие	нты в фс	рмулах							
Cu	0.968	1.002	0.998	0.002	0.009	0.010	11.072	11.200	11.268	11.058	0.006	0.004	0.003	0.007	0.003	0.003
Ag	0.005	0.001	0.001	I	I	I	0.168	0.190	0.179	0.188	0.009	0.009	0.028	0.016	I	I
Fe	0.028	0.006	0.003	0.126	0.123	0.091	0.206	0.139	0.170	0.067	I	I	I	I	0.041	0.057
Ni	I	I	I	I	I	I	0.028	0.036	0.031	0.048	I	I	I	I	0.880	0.864
Co	I		I	I	I	I	0.033	0.025	0.018	0.053	I		I	I	0.079	0.081
Pb	0.002	0.001	I	I	I	I	I	I	I	I	0.968	0.988	0.965	0.971	I	I
Zn	I		I	0.847	0.840	0.865	0.423	0.339	0.334	0.601	I	I	I	I		I
Cd	Ι	I	I	0.023	0.025	0.033	Ι	Ι	I	I	I	I	I	I	I	I
Hg	Ι	Ι	Ι	Ι	I	Ι	0.004	0.019	0.014	0.006	Ι	I	I	I	I	I
\mathbf{As}	I	I	I	I	I	I	3.867	3.772	3.880	3.698	I	I	I	I	0.983	0.978
Sb	Ι	Ι	Ι	Ι	I	Ι	0.168	0.199	0.239	0.241	I	I	I	I	0.022	0.026
S	0.997	0.990	0.998	1.001	1.002	1.000	13.031	13.082	12.869	13.040	1.017	0.999	1.004	1.006	0.993	0.991

Примечание. Коэффициенты в формулах рассчитаны для ковеллина, сфалерита и галенита на 2 атома, для теннантита на 29 атомов, герсдорфита на 3 атома.

1.000

ПЕТРОВСКИЙ

64

решетку минерала. Работы Р. Сака показывают, что присутствие серебра в галените из парагенезисов со сфалеритом и блеклой рудой может быть связано с существованием твердого раствора кубоаргирит (AgSbS₂) — галенит (PbS), когда в галените имеет место изоморфное замещение по схеме $2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^++Sb^{3+}$ (Sack, 1992; Sack, 2000; Sack, Brackebusch, 2004; Sack, 2005; Sack et al., 2005).

Теннантит — характерный акцессорный рудный минерал карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Для сульфидного оруденения палеозойских щелочноультраосновных комплексов Кольской щелочной провинции минералы изоморфного ряда теннантит—тетраэдрит в целом не характерны. Тетраэдрит был обнаружен только в двух массивах: Себльявр и Салланлатва (Шпаченко, 2012), а теннантит вообще неизвестен. Поэтому обнаруженный в массиве Спиридон-Ты теннантит является новым минералом для щелочно-ультраосновных комплексов Кольской провинции. Минерал не образует отдельных скоплений и зерен в породах, а встречается только в сростках с борнитом и халькопиритом. Как правило, всегда в сростках, где присутствует теннантит, наблюдаются выделения самородного серебра (рис. 3, e, d). Зерна минерала имеют неправильную форму и размеры от 30 мкм до 1 мм.

Химический состав теннантита характеризуется незначительными вариациями содержаний как главных химических элементов минерала, так и элементов-примесей. Основными примесями являются Fe, Zn, Ag и Sb, второстепенными, присутствующими в незначительных количествах — Ni, Co и Hg (табл. 3). Обращает на себя внимание высокое и достаточно стабильное содержание в минерале серебра (1.21—1.37 мас.%).

Герсдорфит является второй, обнаруженной в изученных породах, сульфосолью. Он так же, как и теннантит не был ранее известен в щелочно-ультраосновных массивах Кольской провинции. Минерал является редким, было обнаружено всего лишь два зерна в одном парагенезисе с теннантитом. Их формы округлая и размеры около 30 мкм. Для минерала характерны: незначительная примесь Си и высокие концентрации Fe, Co и Sb (табл. 3). Серебро в составе минерала не обнаружено.

Малахит является редким вторичным минералом, сформировавшимися по сульфидам меди. Он образует единичные округлые концентрически-зональные выделения размером до 0.5 мм. Его состав анализировался только качественно.

Самородная медь — редкий минерал карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Она встречается в виде самостоятельных зерен включенных в карбонатную массу, реже в сростках с ковеллином (рис. 3, *a*, *б*), взаимоотношений с другими сульфидными минералами не выявлено. Как правило, самородная медь сопровождается выделениями самородного серебра и иногда содержит включения кальцита (рис. 3а). Наблюдаемая в шлифах форма срезов зерен самородной меди указывает на то, что минерал в породе, скорее всего, образует кубические кристаллы. Размер зерен самородной меди заключен в пределах 20—50 мкм.

