

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КОВДОРСКОГО ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

© 2021 г. Н. В. Сорохтина^{а, *}, В. А. Зайцев^{а, **}, С. В. Петров^{б, ***}, Н. Н. Кононкова^{а, ****}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия

^бИнститут Наук о Земле СПбГУ, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: nat_sor@rambler.ru

**e-mail: va_zaitsev@inbox.ru

***e-mail: petrov64@gmail.com

****e-mail: nnzond@geokhi.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Изучена минералогия обогащенных сульфидами фоскоритов и карбонатитов Ковдорского массива. Исследованы два парагенезиса: борнит-халькопиритовый с PGE-Ag минерализацией и пирротин-халькопиритовый с Ag минерализацией. Концентрирование благородных металлов связано с эволюцией щелочно-ультраосновного расплава и отделением на карбонатитовой стадии формирования массива первичного сульфидного расплава, обогащенного элементами группы платины (PGE), Au и Ag. Согласно наблюдаемым взаимоотношениям, в борнит-халькопиритовой ассоциации последовательно кристаллизуются минералы PGE, Au и Ag магматического и гидротермального генезиса. При температуре, близкой к 480°C, формируются минералы Os, Ir, Pt и Pd (эрликманит, рустенбургит, изоферроплатина, мертиит-II и др.), при уменьшении температуры и повышении в расплаве активности Cu и Fe образуются платиноиды, содержащие Sb, Pb, As, Bi и Te (сперрилит, татьянаит, мончеит, штумпфлит и др.). С понижением температуры до 300°C и уменьшением активности серы в этой ассоциации кристаллизуются золото- и серебросодержащие минералы (электрум, самородные серебро, штрмейерит, ленаит и др.). Пирротин-халькопиритовая ассоциация с серебросодержащими минералами тесно связана с обогащенными магнетитом породами карбонатитовой серии средней и поздней магматическими стадиями формирования, которая образовалась при температуре не выше 300°C. В процессе перекристаллизации Cu–Fe–Ni сульфидов при температуре близкой к 150°C образуется серебряная минерализация.

Ключевые слова: фоскорит, карбонатит, Ковдорский массив, Кольский полуостров, сульфид, благородные металлы

DOI: 10.31857/S0016752521050083

ВВЕДЕНИЕ

Изучению петрологии, геохимии, минералогии и металлогении месторождений PGE в современной литературе посвящено немало работ, в том числе монографических (The geology..., 2002; Налдретт, 2003; Naldrett, 2004; Додин и др., 2000; Лазаренков и др., 2002). Традиционными и наиболее экономически востребованными являются месторождения, связанные с интрузивными комплексами основного и ультраосновного составов, например, крупнейшие платинометалльные и платиноидно-хромитовые руды расслоенных ультраосновных комплексов Бушвельд (ЮАР) и Веди-кая Дайки (Зимбабве), Cu–Ni сульфидные месторождения с PGE минерализацией базитовых

интрузий Норильской группы, базит-гипербазитового расслоенного Мончегорского плутона (Россия). Кроме того, месторождения платиноидов описаны в расслоенных габброидных комплексах Скергаард (Гренландия), Федоро-Панские тундры (Россия), Садбери (Канада), гипербазитовых массивах Стиллуотер (США), Бураковский (Россия), щелочно-ультраосновных массивах Кондер, Инагли и др. Все эти месторождения характеризуются большими вариациями сульфидной составляющей – от полного ее отсутствия до обогащенных, главным образом сульфидами Cu и Ni (Налдретт, 2003). Щелочно-ультраосновные породы с карбонатитами, хотя и рассматриваются как перспективные, в связи с выявлением в них благороднометалльной минерализации (Verwoerd,

1986; Рудашевский и др., 1995; Иваников и др., 1996; Додин и др., 2000; Гавриленко и др., 2002а; 2002б), однако не являются традиционным их источником. На современном уровне петрология, геохимия, минералогия и генезис пород карбонатитовой серии с которыми связана благороднометаллическая минерализация наиболее изучены в щелочно-ультраосновном массиве Палабора, ЮАР (Verwoerd, 1986; Eriksson, 1989; Булах и др., 1998; Соловова и др., 1998; Рудашевский и др., 2001; Dawson, Hinton, 2003; Wu et al., 2011; Шарыгин и др., 2011; Giebel et al., 2017, 2019).

С интрузивными карбонатитовыми массивами Кольского полуострова связано большое число комплексных месторождений (Афанасьев, 2011). Крупнейшее из них – Ковдорское. Оно разрабатывается на апатитовое, магнетитовое и бадделитовое сырье. Различные типы руд распространены в фоскоритах и карбонатитах, которые внедрялись в несколько этапов и характеризуются уникальным набором породообразующих и акцессорных минералов. В Ковдорском массиве, как и близком к нему по генезису массиве Палабора (ЮАР), установлена благороднометаллическая минерализация в составе сульфидных ассоциаций пород карбонатитовой серии (Рудашевский и др., 1995; Rudashevsky et al., 2004; Petrov et al., 2018; Ivanyuk et al., 2018).

