——— МИНЕРАЛОГИЯ ——

УДК 553.9+553.21

МИНЕРАЛЫ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Co-Cu-S В ПИКРИТОВЫХ ИНТРУЗИЯХ ЮЖНОГО УРАЛА: СВИДЕТЕЛЬСТВА ЛИКВАЦИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

© 2020 г. С. Г. Ковалев^{1,*}, член-корреспондент РАН В. Н. Пучков^{2,**}, С. С. Ковалев¹, С. И. Высоцкий²

> Поступило 20.01.2020 г. После доработки 02.03.2020 г. Принято к публикации 03.03.2020 г.

В работе приводятся новые данные о минералах системы Fe–Ni–Co–Cu–S в дифференцированных интрузиях Южного Урала. На основе детального изучения парагенезисов и ассоциаций сульфидных минералов показано, что в процессе дифференциации расплава никель входит в состав двух формирующихся ранних фаз (оливин и пентландит), что приводит к его "дефициту" и появлению кобальтовых (Co-содержащих) минералов в поздних дифференциатах сульфидного расплава, связанных с габброидами. Обнаруженные в породах комплекса ликвационные выделения, сложенные неидентифицированными фазами, а также описанные парагенетические сростки/структуры распада, свидетельствуют о том, что сульфидный расплав имел поликомпонентный (Fe, Ni, Co, Cu, Zn) состав, раскристаллизация которого в локальном объеме привела к образованию "промежуточных" фаз. Показано, что начало процесса сульфидообразования в породах мисаелгинского комплекса реализовывалось в очаге магмогенерации.

Ключевые слова: Южный Урал, расслоенные тела, сульфидная минерализация, ликвация, дифференциация расплава, пентландит, зигенит

DOI: 10.31857/S2686739720050084

Разновозрастные рифейско-вендские пикритовые комплексы западного склона Южного Урала являются южным продолжением зоны распространения пикритовой ассоциации, приуроченной к Западно-Уральскому поднятию и прилегающей части Восточно-Европейской платформы. Пикриты и пикродолериты представлены дайками и пластообразными телами переменной (от 15-20 м до свыше 200 м) мощности. По степени дифференцированности среди них выделяются маломощные недифференцированные силлы пикритов, пикродолеритов, оливиновых габбродолеритов и дифференцированные (от пикритов до лейкогаббро и жильных плагиогранитов) тела [1, 2].

Исследовательского Центра Российской академии наук, Уфа, Россия

Расслоенные тела мисаелгинского комплекса пикрит-долерит-габбрового состава были выявлены при геологосъемочных работах в конце 1970-х годов среди мигматитов тараташского комплекса на северо-востоке Башкирского мегантиклинория (рис. 1). Комплекс состоит из 2 тел мощностью 45 и 216.5 м. Возраст базитов определен Rb–Sr-методом – 726 \pm 13 млн. лет, что позволяет предварительно отнести комплекс к плюмовому событию, проявившемуся на рубеже терминального рифея – аршиния [7]. По внешнему облику пикриты – темно-серые породы с порфировидно-пойкилитовой. шлирово-такситовой, а в лейкократовом горизонте – офитовой и габбро-офитовой структурами. В минеральном составе нижнего (пикритового) горизонта установлены: оливин, клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, магнетит, титаномагнетит, ильменит и сульфиды. В верхнем (габбровом) интервале присутствуют плагиоклаз, клинопироксен, роговая обманка, биотит, альбит, кварц, магнетит, титаномагнетит, ильменит и сульфиды. Темноцветные минералы пикритов (оливин и клинопироксен) образуют две генерации. Минералы первой – это порфировидные кристаллы и гломеропорфировые би- и мономинеральные агрегаты, а второй

¹ Институт геологии Уральского Федерального

² Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук,

Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: kovalev@ufaras.ru

^{**}E-mail: puchkv@ufaras.ru



Рис. 1. Геологическая схема тараташского комплекса и участка "Магнитный" с телами пикритов мисаелгинского комплекса. 1 – отложения айской свиты (RF₁); 2 – архей-протерозойские отложения нерасчлененные; 3 – тектонические зоны с бластомилонитами; 4 – разновозрастные дайки базитов; 5 – мигматиты; 6 – гранат-биотитовые гнейсы; 7 – расслоенные тела мисаелгинского комплекса.