Самородная медь содержит примеси Ag и Au, а также в незначительных количествах — Fe и Ni (табл. 4). Данная особенность кардинально отличает изученный минерал от самородной меди, установленной в оливинитах массива Лесная Варака, где она характеризуется высокими концентрациями примесей Fe, Ni и Pt, низким содержанием Ag и отсутствием примеси Au (Шпаченко и др., 1995).

Самородное серебро — акцессорный минерал изученного благороднометально-полиметаллического оруденения. Серебро встречается либо в виде сростков с сульфидно-сульфосольными минералами (рис. 2, ∂ ; 3, c, ∂), либо в виде самостоятельных выделений (3, a, b, ∂). Форма выделений: неправильные и округлые зерна либо волосовидно-проволочные формы (рис. 3, b). Размеры выделений варьируют от 1—3 мкм до 400 мкм. Для самородного серебра характерны высокие



Рис. 3. Взаимоотношения самородных металлов и сульфидно-сульфосольных минералов в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты.

bn — борнит, cv — ковеллин, tn — теннантит, Cu — самородная медь, Ag — самородное серебро, Au — самородное золото, phl — флогопит, cpx — клинопироксен, dol — доломит, cal — кальцит. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 3. Relationships between native metals and sulfide-sulfosalt minerals in carbonated peridotites Spiridon-Ty. bn – bornite, cv – covellite, tn – tennantite, Cu – native copper, Ag – native silver, Au – native gold, phl – phlogopite, cpx – clinopyroxene, srp – serpentine, dol – dolomite, cal – calcite. BSE images.

содержания примесей Au и Cu (табл. 4). В чем и насколько самородное серебро массива Спиридон-Ты отличается от самородного серебра Ковдорского массива, где оно также выявлено (Иванюк и др., 2002; Sorokhtina et al., 2020; Сорохтина

и др., 2021), сказать невозможно, поскольку его полный состав не публиковался, а только указывалось, что содержание серебра в минерале достигает 99.85 мас.% (Иванюк и др., 2002).

Самородное золото редкий минерал массива Спиридон-Ты. Оно обнаружено в виде пластинчатых вростков в самородном серебре (рис. 3, ∂). Размер вростков золота достигает 20×100 мкм. Для минерала характерны незначительная изоморфная примесь Си и высокое содержание Ag. По содержанию Ag минерал приближается к составу электрума (табл. 4). Но возможно высокое содержание Ag обусловлено ошибкой анализа, поскольку пластинки золота имеют небольшую толщину и находятся в серебре. Поэтому приведенный состав самородного золота можно рассматривать как оценочный, но в тоже время приведенная концентрация Ag близка таковой в самородном золоте Ковдорского массива (Rudashevsky et al., 2004). Обращает на себя внимание и тот факт, что в золоте из массива Спиридон-Ты, в отличие от золота Ковдорского массива отсутствует изоморфная примесь Pd.

Таблица 4. Химические составы самородных меди, серебра и золота (мас. %) из карбонатизированных флогопитовых перидотитов массива Спиридон-Ты

Мицерал	Саморол		Car	Самородное		
минерал	Самород	пая медь	Caw	юродное сере	юро	золото
Анализ	93,	/99	93,	/99	94/99	93/99
Cu	95.79	94.40	2.13	4.06	4.32	0.14
Ag	1.91	2.89	97.47	94.80	94.46	15.37
Au	1.08	2.47	0.39	1.15	1.19	84.39
Fe	0.16	0.23	_	_	_	_
Ni	0.04	_	_	_	_	-
Сумма	99.98	99.99	99.99	100.01	99.97	99.90
	Коэфф	рициенты в ф	ормулах (расо	считаны на 1	атом)	
Cu	0.979	0.972	0.036	0.067	0.072	0.004
Ag	0.012	0.018	0.962	0.926	0.922	0.249
Au	0.007	0.008	0.002	0.006	0.006	0.748
Fe	0.002	0.003	_	_	_	-
Ni	_	_	_	_	_	-

Table 4. Chemical compositions of native copper, silver, and gold (wt %) from carbonated phlogopite peridotites of the Spiridon-Ty massif

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Условия образования рудной минерализации в карбонатизированных флогопитовых перидотитах Спиридон-Ты определялись на основании использования экспериментальных исследований сухих сульфидных систем.