В Ковдорском массиве можно выделить три этапа исследования благороднометаллической минерализации. Первый связан с появлением в 1995–1997 годах данных о минералах элементов платиновой группы (ниже – PGE), Au и Ag и определением содержаний этих элементов в сульфидном концентрате, выделяемом при промышленной переработке апатит-магнетитовых руд, представленных главным образом породами карбонатитовой серии (Рудашевский и др., 1995; Иваников и др., 1996; Путинцева и др., 1997). В 2000-е годы были получены первые геохимические данные по содержанию благородных металлов в горных породах щелочно-ультраосновных интрузий Кольского полуострова, в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива были оценены средние содержания Au ~ 5 ppb, Ag ~ 16 ppm, PGE ~ 2 ppb как весьма высокие для такого типа пород (Путинцева и др., 1999; Гавриленко и др., 2002а, 2002б). Систематическое изучение минералогии благородных металлов в сульфидных парагенезисах Ковдора проводилось с 2004 года. Суммируя наши и литературные данные по числу фаз благородных металлов, их взаимоотношениям (Рудашевский и др., 1995; Иванюк и др., 2002; Rudashevsky et al., 2004; Коноплева и др., 2010; Шпаченко и др., 2010; Petrov et al., 2018; Ivanyuk et al., 2018; Sorokhtina et al., 2020), можно сказать, что в настоящее время в Ковдоре достоверно установлено более 30 минералов PGE, Au и Ag (табл. 1), которые в основном выявлены при исследовании суль-

фидных концентратов, полученных при переработке руд на Ковдорском ГОКе. Поскольку сульфидные концентраты выделяются из смеси разных пород, обрабатываемых в Ковдорском месторождении на магнетит, апатит и/или бадделит, точное соответствие благороднометаллических парагенезисов конкретным вмещающим породам – фоскориты, карбонатиты, пироксениты, ийолиты и др., не определялось. В нескольких публикациях при изучении конкретных парагенезисов отмечались единичные находки минералов серебра, золота и платины в ассоциации с сульфидными минералами (Шпаченко и др., 2010; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018).

В пирротине из измененного (нефелинизированного и карбонатизированного) пироксенита обнаружен петцит, ассоциирующий с мончеитом и гесситом (Коноплева и др., 2010). Самородное золото и электрум были описаны в сульфидных продуктах комплексных руд из фоскоритов с бадделитом (Рудашевский и др., 1995), микронные выделения электрума были выявлены повторно в немагнитной фракции борнит-халькопиритовой ассоциации (Petrov et al., 2018). В фоскоритах в виде микронного включения в пирротине были описаны самородное серебро в ассоциации с кобальтпентландитом, а в халькопирите – включения аргентопентландита и акантита (Иванюк и др., 2002). Аргентопентландит установлен во включениях в халькопирите из пирротиновых ассоциаций ийолитов и фоскоритов (Шпаченко и др., 2010). В нефелинизированном и карбонатизированном пироксените с рассеянной сульфидной минерализацией установлены микронные сростания мончеита, гессита, петцита с пирротинном и сфалеритом, а также включения аргентопентландита в пирротине (Коноплева и др., 2010). В фоскоритах в ассоциации с халькопиритом описаны самородное серебро, акантит и вольтинскит (Ivanyuk et al., 2018).

Сульфидная минерализация в породах и рудах Ковдорского массива ранее изучалась, прежде всего, в связи с ее негативным влиянием на качество руд, данные по ней публиковались в отчетах (Путинцева и др., 1997). Несколько публикаций было посвящено редким для карбонатитов и щелочных пород сульфидам, таким, как джерфишерит, макинавит и др. (Субботина и др., 1980; Балабонин и др., 1980; Шпаченко и др., 2010). В недавно опубликованной статье, посвященной сульфидной минерализации Ковдорского массива, детально изучены наиболее распространенные минералы группы пирротина, описано видовое разнообразие, ассоциирующих с ними сульфидов в зависимости от вмещающих пород (Ivanyuk et al., 2018).

Задача настоящего исследования состояла в типизации сульфидных ассоциаций пород карбонатитовой серии Ковдорского массива с благороднометаллической минерализацией, изучении ви-

Таблица 1. Минералы благородных металлов Ковдорского массива в последовательности их кристаллизации по нашим и литературным данным