– слагают основную массу пород. Оливин первой генерации представлен форстеритом состава 88% Fo, а второй хризолитом 67–76% Fo. Клинопироксен в пикритах по химизму соответствует клиноэнстатиту и Mg-авгиту (#Mg–0.75–0.93), а в габброидах Mg-авгиту и авгиту (#Mg–0.62–0.76). Для плагиоклазов характерно значительное разнообразие составов: вариации альбитового минала в пикритах колеблются в пределах от 48 до 88%, а в габброидах – от 40 до 98% Ab.

Основные петрогеохимические характеристики пикритов и габброидов мисаелгинского комплекса (средние значения: MgO – 19.9 и 5.6 мас. %; TiO₂ – 1.3 и 2.72%; Na₂O – 1.0 и 2.72%; K₂O – 0.5 и 1.07%; Ni – 701.1 и 124.8 г/т; Co – 95.6 и 82.9 г/т; Cu – 343.9 и 93.7 г/т; S – 2.07 и 1.88 мас. %; сумма P3Э – 71.1 и 109.7 г/т; La_n/Lu_n – 8.2 и 10.7; Ce_n/Yb_n – 7.3 и 9.1; La_n/Sm_n – 2.0 и 2.2 свидетельствуют о близости их к типичным рифтогенным комплексам – внутриплитным базальтам вулканического центра Бойна, Эфиопия [10]), в частности.

Сульфиды были изучены на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром LZ-5 и детекторами вторичных и отраженных электронов в Институте минералогии УрО РАН (Миасс, аналитик В.А. Котляров), в результате чего в габбровом горизонте были обнаружены: зигенит, миллерит, пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит, а в пикритовом — пентландит, пирротин, пирит, халькопирит, халькозин и не идентифицированные соединения системы Fe– Ni–Co–Cu–S.

Пирит представлен слабо ограненными кристаллами либо сростками кристаллов. Максимальное его количество зафиксировано в габбровом горизонте. В его составе установлены Со (до 7.17 мас. %) и Ni (до 1.94 мас. %) (табл. 1). Пирротин присутствует в нижней части габбрового интервала и пикритовом горизонте, где иногда встречается в виде округлых "капель". В своем составе минерал содержит Ni (до 5.61 мас. %) и Со (до 0.2 мас. %). Миллерит установлен в габбровом горизонте в виде округлых выделений. В его составе присутствует Fe (до 2.42 мас. %). Халькопирит распространен по всему разрезу интрузивного тела. Его состав близок к стехиометрическому. В горизонте пикритов обнаружен халькопирит, содержаший Ni (от 0.42 до 2.87 мас. %). Зигенит. впервые описанный в пикритах Южного Урала [3], обнаружен только в габбровом горизонте в виде самостоятельных выделений удлиненной и изометричной формы. В качестве примесей в его составе присутствует Си (0.1 мас. %). Пентландит установлен в нижнем пикритовом горизонте. В его химическом составе обнаружен Со (от 0.2 до 13.83 мас. %) и Си (от 1.5 до 5.66 мас. %). Особый интерес представляют широко распространенные по всему разрезу интрузивного тела минеральные агрегаты, представляющие собой сростки – структуры распада, сложенные различными сульфидами: зигенит ($Co_{1.13}Ni_{1.52}Fe_{0.36}$)_{3.01} $S_{3.99}$ + + халькопирит Cu_{1.0}Fe_{1.01}S_{1.99} (см. рис. 2а); сфалерит $(Zn_{0.89}Fe_{0.11}Cd_{0.01})_{1.01}S_{0.99}$ + халькопирит $Cu_{0.99}Fe_{1.02}S_{1.99}$ + зигенит $(Ni_{1.23}Fe_{1.06}Co_{0.71})_{3.0}S_{4.0}$ (см. рис. 26); пирротин $(Fe_{0.953}Cu_{0.033})_{0.99}S_{1.01}$ + + халькозин ($Cu_{1.955}Fe_{0.086}$)_{2.04} $S_{0.96}$ + пентландит $(Fe_{4.98}Ni_{3.28}Cu_{0.70}Co_{0.13})_{9.09}S_{7.91}$ (рис. 2в); пирротин (Fe_{0.908}Ni_{0.085})_{0.99}S_{1.01} +пентландит $(Fe_{5.38}Ni_{3.40}Cu_{0.14}Co_{0.08})_{9.00}S_{8.00}$ (см. рис. 2r): халькопирит $Cu_{0.98}Fe_{1.02}S_{2.00}$ + пентландит (Fe_{4.86}Ni_{3.66}Co_{0.55})_{9.07}S_{7.93} (см. рис. 2д); халькопирит $(Cu_{0.893}Ni_{0.151}Co_{0.003})_{1.05}Fe_{1.00}S_{1.95}$ + не идентифицированные соединения различного состава: (Fe_{5.19}Ni_{3.59}Cu_{0.12}Co_{0.09})_{8.99}S_{8.01} и (Fe_{5.0}Ni_{2.09}Cu_{2.1}Co_{0.03})_{9.23}S_{7.77} (см. рис. 2е); не идентифицированные соединения $(Fe_{4.13}Ni_{2.27}Cu_{2.44})_{8.84}S_{8.16} + (Fe_{4.146}Cu_{3.039}Ni_{1.367}Zn_{0.31})_{8.86}S_{8.14}$ (см. рис. 2ж); пирротин $Fe_{0.97}S_{1.03}$ + халькопирит Си_{0.99}Fe_{1.01}S_{2.00} (см. рис. 23).