Для определения температуры образования борнит-халькопиритовой ассоциации в геологической литературе широко используется фазовая диаграмма состояния $Cu_5FeS_4 - CuFeS_2$ (Sugaki, 1965) с положением линии сольвуса Bn_{ss} (борнит твердый

раствор) — Вn+Сср (борнит+халькопирит). Положение точек составов изученного борнита из массива Спиридон-Ты на этой диаграмме (рис. 4, *a*), позволяет оценить температуру образования нашей ассоциации в интервале 340-395 °C. В настоящее время эту фазовую диаграмму можно считать несколько устаревшей, поскольку на основании новых данных (Grguric at al., 1998; Tsujimura & Kitakaze, 2004) она была существенно модифицирована (Kitakaze at al., 2016). Новая диаграмма дает возможность оценивать температуру не только по составу борнита, но и по составу халькопирита. Положение полей составов борнита и халькопирита из массива Спиридон-Ты на этой диаграмме (рис. 4, δ), позволяет оценить температуру кристаллизации борнита в интервале 280—395 °C и верхнюю температурную границу образования халькопирита в 380 °C. Можно полагать, что первичный борнит начал кристаллизоваться несколько раньше халькопирита и при более высокой температуре, поскольку мы наблюдаем структуры распада в этом минерале (см. описание минералов), а затем при снижении температуры и летучести серы началась их совместная кристаллизация, которая, скорее всего, протекала вдоль сольвуса Bn+Ccp = Iss.

Для оценки термодинамических параметров автором также был использованы минеральные геотермометры: электрум–сфалеритовый (Snikazono, 1985) и сфалерит–галенит–блекло-рудный (Sack, 1992; Sack, 2000; Sack, Brackebusch, 2004; Sack, 2005; Sack et al., 2005). Основу электрум–сфалеритового геотермометра составляют данные по составу сфалерита и сосуществующего с ним самородного золота. В расчетах используется величина железистости сфалерита $X_{\text{FeS}} = \text{FeS}/(\text{ZnS+FeS})$ мол.%, а также относительное количество серебра $N_{\text{Ag}} = \text{Ag}/(\text{Au+Ag})$ мол.% в самородном золоте. Этот геотермометр позволяет рассчитать не только температуру кристаллизации, но и летучесть серы. Температура вычисляется по формуле T, $K = [28756+22600 \cdot (1-N_{\text{Ag}})^2 - 6400 \cdot (1-N_{\text{Ag}})^3]/[49.008-9.1521 \cdot \text{lg}X_{\text{FeS}} + 18.2961 \cdot \text{lg}N_{\text{Ag}} + 5.5 \cdot (1-N_{\text{Ag}})^2]$. Летучесть серы определяется по формуле $\text{lgfS}_2 = 14.32 - 15460/T - \text{lg}X_{\text{FeS}}$ (атм). Поскольку имеется только один анализ самородного золота, он был использован в расчетах наряду с различными составами сфалерита и были получены следующие оценки: $T \approx 321-392$ °C, $\text{lgfS}_2 = 10^{-6.5}-10^{-9.9}$ атм.

Оценить температуры по сфалерит–галенит–блекло-рудному геотермометру можно по распределению серебра между блеклой рудой ($X_{Ag} = Ag/(Ag+Cu)$ мол.%) и галените ($X_{Ag} = AgSbS_2/(AgSbS_2+PbS)$ мол.%). Поскольку содержание сурьмы в галените Спиридон-Ты не определялось, с учетом результатов исследований Р. Сака было сделано предположение, что в галените Спиридон-Ты серебро присутствует в виде кубоаргирита. Исходя из этого предположения, на диаграмму X_{Ag} в галените — X_{Ag} в теннантите были нанесены точки сосуществующих галенита и теннантита (рис. 5) и показан, что кристаллизация галенит-теннатитового парагенезиса могла происходить в температурном интервале 330—370 °C.

Температуры, рассчитанные по электрум—сфалеритовому и сфалерит—галенит—блекло-рудному геотермометрам, укладываются в температурный интервал, полученный с помощью борнит—халькопиритового геотермометра, причем верхний предел температуры по борнит—халькопиритовому и электрум—сфалеритовому геотермометрам очень близок — 395 и 392 °C соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдаемым взаимоотношением минералов в породе, в которой присутствуют совместные сростки борнита, халькопирита, сфалерита, галенита, теннантита и самородных минералов, указывающие на их совместную кристаллизацию.