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Эрликманит*	(Os,Ir)S ₂	Плюмбопалладинит ¹	Pd ₃ (Pb,Bi) ₂
Куперит ^{1, 2}	(Pt,Ni)S	Звягинцевит ¹	(Pt,Pd) ₃ (Pb,Bi)
Брэггит ¹	(Pt,Ni,Pd)S	Меренскиит*	Pd(Te,Bi) ₂
Самородная платина ^{1, 2}	Pt	Мончеит ^{1, 2, 4}	(Pt,Pd)(Te,Bi) _{2-x}
Изоферроплатина ^{1, 2}	Pt ₃ Fe	Котульскиит*	Pd(Te,Bi) ₂
Рустенбургит ^{1, 2}	(Pt,Pd) ₃ Sn	Самородное золото ^{1, 2}	Au
Атоцит ^{1, 2}	(Pd,Pt) ₃ Sn	Электрум ^{1, 2}	(Au,Ag)
Татьянаит*	(Pt,Pd,Cu) ₉ Cu ₃ Sn ₄	Аргентопентландит ^{1, 3, 4}	Ag(Fe,Ni) ₈ S ₈
Паоловит ²	Pd ₂ Sn	Штроейерит*	CuAgS
Изомертия ¹	(Pd,Pt) ₁₁ Sb ₂ As ₂	Самородное серебро ^{1, 4}	Ag
Мертиит-I ¹	(Pd) _{5+x} (Sb,As) _{2-x}	Акантит ⁴	Ag ₂ S
Мертиит-II ^{1, 2}	Pd ₈ Sb _{2.5} As _{0.5}	Штернбергит (Аргентопирит)*	AgFe ₂ S ₃
Штумпфлит ²	Pt(Sb,Sn)	Ленаит*	(Ag,Cu)FeS ₂
Сперрилит ^{1, 2}	PtAs ₂	Петцит ⁴	Ag ₃ AuTe ₂
Инсивазит ²	PtBi ₂	Гессит ^{1, 2, 4}	Ag ₂ Te
Соболевскиит ¹	PdBi	Штютцит*	Ag _{5-x} Te ₃
Арсенопалладинит ¹	(Pd,Pt) ₈ (As,Te,Pb,Sb,Sn) ₃	Волынскиит ⁴	AgBiTe ₂

Примечания. Полужирным шрифтом отмечены минералы, изученные нами. * Минералы, обнаруженные нами впервые. Надстрочные цифры приведены для минералов, описанных в литературе: 1 – Рудашевский и др., 1995; 2 – Путинцева и др., 1999 и Rudashevsky et al., 2004; 3 – Шпаченко и др., 2010; 4 – Иванюк и др., 2002; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018.

дового разнообразия фаз благородных металлов, а также состава главных сульфидов из этих ассоциаций с целью определения физико-химических условий образования парагенезисов. Наши исследования позволили выделить два основных парагенезиса – борнит-халькопиритовый с PGE и Ag и пирротин-халькопиритовый с Ag кристаллизациями, изучение фазовых диаграмм кристаллизации главных сульфидов из них – борнита, халькопирита, пирротина, минералов группы пентландита позволило впервые провести оценку температур формирования выделенных парагенезисов и геохимически обосновать временной разрыв в формировании минералов PGE и Ag.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАССИВА

Ковдорский массив щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов располагается в Юго-Западной части Кольского полуострова, в бассейне р. Ковдоры. Он принадлежит к Кольской щелочной провинции палеозойского возраста. Ковдор – одна из наиболее крупных (40 км²) в этой провинции многофазных интрузий центрального типа с прямой зональностью и последовательной сменной магматических пород от центра к периферии

(Афанасьев, 2011). Наиболее ранние породы – оливиниты, в том числе рудные оливиниты, содержащие более 10% магнетита, окружены прерывистым кольцом пироксенитов, далее – мелилитсодержащими породами (турьяиты, меллититолиты, в том числе монтичеллитовые) и породами фойдолитового ряда (ийолиты, мельтейгит-уртиты, якупирангиты), прорванными жильными нефелиновыми сиенитами. Схематическая геологическая карта массива приведена на рис. 1. Завершался процесс формированием пород фоскорит-карбонатитовой серии, к которым можно отнести: апатит-флогопит-форстерит-магнетитовые породы и глиммериты; форстерит-apatит кальцитовые фоскориты и соответствующие им кальцитовые карбонатиты с форстеритом, брекчии; кальцит-apatит-магнетитовые фоскориты и кальцитовые карбонатиты с тетраферрифлогопитом; магнетит-форстерит-доломитовые фоскориты и кальцитовые карбонатиты; магнетит-амфиболовые доломитовые карбонатиты. Карбонатные гидротермальные жилы и апатит-франколитовые породы являются самыми поздними образованиями массива (рис. 1). Все породы карбонатитовой серии при внедрении претерпели автометасоматические (*in situ*) преобразования, сформировались породы скрещенных минеральных ассоциаций – форстерит-диопсид-