Особенности охарактеризованной выше сульфидной минерализации выявляются при анализе диаграмм, изображенных на рис. 3, из которых видно:

2020

№ 1

			1,1,1	1			(
№ п/п	Минерал	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Σ
1	Пирит	53.06	39.6	7.17	_	—	_	_	99.84
2	Зигенит	42.33	6.51	24.84	25.62	0.1			99.4
3	Зигенит	41.96	6.64	21.73	29.33	_	_	_	99.66
4	Сфалерит	32.47	3.46	_	_	_	63.24	0.46	99.63
5	Миллерит	35.31	2.42	_	61.94	_	_	_	99.68
6	Сфалерит	32.79	6.29	_	_	_	60.13	0.77	99.98
7	Пентландит	42.39	19.56	13.83	23.74	_	_	_	99.52
8	Халькопирит	34.54	30.69	_	_	34.1	_	_	99.33
9	Халькопирит	34.75	30.4	_	_	34.46	_	_	99.61
10	Пентландит	32.96	26.71	8.99	30.81	_	_	_	99.48
11	Пентландит	33.01	26.93	8.24	31.44	_	_	_	99.61
12	Пентландит	32.8	27.65	8.4	30.49	_	_	_	99.34
13	Х-фаза	35.57	50.55	1.25	12.28	_	_	_	99.65
14	Пентландит	33.02	34.25	0.91	28.82	2.5	_	_	99.5
15	Пирротин	37.68	61.47	_	_	_	_	_	99.15
16	Халькопирит	34.73	30.69	_	_	34.12	_	_	99.53
17	Пентландит	32.94	34.02	0.71	30.32	1.5	_	_	99.48
18	Х-фаза	33.39	29.46	_	17.05	19.8	_	_	99.69
19	Х-фаза	32.87	29.17	_	10.11	24.33	2.55	_	99.03
20	Халькопирит	34.58	30.77	_	2.87	31.04	_	_	99.26
21	Халькопирит	34.6	30.25	_	1.08	33.21	_	_	99.14
22	Халькопирит	33.75	29.59	_	0.42	36.09	_	_	99.86
23	Пирротин	36.65	60.02	—	_	2.37	—	—	99.05
24	Халькозин	19.14	3.0	_	_	77.31	_	_	99.44
25	Пентландит	32.43	35.56	0.97	24.59	5.66	_	_	99.21
26	Пентландит	33.17	37.42	0.7	27.26	0.99	_	_	99.55
27	Х-фаза	31.48	35.34	0.24	15.54	16.92	_	_	99.53
28	Халькопирит	33.73	30.23	0.1	4.77	30.63	_	_	99.46
29	Пирротин	36.48	57.26	_	5.61	_	_	_	99.34
30	Пентландит	33.34	39.02	0.61	25.94	1.17	_	_	100.07
31	Пентландит	32.72	34.91	4.19	27.62	_	_	_	99.45
32	Халькопирит	34.83	31.06	_	_	33.73	_	_	99.63
33	Пентландит	32.84	27.97	3.44	35.06	—	—	—	99.32
34	Пентландит	32.72	33.02	3.3	29.97	_	_	—	99.01
35	Пентландит	33.27	32.72	3.91	29.63	_	_	—	99.52

Таблица 1. Химические составы сульфидов из пород мисаелгинского комплекса (мас. %)

Примечание. 1-8 – габбровый горизонт; 9-35 – пикритовый горизонт. Х-фаза – не идентифицированные соединение.