Полученные термодинамические параметры позволяют на диаграмме $\lg/S_2 - T$ (рис. 6) ограничить область, в которой происходило формирование исследуемого парагенезиса сульфидов. Поскольку в изучаемых породах присутствует магнетит и отсутствуют пирит и гематит, летучесть серы в ходе кристаллизации не превышала



Рис. 4. Положение составов борнита и халькопирита из карбонатизированных перидотитов массива Спиридон-Ты на фрагменте фазовой диаграммы $Cu_5FeS_4 - CuFeS_2$ (Sugaki, 1965) (*a*) и на схематической модифицированной фазовой диаграмме $Cu_5FeS_4 - CuFeS_2$ (Grguric et al., 1998; Tsujimura, Kitakaze, 2004; Kitakaze et al., 2017) (*b*).

bn — борнит, h-bn — высокотемпературный борнит, i-bn — промежуточный борнит, l-bn — низкотемпературный борнит, ccp — халькопирит, ss — твердый раствор, iss — промежуточный твердый раствор. На диаграмме 4, δ красной линией обозначен верхний предел температуры кристаллизации изученного борнита (395 °C); зеленой линией — верхний предел температуры кристаллизации изученного халькопирита (380 °C); желтым цветом закрашены поля составов борнита и халькопирита Спиридон-Ты.

Fig. 4. Position of the compositions of bornite and chalcopyrite from carbonated peridotites of the Spiridon-Ty massif on a fragment of the $Cu_3FeS_4 - CuFeS_2$ phase diagram (Sugaki, 1965) (*a*) and on a schematic modified $Cu_3FeS_4 - CuFeS_2$ phase diagram (Grguric et al., 1998; Tsujimura & Kitakaze, 2004; Kitakaze et al., 2017) (δ). bn - bornite, h-bn - high-temperature bornite, i-bn - intermediate bornite, l-bn - low-temperature bornite, ccp - chalcopyrite, ss - solid solution, iss - intermediate solid solution. In diagram 4, δ the red line indicates the upper limit of the crystallization temperature of the studied bornite (395 °C), the green line indicates the upper limit of the crystallization temperature of the studied chalcopyrite (380 °C); composition fields of bornite and chalcopyrite Spiridon-Ty are shaded yellow.



Рис. 5. Фрагмент диаграммы *X*_{Ag} в галените — *X*_{Ag} в теннантите (Sack, Brackebusch, 2004) с точками составов сосуществующих галенита и теннантита из массива Спиридон-Ты.

Fig. 5. Fragment of the X_{Ag} in galena – X_{Ag} in tennantite diagram (Sack, Brackebusch, 2004) with composition points of coexisting galena and tennantite from the Spiridon-Ty massif.

линии равновесия Mgt = Py+Hem. Это подтверждают и полученные термодинамические параметры: точки пересечений линий максимальных и минимальной температур с линиями летучести серы, рассчитанными для этих температур, расположены выше линии равновесия Bn+Ccp = Iss и ниже линии равновесия Mgt = Py+Hem, т. е. в области стабильной кристаллизации Bn+Ccp (рис. 6). На этой же диаграмме мы видим, что в ходе кристаллизации происходило одновременное снижение температуры и летучести серы, так что формирование минеральной ассоциации шло почти параллельно линии равновесия Bn+Ccp = Iss.

Присутствие в породах ассоциации Ccp+Bn+Tn указывает на низкую летучесть кислорода в процессе формирования сульфидной минерализации. Данный парагенезис в ассоциации с кальцитом и баритом дает возможность оценить, как летучесть кислорода (lg/O₂), так pH гидротермального раствора. Исходя из диаграммы lg/O₂ – pH с полями стабильности Cu-Fe-S-O минералов (рис. 7), можно предположить, что такой парагенезис мог сформироваться только при летучести кислорода близкой 10^{-37} атм и pH гидротермального раствора равном 5.5–7.8.

Ковеллин является промежуточным минералом, а малахит и самородная медь — поздними минералами процесса окисления первичных сульфидов меди карбонатизированных перидотитов Спиридон-Ты. Согласно данным Д. Вогана и Дж. Крейга (1981), замещение борнита ковеллином должно было начаться при летучести серы $\lg/S_2 \leq 10^{-10}$ атм и при снижении температуры гидротермального раствора до 190 °С. Поэтому данные температуру и летучесть серы можно расценивать как начальные физико-химические условия образования ковеллина.



Рис. 6. Упрощенная диаграмма $\lg fS_2 - T$ с границами устойчивости минералов железа, меди и серебра (Сорохтина и др. 2021). Синим цветом обозначено поле кристаллизации сульфидных минералов Спиридон-Ты при температурах и летучести серы, определенных по электрум—сфалеритовому геотермометру. Желтым цветом показана низкотемпературная часть поля кристаллизации при температуре, определенной по борнит—халькопиритовому геотермометру и летучести серы по электрум—сфалеритовому геотермому геотермометру. Стрелками показаны направления изменения температуры и летучести серы в процессе кристаллизации сульфидных минералов.

Bn — борнит, *Ccp* — халькопирит, *Py* — пирит, *Po* — пирротин, *Pn* — пентландит, Ag-*Pn* — аргентопентландит, *iss* — промежуточный твердый раствор.