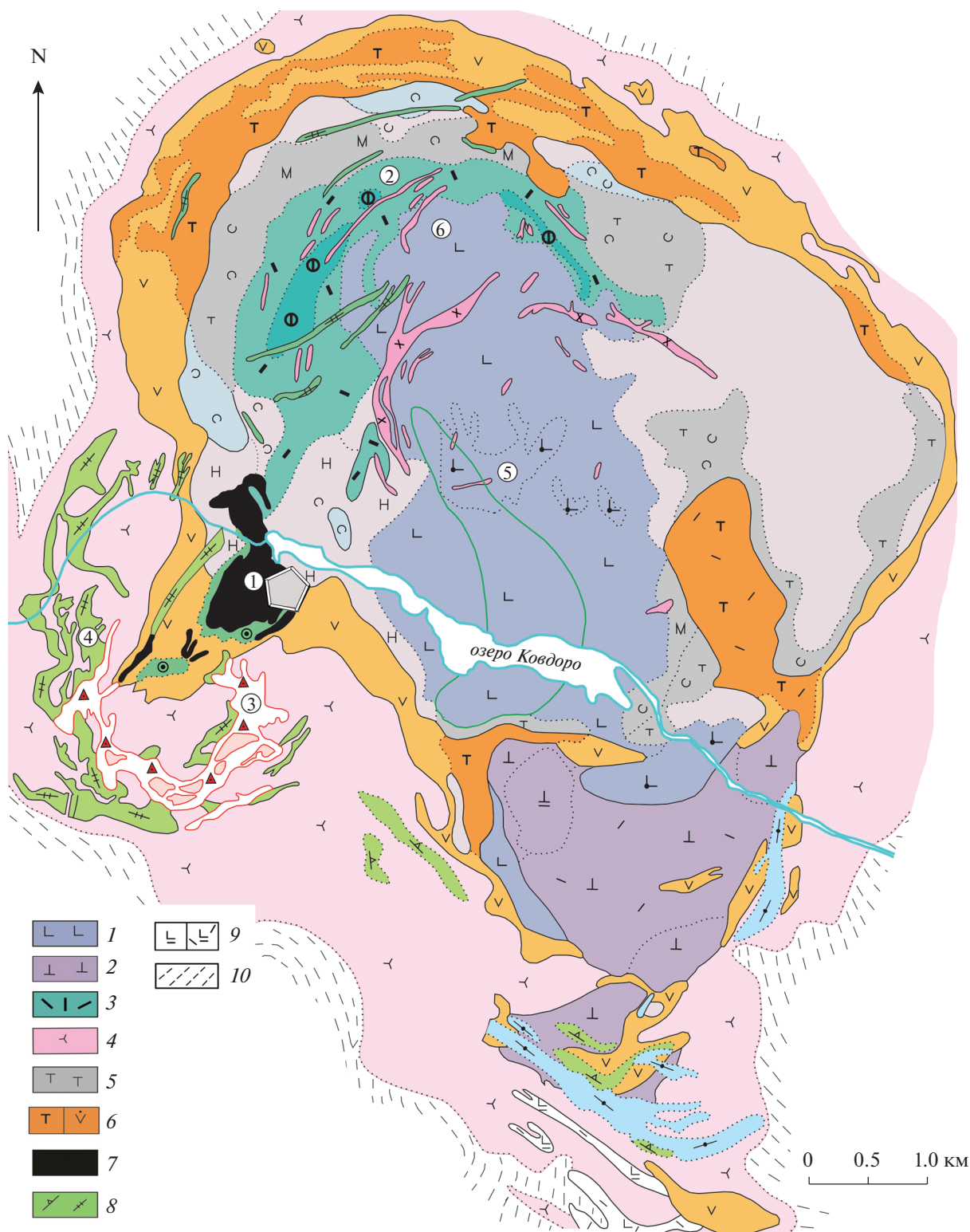


Рис. 1. Геологическая карта Ковдорского массива (Афанасьев, 2011) с выделенными цифрами в кружках месторождениями: 1 – апатит-магнетитовое, 2 – вермикулит-флогопитовое, 3 – апатит-штаффелитовое, 4 – карбонатитовое, 5 и 6 – оливинитовое. Условные обозначения: 1 – оливиниты, 2 – пироксениты и нефелинизированные пироксениты (штрихованные круги), 3 – флогопит-диопсидовые породы, 4 – фениты, 5 – мелилититы, 6 – фойдолиты (ийолиты, турьайты), 7 – руды Аномальной зоны, включая породы карбонатитовой серии ранних стадий формирования, 8 – карбонатиты поздних стадий формирования, 9 – метаоливиниты, 10 – вмещающие архейские гнейсы. Место взятия образцов для исследования показано серым многоугольником.

флогопитовые, нефелин-пироксеновые, монтичеллитовые карбонатиты и фоскориты, апомелилитовые “скарноиды” и др. Во всех типах пород карбонатитовой серии прослеживается наложенная доломитизация (Афанасьев, 2011; Иванюк и др., 2002).

ОПИСАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ АССОЦИАЦИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами для исследования были отобраны образцы обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии с глубоких горизонтов (–500...–700 м) карьера рудника Железный (Железородное месторождение), который вскрывает штокообразное карбонатит-фоскоритовое тело, расположенное в юго-западной части массива (рис. 1). Сульфидная минерализация прослежена от средних горизонтов карьера, т.е. от глубины –200...–300 м до его дна – около –750...–800 м, отмечается рост количества сульфидов в породах с глубиной. Кроме того, был привлечен каменный материал, представляющий собой пробу апатит-магнетитовых руд со средних горизонтов карьера (–300 м), выработанных в 1990-е гг. Именно с этого уровня из пород карбонатитовой серии и руд, отработываемых на апатит, бадделеит и магнетит получались и изучались сульфидные концентраты, в которых были обнаружены благороднометалльные фазы (Рудашевский, 1995; Иваников и др., 1996; Rudashevsky et al., 2004; Путинцева и др., 1997).

Сульфиды для пород карбонатитовой серии Ковдора не являются породообразующими минералами, в отличие, например, от месторождения Палабора (ЮАР), где их среднее содержание в рудах составляет около 20% (Афанасьев, 2011). В Ковдоре это характерные акцессории всех типов пород, а обогащенные сульфидами карбонатизированные фоскориты и карбонатиты средних и поздних стадий формирования могут содержать их в количестве от 1–5 до 10–15 об. % (Субботина и др., 1981; Шпаченко, 2012). Нами в ходе полевых работ на нижних горизонтах карьера Железородного месторождения обнаружены жильные тела кальцит-доломитовых карбонатитов, обогащенных сульфидами: суммарное содержание в них пирротина, халькопирита и пирита может достигать 40 об. %. Поскольку каменный материал отбирался главным образом из глыб вывалов, образующихся после вскрышных работ, то говорить о массовом развитии таких обогащенных сульфидов пород трудно, более вероятно, что это локальные образования.