– на схемах Fe–S–Ni, Fe–S–Co, Co–Fe–Ni (см. рис. 3, а, б, г) наблюдается почти непрерывный ряд Fe–Ni–Co сульфидов: пирротин–пентландит–миллерит и пирротин–"промежуточные" соединения–зигенит. При этом составы, в которых преобладает кобальт, присутствуют только в верхнем габбровом горизонте;

- на схеме Fe-S-Cu (см. рис. 3в) фигуративные точки составов минералов также образуют отчетливый ряд пентландит-(Ni, Cu) пирротинхалькопирит-халькозин;

- на схемах Со-Fe-Ni (см. рис. 3г), Ni-Fe-Cu (см. рис. 3, д) и Со-Fe-Cu (см. рис. 3е), отчетливо выражены тренды между Fe, Ni и Со (см. рис. 3г), Fe, Ni и Cu (см. рис. 3д) и отсутствие связей между Со и Cu (см. рис. 3е).

В рассматриваемых сульфидных системах детально изучены реакции между сульфидным рас-

КОВАЛЕВ и др.



Рис. 2. Микрофотографии сульфидов из расслоенного тела мисаелгинского комплекса. а – габбро; зигенит и халькопирит в ферроактинолите; б – габбро; сфалерит, халькопирит и зигенит в эпидоте; в – пикрит; пирротин, халькозин и пентландит в краевой части кристалла оливина; г – пикрит; пирротин и пентландит в клиноэнстатите; д – пикрит; халькопирит и пентландит на границе оливина и клиноэнстатита; е – пикрит; халькопирит и пентландит на границе клиноэнстатита и эденита; ж – пикрит; пентландит разного состава в оливине; з – пикрит, пирротин и халькопирит в биотите; и – пикрит; пирротин и пентландит в оливине; к – пикрит; пирротин в авгите; л – пикрит; хроммагнетит в авгите; м – габбро; ильменит в магнезиогастингсите; "и" – по [5].

плавом, mss (моносульфидный твердый раствор) и iss (промежуточный твердый раствор) [6, 8, 11, 12, 14]. Полученные данные и исследования, проведенные ранее, обобщения, позволяют представить схему кристаллизации сульфидной минерализации в породах комплекса в следующем виде:

 процесс отделения сульфидной жидкости начинается близко по времени или одновременно

2020



Рис. 3. Схемы Fe–S–Ni (a), Fe–S–Co (б), Fe–S–Cu (в), Co–Fe–Ni (г), Ni–Fe–Cu (д) и Co–Fe–Cu (е) с фигуративными точками составов сульфидов из пород мисаелгинского комплекса. *1* – сульфиды из габбрового горизонта; *2* – сульфиды из пикритового горизонта. На диаграмме "в" залита область, исследованная в работе [6]. Номера на диаграммах соответствуют порядковым номерам минералов в табл. 1.

с кристаллизацией оливина (1168-1184°С, рассчитанные по [13]), что устанавливается по присутствию ликвационных "капель" сульфидов, пойкилитово включенных в кристаллы оливина (см. рис. 2и). При этом количество никеля в расплаве разделяется, часть его входит в состав оливина (среднее содержание Ni в оливине -0.3 мас. %, максимальное в оливине пикритового горизонта -0.51-0.62 мас. %), а часть в ликвирующий сульфидный расплав. Вхождение никеля в два кристаллизующихся минерала привело к его "дефициту" и появлению кобальтовых (Со-содержащих) минералов в поздних дифференциатах – габброидах (см. рис. 3, а, б); при этом следует отметить, что ликвация на данном этапе характерна не только для сульфидного расплава, но и для оксидного, о чем свидетельствуют находки "капель" хром-магнетитового и ильменитового состава (см. рис. 2, л, м).