Fig. 6. Simplified $\lg_f S_2 - T$ diagram with stability boundaries of iron, copper and silver minerals (Sorokhtina et al., 2021). The field of crystallization of Spiridon-Ty sulfide minerals at temperatures and sulfur volatility determined by an electrum–sphalerite geothermometer is indicated in blue. Yellow color shows the low-temperature part of the crystallization field at the temperature determined by the bornite–chalcopyrite geothermometer and the volatility of sulfur by the electrum-sphalerite geothermometer. The arrows show the directions of changes in temperature and volatility of sulfur during the crystallization of sulfide minerals.

Bn – bornite, Ccp – chalcopyrite, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Pn – pentlandite, Ag-Pn – argentopentlandite, *iss* – intermediate solid solution.

Дальнейшее постепенное снижение летучести серы до 10^{-12} атм и температуры до 110 °С, должно было привести к замещению ковеллина халькозином (Воган, Крейг, 1981). Эти значения можно рассматривать как нижние пределы температуры и летучести серы при образовании ковеллина Спиридон-Ты. Отметим однако, что халькозин в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты не выявлен. Возможно, это связано со сложностью диагностики этого минерала. Но возможно и с тем, что на заключительных этапах формирования рудного парагенезиса произошло резкое снижение летучести серы, и халькозин не стал устойчивой фазой, а вместо него кристаллизовалась самородная медь. Известно, что этот минерал устойчив при при температуре ≤ 110 °С и летучести серы $\leq 10^{-31}$ атм (Воган, Крейг, 1981). Данный вариант автору ближе, поскольку позволяет объяснить срастания меди с ковеллином (рис. 3, δ).



Рис. 7. Упрощенная диаграмма $\lg fO_2 - pH$ с полями стабильности Cu-Fe-S-O минералов, а также кальцита, барита, ангидрита и мусковита (Crerar, Barnes, 1976; Молошаг и др., 2005). На диаграмме синим цветом показана область, в которой мог сформироваться борнит-теннантит-халькопиритовый парагенезис карбонатизированных перидотитов Спиридон-Ты.

bn— борнит, tn— теннантит, ccp— халькопирит, py— пирит, po— пирротин, dg— дигенит, eng— энаргит, mgt— магнетит, hem— гематит, cal— кальцит, brt— барит, anh— ангидрит, kln— каолин, ms— мусковит. **Fig. 7.** Simplified $\lg fO_2$ — pH diagram with stability fields of Cu–Fe–S–O minerals, as well as calcite, barite, anhydrite, and muscovite (Crerar, Barnes, 1976; Moloshag et al., 2005). The diagram in blue shows the area in which bornite-tennantite-chalcopyrite paragenesis of carbonated peridotites of Spiridon-Ty could have formed. bn— bornite, tn— tennantite, ccp— chalcopyrite, py— pyrite, po— pyrrhotite, dg— digenite, eng— enargite, mgt magnetite, hem— hematite, cal— calcite, brt— barite, anh— anhydrite, kln— kaolin, ms— muscovite.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые в калиевом щелочно-ультраосновном массиве Кольской щелочной провинции установлено и изучено сульфидно-сульфосольное с самородными Cu, Au и Ag, благороднометально-полиметаллическое оруденение. Установлено, что первичная благороднометально-полиметаллическая минерализация образовалась в следующих условиях: $T \approx 395-280$ °C; $\lg f_2 \approx 10^{-6.5}-10^{-9.9}$ атм, $\lg fO_2 \approx 10^{-37}$ атм и pH гидротермального раствора $\approx 5.5-7.8$. Ковеллин является промежуточным минералом окисления первичных сульфидов и образовалася при $T \approx 190-110$ °C и $\lg f_2 \approx 10^{-10}-10^{-12}$ атм. Самородная медь является поздним минералом окисления сульфидов и образовалась при $T \leqslant 110$ °C и $\lg f_2 \leqslant 10^{-31}$ атм.

Представленные в статье материалы расширяют рудную специализацию щелочноультраосновных комплексов Кольской щелочной провинции и вносят вклад в понимание закономерностей физико-химических условий формировании благороднометально-полиметаллического оруденения этих комплексов.

Работа выполнена по теме НИР ГИ КНЦ РАН № FMEZ-2024-0004. Автор выражает благодарность А.В. Базай за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований минералов и рецензенту за сделанные замечания, позволившие значительно улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Беа Ф., Беляцкий Б.В., Глазнев В.Н., Арзамасцева Л.В., Травин А.В., Монтеро П. Палеозойские процессы плюм-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: КНЦ РАН, **2002**. С. 104—145.