Все изученные образцы содержат более 10 об. % сульфидной составляющей и представлены в основном карбонатитами средних стадий формирования – кальцит-доломит-магнетитовыми разновидностями с флогопитом, реже с амфиболом, обладающими средне- или крупнозернистой

структурой (обр. 18-11, -15, -23, -39, -41). Образцы 18-12 и 18-14 представлены апатит-магнетитовыми фоскоритами с содержанием магнетита до 40 об. %. В карбонатитах сульфиды равномерно рассеяны по породе, либо образуют гнездовые стяжения. В фоскоритах они тесно сростаются с магнетитом, заполняя интерстиции между его кристаллами; при уменьшении апатитовой составляющей до 5 об. % такие породы можно считать магнетит-сульфидными рудами. Наиболее распространенными сульфидами в образцах с глубоких горизонтов являются пирротин, халькопирит и пирит. Во всех ассоциациях с сульфидами постоянно присутствуют кальцит и/или доломит, варьирующие по количеству – 1–5 об. % в фоскоритах и >50 об. % в карбонатитах.

Проба со средних горизонтов карьера (обр. 13) была отобрана из его старых отвалов. Она исходно была обогащена сульфидами с сине-зеленой побегалостью, что позволило, по макроскопическому определению, охарактеризовать эту ассоциацию как ковеллин-борнитовую. При микроскопическом изучении этой ассоциации было определено, что наиболее распространенными сульфидами, содержащими медь, являются борнит, халькопирит и халькозин.

Из образцов пород изготавливались аншлифы или полированные шлифы без покровного стекла. Общая проба фоскорит-карбонатитовых пород (обр. 13) была раздроблена, прошла гравитационную сепарацию и была разделена на магнитную, парамагнитную (слабомагнитную) и немагнитную части – обр. 13М, 13ПМ, 13НМ, соответственно. Для каждой фракции изготавливались препараты из запрессованных в эпоксидную смолу зерен минералов смешанной фоскорит-карбонатитовой ассоциации. Сульфиды попали во все образцы. Обр. 13М составляют главным образом магнетит и его сростки с борнитом и халькопиритом, в обр. 13ПМ, основная масса сульфидов представлена борнитом и халькопиритом, в обр. 13НМ в существенных количествах обнаруживаются пирит, халькозин, халькопирит, реже встречаются борнит и арсенопирит. В обр. 13ПМ и 13НМ обнаружены минералы благородных металлов, а также породообразующие, второстепенные и акцессорные минералы пород карбонатитовой серии (минералы гр. апатита, карбонаты, силикаты, редкометалльные оксиды и др.).

Методическая часть работы, включала помимо отбора образцов, дробления проб, изготовления шлифов и сепарации, исследование пород и минералов под биноклем и оптическим микроскопом, изучение химического состава минералов и термодинамический расчет.

Химический состав сульфидов, минералов элементов платиновой группы и серебра изучен методом рентгеноспектрального микроанализа в

Таблица 2. Условия определения элементного состава электронно-зондовым методом

Элемент	Излучение, аналитическая линия	Кристалл	Время измерения, с		Стандарт	Нижняя граница определяемых содержаний элементов, мас. %
			пик	фон		
S	<i>Kα</i>	PET	10	5	CuFeS ₂	0.02
As	<i>Kα</i>	LIF	20	10	GaAs	0.06
Cd	<i>Lα</i>	PET	»	»	CdS	0.05
Ag	<i>Lα</i>	PET	»	»	Ag	0.09
Fe	<i>Kα</i>	LLIF	»	»	CuFeS ₂	0.03
Cu	<i>Kα</i>	LIF	»	»	CuFeS ₂	0.04
Hg	<i>Lα</i>	LLIF	»	»	HgTe	»
Zn	<i>Kα</i>	LLIF	»	»	ZnS	»
Mn	<i>Kα</i>	LIF	»	»	родонит	0.02
Pb	<i>Mα</i>	PET	»	»	PbS	0.03
Ni	<i>Kα</i>	LIF	»	»	Ni	»
Co	<i>Kα</i>	LIF	»	»	Co	»
Bi	<i>Mβ</i>	PET	»	»	Bi ₂ S ₃	0.04

ГЕОХИ РАН приборе Cameca SX-100 (Франция), оснащенный четырьмя волновыми спектрометрами; измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 kV и токе зонда на цилиндре Фарадея 50 nA. Условия определения элементного состава для сульфидов, по которым проводилась оценка температур формирования парагенезисов с минералами благородных металлов, приведены в табл. 2.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Изученные минеральные ассоциации можно разделить по набору главных сульфидов на борнит-халькопиритовую с пиритом, но без пирротина (из пробы со средних горизонтов карбонатит-фоскоритового штока) и пирротин-халькопиритовую, с пиритом, но без борнита (образцы с глубоких горизонтов карьера).