– обнаруженные ликвационные выделения, сложенные не идентифицированными "промежуточными" соединениями (см. табл. 1), а также структуры распада, описанные выше (см. рис. 2), свидетельствуют о том, что образовавшийся сульфидный расплав был поликомпонентным (Fe, Ni, Co, Cu, Zn). Его раскристаллизация в локальном объеме могла привести к образованию "промежуточных" фаз. Известно, что локальные объемы сульфидной жидкости слабо взаимодействуют с окружающим силикатным расплавом (породами), а их затвердевание определяется набором факторов, характерных для закрытых систем [8]. Таким образом, "промежуточные" соединения, описанные в данной работе, являются iss или представляют собой тонкодисперсные структуры его распада. Детально этот процесс охарактеризован в [9] при экспериментальных исследованиях системы Cu-Fe-(Ni)-S.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 492 № 1 2020

Кроме того, в сульфидных рудах Норильска обнаружены фазы, состав которых по содержанию Си и Ni является промежуточным межлу халькопиритом и пентландитом, образовавшиеся при температуре 1100°С и давлении 50 кбар [6]. Как видно из рис. Зв, составы "промежуточных" соединений, охарактеризованных в данной работе, располагаются в исследованной области [6]. Ранее нами было показано, что РТ-параметры очагов магмогенерации для пикритов Башкирского мегантиклинория соответствуют: ишлинский комплекс – *T* = 1302–1313°C, *P* = 37–38 кбар [4]; лысогорский комплекс -T = 1230 - 1240°С. P = 21 - 36 кбар [5], что позволяет высказать предположение о том, что кристаллизация сульфилов в породах мисаелгинского комплекса началась в очаге, где генерировалась магма.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках Государственного задания (госбюджетная тема АААА-А18-118052590032-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Алексеев А.А. Рифейско-вендский магматизм западного склона Южного Урала. М.: Наука, 1984. 137 с.

- Ковалев С.Г. Дифференцированные диабаз-пикритовые комплексы западного склона Южного Урала. Уфа: УНЦ РАН. 1996. 99 с.
- 3. Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Пиндюрина Е.О., Котляров В.А. // Записки РМО. Т. 143. № 5. 2014. С. 74–84.
- 4. Ковалев С.Г., Пучков В.Н., Высоцкий С.И., Ковалев С.С. // ДАН. Т. 475. № 2. 2017. С. 171—175.
- 5. Ковалев С.Г., Маслов А.В., Ковалев С.С., Высоцкий С.И. // ДАН. 2019. Т. 488. № 1. С. 595-598.
- 6. Кравченко Т.А., Ненашева С.Н. // Новые данные о минералах. М., 2015. Вып. 50. С. 84-88.
- 7. *Пучков В.Н., Ковалев С.Г.* Континентальный рифтогенез и сопутствующие процессы. Мат-лы II Всероссийского Симпозиума. Т. 2. Иркутск, 2013. С. 34–39.
- 8. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 7. С. 838-849.
- 9. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Наумов Е.А. // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1577-1588.
- 10. Barberi F., Ferrara G., Santacroce R.A. // J. Petrol. 1975. № 1. P. 65–78.
- 11. *Fleet M.E., Pan Y. //* Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. T. 58. P. 3369–3377.
- 12. *Kullerud G.* // Carnegie Institute of Washington Year Book. 1962. V. 62. P. 175–189.
- Loucks R.R. // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 125. P. 140–150.
- Naldrett A.J., Craig J.R., Kullerud G. // Economic Geology. 1967. V. 62. P. 826–847.

NEW DATA ON MINERALS OF THE SYSTEM Fe-Ni-Co-Cu-S IN DIFFERENTIATED INTRUSIONS OF THE SOUTHERN URALS

S. G. Kovalev^{a,#}, Corresponding Member of the RAS V. N. Puchkov^{b,##}, S. S. Kovalev^a, and S. I. Vysotsky^b

^a Institute of Geology, Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

^b Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: kovalev@ufaras.ru

##E-mail: puchkv@ufaras.ru

New data on the minerals of the Fe–Ni–Co–Cu–S system in the differentiated intrusions of the Southern Urals are presented. Based on a detailed study of the parageneses and associations of sulfide minerals, it is shown that in the process of melt differentiation, nickel is a part of two early phases (olivine and pentlandite), which leads to its "deficiency" and the appearance of cobalt (Co-containing) minerals in late differentiates of the sulfide melt associated with gabbroids. The liquation precipitates found in the rocks of the complex, composed of unidentified phases, as well as the described paragenetic intergrowths/decomposition structures, indicate that the sulfide melt had a multicomponent (Fe, Ni, Co, Cu, Zn) composition, crystallization of which in the local volume led to the formation of "intermediate" phases. It is shown that the onset of sulfide formation in the rocks of the Misaelga complex was realized in the site of magma generation.

Keywords: South Urals, stratified bodies, sulphide mineralization, ligation, melt differentiation, pentlandite, zigenite