Владыкин Н. В. Модель зарождения и кристаллизации ультраосновных—щелочных—карбонатитовых магм Сибирского региона, проблемы их рудоносности, мантийные источники и связь с плюмовым процессом // Геология и геофизика. **2016**. Т. 57. № 5. С. 889—905.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.

Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // ДАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 657—661.

Гавриленко Б. В., Шпаченко А. К., Скиба В. И., Балаганская Е. Г. Вурсий Г. Л. Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: КНЦ РАН, **2002**. С. 48–63.

Дубровский М. И. Систематика и петрогенезис магматических недосыщеннных SiO₂ и Al₂O₃ (щелочных) горных пород. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, **2016**. 456 с.

Иванюк Г. Ю., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А. Ковдор. Апатиты: Изд. Минералы Лапландии, **2002**. 326 с.

Коноплёва Н. Г., Пахомовский Я. А., Базай А. В., Калашников А. О., Корчак Ю. А., Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю. Рассеянная благороднометальная минерализация в породах Ковдорского массива / Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд. К&M, **2010**. С. 56—59.

Кириченко Л. А. Геологическая карта масштаба 1:200000. Серия Кольская. R-37–XXXI, XXXII. М.: Картографическая фабрика Мингео, **1961**.

Петровский М. Н. Палеопротерозойский щелочной магматизм Мурманского неоархейского кратона, Кольский полуостров // ЗРМО. **2019**. № 2. С. 1—11.

Петровский М. Н., Баянова Т. Б., Петровская Л. С., Базай А. В. Мезопротерозойская перидотит—шонкинитовая серия — новый тип внутриплитного магматизма Кольской щелочной провинции // ДАН. 2014. Т. 457. № 4. С. 439—444.

Путинцева Е. В., Петров С. В., Филиппов Н. Б. Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения // Обогащение руд. **1997**. № 5. С. 22—25.

Рудашевский Н. С., Кнауф В. В., Краснова Н. И., Рудашевский В. Н. Платинометальная и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно–ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия) // ЗВМО. **1995**. № 5. С. 1–15.

Рудашевский Н. С., Крецер Ю.Л., Булах А. Г., Краснова Н. И., Рудашевский В. Н., Карчевский П. И. Минералы платины, палладия, золота и серебра в карбонатитовых рудах месторождения Люле-коп (массив Палабора, ЮАР) // ЗВМО. **2001**. № 5. С. 21—35.

Сорохтина Н. В., Зайцев В. А., Петров С. В., Кононкова Н. Н. Оценка температуры формирования благороднометальной минерализации Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (Кольский п-ов) // Геохимия. **2021**. Т. 66. № 5. С. 407—424. *Субботина Г. Ф.* Сульфидная минерализация щелочно—ультраосновных массивов с карбонатитами // Месторождения не металлического сырья Кольского полуострова. Апатиты: КФАН СССР, **1986**. С. 43—51.

Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. Карбонатитовые месторождения России. М.: НИА — Природа, **2003**. 494 с.

Шпаченко А. К. Сульфидные минералы щелочно—ультрабазитовых с карбонатитами массивов Кольского полуострова / Труды IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд. К&M, **2012**. С. 316—319.

Шпаченко А. К., Войтеховский Ю. Л., Савченко Е. Э. Самородная медь с высоким содержанием платины в оливинитах массива Лесная Варака // ЗВМО. **1995**. № 2. С. 61–64.

Эпштейн Е. М. Геолого-петрологическая модель и генетические особенности рудоносных карбонатитовых комплексов. М.: Недра, **1994**. 256 с.

Noble Metal and Polymetal Mineralization of the Mesoproterozoic Spiridon-Ty Peridotite-Shonkinite Massif in the Kola Peninsula

M.N. Petrovskiy

Geological Institute of the Federal Research Center "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia e-mail: petrovsk2@rambler.ru

This article presents the results of studies of noble metal and polymetal mineralization from the zone of late superimposed carbonatization in phlogopite peridotites of the Mesoproterozoic peridotite-shonkinite massif Spiridon-Ty. These rocks are characterized by high concentrations of noble metals (Au up to 0.51 ppm and Ag up to 18 ppm) and polymetals (Cu up to 1.55 wt %; Pb up to 0.17 wt %; Zn up to 0.15 wt %). It has been established that the ore mineralization is sulfide-sulfosalt with native Cu, Ag, and Au. Sulfides and sulfosalts are represented by bornite, chalcopyrite, covellite, galena, sphalerite, tennantite, and gersdorfite. It was determined that the primary noble metal and polymetal mineralization was formed under the following conditions: $T \approx 395-280$ °C, $\lg f_{S_2} \approx 10^{-6.5}-10^{-9.9}$ atm, $\lg f_{O_2} \approx 10^{-37}$ atm and pH of the hydrothermal solution $\approx 5.5-7.8$. Covellite is an intermediate mineral in the oxidation of primary sulfide minerals and was formed at $T \approx 190 - 110$ °C and lg/S, $\approx 10^{-10} - 10^{-12}$ atm. Native copper is a late oxidation mineral of sulfide minerals and formed at $T \le 110$ °C and $lgfS_2 \leq 10^{-31}$ atm. The results obtained allow us to consider the potassium alkaline-ultrabasic massifs of the Kola alkaline province as a possible source of noble metal and polymetal ores.