Борнит-халькопиритовая ассоциация

В этой ассоциации преобладают находящиеся в равных долях борнит и халькопирит, а халькозин и пирит содержится в небольшом количестве. Взаимоотношения сульфидов сложные, наблюдаются как минимум две генерации борнита – крупные зерна неправильной формы, и борнит нарастающий на халькопирит в виде каймы из сросшихся мелких зерен. Зерна борнита могут быть гомогенными, иметь участки со структурами распада и содержать включения других минералов (рис. 2). Структуры распада твердого раствора представляют собой ориентированные вроски или ламелли минеральной фазы, по оп-

тическим свойствам близкой к халькопириту, иногда они могут занимать все пространство зерна борнита. Эти включения первоначально представляли собой iss (intermediate solid solution) – промежуточный твердый раствор в системе Cu–Fe–S, область гомогенности которого при высоких температурах включает точки составов халькопирита, кубанита, талнахита, моихукита и хейкокита, в исследуемых образцах iss представлен халькопиритом.

Наиболее часто в борните встречаются включения хаулеита ($Cd_{0.84}Zn_{0.16}Fe_{0.01}Cu_{0.04}S$) (рис. 2а), которые образуют вытянутые выделения размером от 30 до 50 мкм, минерал изотропен, отмечается постоянная примесь цинка – от 3 до 9 мас. %, реже наблюдаются микронные включения галенита, виттихенита и др.

В краевых частях зерен борнита и в прожилках по нему развиты халькозин, кобальтпентландит и минерал близкий по составу к шадлуниту (21.37 мас. % S, 27.04 мас. % Pb, 8.96 мас. % Fe, 41.77 мас. % Cu). По отношению к минералам PGE борнит кристаллизуется одновременно или несколько позже. Морфология зерен рустенбургита в сростках с борнитом близка к идиоморфной, между зернами минералов прослеживаются четкие контакты, что предполагает их близко-одновременное формирование. При вторичных процессах (гидротермальное изменение) в зонах контакта рустенбургита и борнита происходит растворение. По рустенбургиту в виде каймы может развиваться татьянаит, который также частично проникает и в ослабленные участки зерен борнита (рис. 2б). Среди минералов PGE в обр. 13ПМ обнаружены – эрликманит ($Os_{0.82}Ir_{0.16}S_{2.02}$), изоферроплатина ($Pt_{2.8}Cu_{0.1}Fe_{0.1}S_3$), рустенбургит

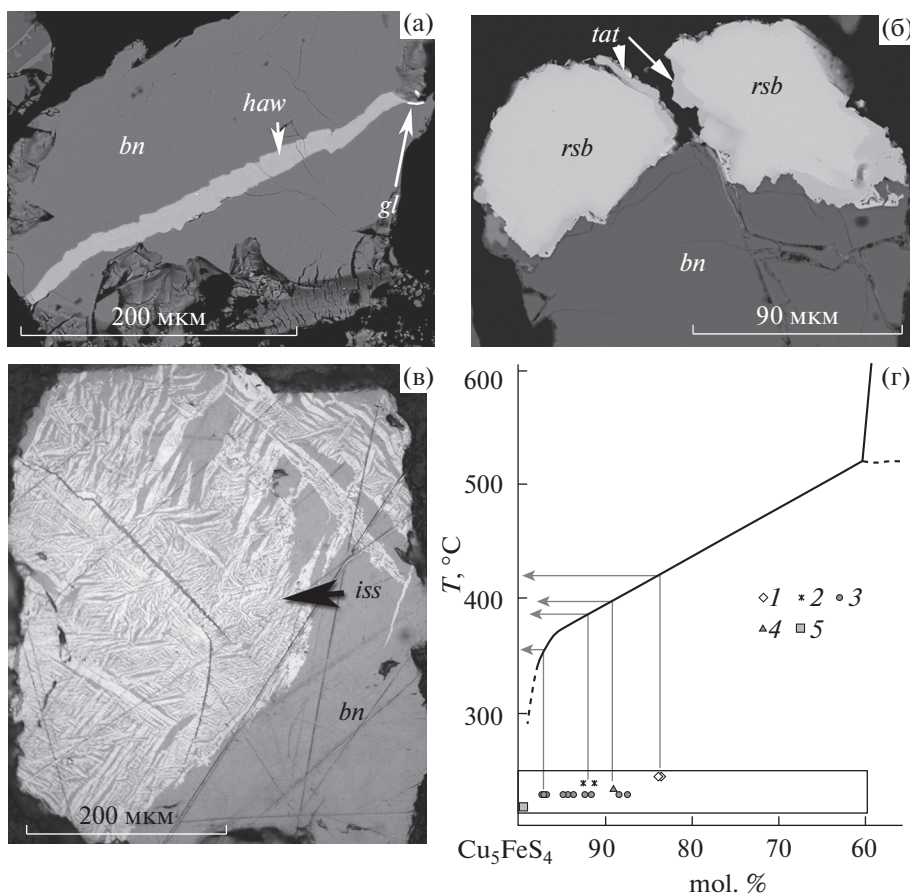


Рис. 2. Благороднометалльный парагенезис из борнит-халькопиритовой ассоциации: (а, б) – изображение в отраженных электронах под растровым электронным микроскопом взаимоотношений борнита с ассоциирующими сульфидами и платиновыми фазами (*haw* – хаулеит, *gl* – галенит, *rsb* – рустенбургит, *tat* – татьянаит, *bn* – борнит); (в) – изображение в отраженном свете структур распада промежуточного твердого раствора (*iss*) в борните; (г) – фрагмент фазовой диаграммы борнит – *iss*, символами показан состав борнита из различных ассоциаций: 1 – сингенические сростания с халькопиритом; 2 – со структурами распада *iss*; 3 – однородные зерна; 4 – сростания с рустенбургитом; 5 – кайма вокруг халькопирита.

($Pt_{2.82}Pd_{0.12}Fe_{0.03}Cu_{0.07}Ag_{0.03}Pb_{0.02})_{3.09}Sn_{0.91}$, татьянаит ($Pt_{5.27}Pd_{2.59}Fe_{0.04}Ag_{0.96})_{8.86}Cu_{3.84}Sn_3$, в обр. 13НМ – штумпфлит $Pt(Sb_{0.88}Sn_{0.12})$, мергит-II $Pd_8Sb_{2.9}As_{0.1}$, сперрилит ($Pt_{0.95}Pd_{0.01}Sb_{0.01}Sn_{0.02})_{0.99}(As_{1.92}S_{0.08})$, котульскит $Pd_{1.01}(Te_{1.48}Bi_{0.51})_{1.99}$ и некоторые др. фазы (табл. 1). Здесь и далее катионный состав минералов благородных металлов представлен в атомах на формулу, значения рассчитывались по реальным составам, полученным на микрозонде. Детальному исследованию минералов благородных металлов, в том числе изучению эволюции состава, будет посвящена отдельная публикация. Состав некоторых из выявленных фаз благородных металлов был опубликован ранее (Рудашевский и др., 1995; Путинцева и др., 1999; Rudashevsky et al., 2004; Шпаченко и др., 2010; Иванюк и др., 2002; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018). Нами исследована рустенбургит-атокит-татьянаитовая ассоциация (Sorokhtina et al., 2019; 2020). Изучение эволюции состава этих минералов показало

увеличение содержания платины относительно палладия в кристаллизационной системе, в которой последовательно формируются атоцит, рустенбургит и татьянаит. Во включениях в доломите нами обнаружено крупное до 100 мкм зерно изоферроплатины, замещенное татьянаитом, что показывает, что изоферроплатина может кристаллизоваться близко-одновременно с рустенбургитом (Sorokhtina et al., 2020). В немагнитной фракции обнаружено довольно много кристаллов сперрилита размером от 10 до 200 мкм. Ранее в сперрилите были найдены включения эрликманита (Petrov et al., 2018). Самыми поздними в борнит-халькопиритовой ассоциации образуются минералы платины, содержащие Bi, As, Sb, Te и другие халькогениды (табл. 1).

Халькопирит образует с борнитом сростания, может замещаться халькозином и кобальтпентландитом. Помимо ранних благороднометалльных фаз в изученной ассоциации с борнитом установ-