Keywords: Kola Peninsula, peridotite-shonkinite series, carbonatization, sulfide-sulfosalt mineralization, copper, silver, gold

REFERENCES

Arzamastsev A. A., Bea F., Belyatsky B. V., Glaznev V. N., Arzamastseva L. V., Travin A. V., Montero P. Paleozoic processes of plume-lithosphere interaction in the northeastern part of the Baltic Shield: duration, volumes, conditions of magma generation. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Vol. 2. Apatity: KSC RAS, **2002**. P. 104–145 (*in Russian*).

Crerar D. A., Barnes H. L. Ore solution chemistry. Part 5. Solubility of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution of 200 to 450 °C. *Econ. Geol.* **1976**. Vol. 71. N 4. P. 772–794.

Dubrovskiy M. I. Systematics and petrogenesis of magmatic undersaturated SiO_2 and Al_2O_3 (alkaline) rocks. Apatity: GI KSC RAS, **2016**. 456 p. (*in Russian*).

Epstein E. M. Geological-petrological model and genetic features of ore-bearing carbonatite complexes. Moscow: Nedra, **1994**. 256 p. (*in Russian*).

Frolov A.A., Tolstov A.V., Belov S.V. Carbonatite deposits of Russia. Moscow: NIA – Priroda, **2003**. 494 p. (*in Russian*).

Gablina I. F. Copper sulfides as indicators of ore formation environment. Doklady Acad. Sci. 1997. Vol. 356. N 5. P. 657–661 (*in Russian*).

Gavrilenko B. V., Shpachenko A. K., Skiba V. I., Balaganskaya E. G., Vursiy G. L. Distribution of noble metals in rocks, ores and concentrates of apatite–bearing intrusive complexes of the Karelo–Kola region. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Vol. 2. Apatity: KSC RAS, **2002**. P. 48–63 (*in Russian*).

Grguric B.A., Putnis A., Harrison R. An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutrondiffraction and differential scanning calorimetry. *Amer. Miner.* **1998**. Vol. 83. N 11–12. P. 1231–1239.

Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A. O., Bazai A. V., Yakovenchuk V. N., Konopleva N. G., Goryainov P. M. Three–D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite – carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals*. **2018**. Vol. 8 (7). Paper 292. P. 1–30.

Ivanyuk G. Yu., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A. Kovdor. Apatity: Publishing house Minerals of Lapland, **2002**. 326 p. (*in Russian*).

Kirichenko L. A. Geological map at a scale of 1:200 000. Kola series. R-37–XXXI, XXXII. M.: Cartographic factory MINGEO, **1961** (*in Russian*).

Kitakaze A., Komatsu R., Asakawa A. Chalcopyrite and bornite in the Kouyama gabbro, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*. **2016**. Vol. 67. N 1. P. 35–40.

Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Kalashnikov A. O., Korchak Yu. A., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu. Disseminated noble metal mineralization in rocks of the Kovdor massif. In: Proc. VII All-Russian Fersman Sci. Session. Apatity: K&M Publishing House, **2010**. P. 56–59 (*in Russian*).

Korobeinikov A. N., Mitrofanov F. P., Gehor S., Laajoki P, Pavlov V. P., Mamontov V. P. Geology and copper sulfide mineralization of the Salmagorskii ring igneous complex, Kola Peninsula, NW Russia. *J. Petrology.* **1998**. Vol. 39. N 11–12. P. 2033–2041.

Petrovskiy M. N. Paleoproterozoic alkaline magmatism of the Murmansk Neoarchean craton, Kola Peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2019**. Vol. 148. N 2. P. 1–11 (*in Russian*).

Petrovskiy M. N., Bayanova T. B., Petrovskaya L. S., Bazay A. V. The Mesoproterozoic peridotite-shonkinite series is new type of intraplate magmatism of the Kola alkaline province. In: Ore potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism: Mat. 30th Int. Conf. School "Alkaline magmatism of the Earth". GEOKHI RAS, September 16–17, 2013. Moskow: GEOKHI RAS, **2013**. P. 43–44.

Petrovskiy M. N., Bayanova T. B., Petrovskaya L. S., Bazai A. V. Mesoproterozoic peridotite–shonkinite series: A new type of intraplate magmatism in the Kola Alkaline Province. *Doklady Earth Sci.* **2014**. Vol. 457. Part 2. P. 915–920.

Putintseva E. V., Petrov S. V., Filippov N. B. Noble metals in the products of ore processing of the Kovdor deposit. *Ore Enrichment.* **1997**. N 5. P. 22–25 (*in Russian*).

Rudashevsky N. S., Knauf V. V., Krasnova N. I., Rudashevsky V. N. Platinum-metal and gold-silver mineralization in ores and carbonatites of the alkaline-ultrabasic complex (Kovdor massif, Russia). Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1995**. N 5. P. 1–15 (*in Russian*).

Rudashevsky N. S., Kretser Yu. L., Bulakh A. G., Krasnova N. I., Rudashevsky V. N., Karchevsky P. I. Minerals of platinum, palladium, gold and silver in carbonatite ores of the Lulekop deposit (Palabora massif, South Africa). Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2001. Vol. 124. N 5. P. 21–35 (in Russian).

Rudashevsky N. S., Kretser Yu. L., Rudashevsky V. N., Sukharzevskaya E. A. 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*. London: Mineralogical Society, **2004**. P. 375–406.

Sack R. O. Thermochemistry of tetrahedrite-tennantite fahlores. In: *The Stability of Minerals*. London: Chapman and Hall, **1992**. P. 243–266.

Sack R. O. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag₂S–Cu₂S–ZnS–Sb₂S₃–As₂S₃. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2000**. Vol. 64. N 22. P. 3803–3812.

Sack R. O. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag₂S–Cu₂S–ZnS–Sb₂S₃–As₂S₃: Update. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2005**. Vol. 69. N 5. P. 1157–1164.

Sack R. O., Brackebusch F. W. Fahlore as an indicator of mineralization temperature and gold fineness. Canad. Inst. Mining Metall. Bull. 2004. Vol. 97. P. 78–83.

Sack R.O, Fredericks R., Hardy L. S., Ebel D. S. Origin of high-Ag fahlores from the Galena Mine, Wallace, Idaho, U.S.A. Amer. Miner. 2005. Vol. 90. N 5–6. P. 1000–1007.

Shpachenko A. K. Sulfide minerals of alkaline–ultrabasic massifs with carbonatites of the Kola Peninsula. In: *Proc. IX All-Russian Fersman Sci. Session*. Apatity: K&M Publishing house, **2012**. P. 316–319 (*in Russian*).

Shpachenko A. K., Voitekhovsky Yu. L., Savchenko E. E. Native copper with a high platinum content in olivinites of the Lesnaya Varaka massif. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1995**. Vol. 124. N 2. P. 61–64 (*in Russian*).

Snikazono N.A. A comparison of temperatures estimated from the electrum – sphalerite – pyrite – argentite assemblage and filling temperatures of fluid implications from epithermal Au–Ag vein-type deposits Japan. *Econ. Geol.* **1985**. Vol. 80. N 5. P. 1415–1424.

Sorokhtina N. V., Petrov S. V., Martynova A. A., Kononkova N. N., Zaitsev V. A., Antonov A. V. Genesis of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola peninsula). In: Sofia initiative "Mineral diversity preservation". X International Symposium "Mineral diversity research and preservation". Sofia: Earth and Man National Museum, **2020**. P. 125–133.

Sorokhtina N. V., Zaitsev V.A., Petrov S. V., Kononkova N. N. Estimation of formation temperature of the noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultrabasic massif (Kola peninsula). *Geochem. Int.* **2021**. Vol. 59. N 5. P. 474–490.

Subbotina G. F. Sulfide mineralization of alkaline–ultramafic massifs with carbonatites. In: Deposits of non-metallic raw materials of the Kola Peninsula. Apatity: KFAN USSR, **1986**. P. 43–51 (in Russian).

Sugaki A. Studies on the join Cu_5FeS_4 - $CuFeS_{2-x}$ as geothermometer. Jour. Japan. Ass. Mineral. Petrol. Econ. Geol. **1965**. Vol. 53. N 1. P. 1–18.

Tsujimura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu–Fe–S system at 800 °C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. **2004**. Iss. 10. P. 433–444.

Vaughan D. J., Craig J. R. Mineral chemistry of metal sulfides. London–New York–Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 493 p.

Vladykin N. V. Genesis and crystallization of ultramafic alkaline carbonatite magmas of Siberia: ore potential, mantle sources, and relationship with plume activity. *Russian Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 5. P. 889–905 (*in Russian*).