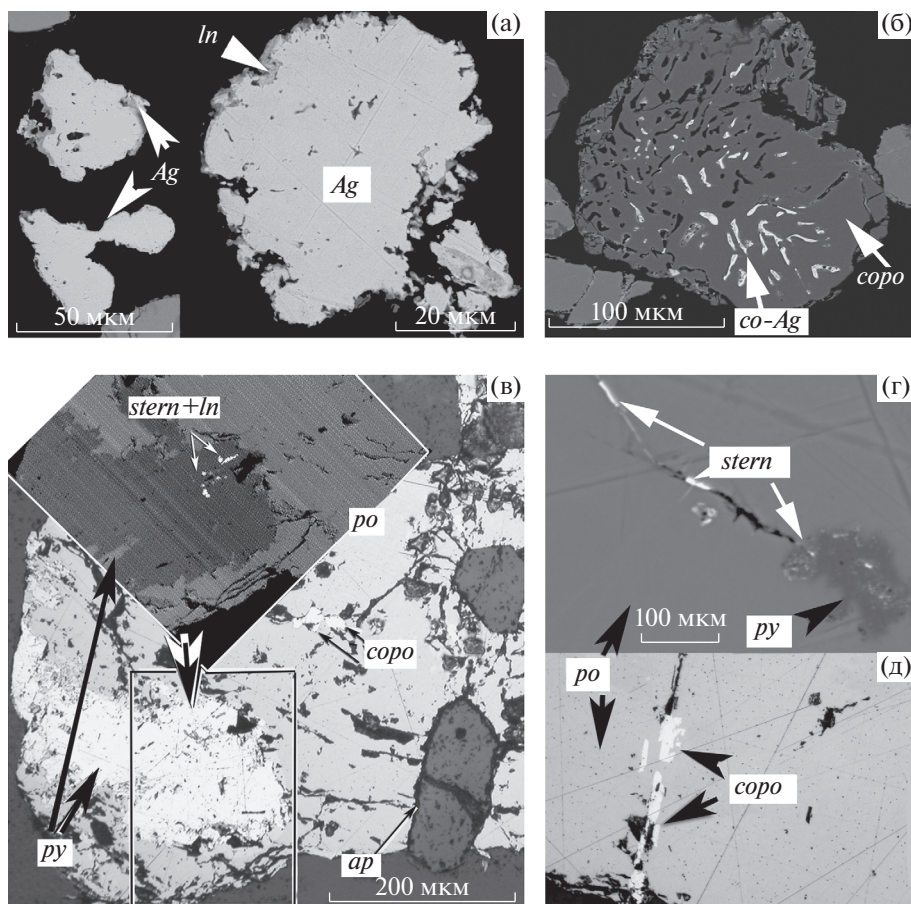


Рис. 3. Парагенезис серебряных минералов из: (а, б) – борнит-халькопиритовой ассоциации и (в – г) – пирротин-халькопиритовой (*Ag* – самородное серебро, *ln* – ленаит, *soro* – кобальтпентландит, *co-Ag* – сульфид кобальта и серебра, *stern* – штернбергит (аргентопирит), *po* – пирротин, *py* – пирит, *ap* – апатит). (а, б, г и врезка на в) – изображение в отраженных электронах под растровым электронным микроскопом; (в, д) – изображение в отраженном свете.

лены минералы серебра и золота, которые в существенных количествах обнаруживаются в парамагнитной и немагнитной фракциях. Нами выявлены – электрум ($\text{Au}_{0.58}\text{Ag}_{0.42}$), самородное серебро и обрастающий его ленаит ($\text{Ag}_{0.77}\text{Cu}_{0.26}$) $_{1.03}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_2$ (рис. 3а), штрмейерит ($\text{Cu}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}\text{Ag}_{1.2}(\text{S}_{0.72}\text{As}_{0.01})_{0.73}$, акантит ($\text{Ag}_{1.94}\text{Cd}_{0.02}\text{As}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}\text{Cu}_{0.04}$) $_{2.02}\text{S}_{0.98}$, штюццит $\text{Ag}_{4.91}\text{Te}_3$. Эти минералы в процессе сепарации легко отделяются от нерудных минералов и в виде отдельных зерен или комковатых выделений встречаются в парамагнитной и немагнитной фракциях. В некоторых случаях содержащие серебро фазы необычного состава обнаруживаются во включениях в кобальтпентландите, в их составе установлено до 20 мас. % S, 30 мас. % Ag, 17 мас. % Cu и 12 мас. % Fe (рис. 3б).

Пирротин-халькопиритовая ассоциация

Пирротин является одним из самых распространенных сульфидов в породах карбонатитовой серии средних и поздних стадий формирования.

В фоскоритах пирротин чаще всего развивается в интерстициях сростков магнетитовых зерен или образует зернистые прожилки на контакте обогащенных магнетитом фоскоритов с карбонатитами. В карбонатитах ранних стадий пирротин равномерно рассеян в породе или подчеркивает ее слабую полосчатость, срастаясь с темноцветными минералами – слюдой или амфиболом. В кальцитовых карбонатитах средних стадий он формирует крупные зерна неправильной пламевидной формы и их срастания, реже призматические кристаллы. Пирротин постоянно ассоциирует с халькопиритом, может замещаться пиритом или марказитом – наиболее поздними сульфидами ассоциации, не считая халькозина и серебросодержащих фаз. В ассоциации с пирротинном нами изучены халькопирит, пирит, а также включения в пирротине, представленные ламеллями пирротина другого состава или троилитом, звездчатыми обособлениями сфалерита, сростками кристаллов кобальтпентландита. В крайних зонах зерен пирротина и по трещинам в нем

Таблица 3. Представительные составы борнита из обр. 13ПМ обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
Cu	59.96	60.68	60.88	61.32	61.01	62.05	64.01	62.2	67.46	63.04
Ag	0.57	—	—	0.25	0.3	0.1	0.4	—	—	—
Pb	0.32	0.05	»	0.08	0.11	—	—	0.15	0.05	»
Hg	0.03	—	»	—	0.25	0.06	»	0.05	0.08	»
Fe	12.3	12.34	11.83	11.6	11.85	11.21	11.42	11.65	7.9	11.13
Ni	0.01	0.03	—	—	0.01	—	0.03	0.01	0.02	—
Co	—	0.01	0.03	0.03	—	»	0.01	0.04	0.06	»
Zn	»	—	0.18	0.03	0.03	0.05	0.19	0.04	0.07	»
Cd	0.09	»	0.07	0.15	0.09	—	—	0.07	0.14	»
S	26.25	25.76	24.7	24.53	24.38	26.15	25.32	25.89	24.06	26.26
Вс	0.1	0.12	0.21	—	0.05	0.16	0.07	—	—	—
Сумма	99.63	98.99	97.94	97.99	98.08	99.78	101.45	100.1	99.84	100.43
Формульные коэффициенты, рассчитанные на S = 4										
Cu	4.61	4.75	4.97	5.05	5.05	4.79	5.10	4.85	5.66	4.85
Ag	0.03	—	—	0.01	0.01	—	0.02	—	—	—
Fe	1.08	1.10	1.10	1.09	1.12	0.98	1.04	1.03	0.75	0.97
S	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Примечания. Состав минерала приведен в зависимости от формы выделения: 1 — в сростании с хаулеитом и халькопиритом, 2 — в сростании с халькопиритом 3, 4, — центральный участок с включениями хаулеита и ламеллей iss, 5 — в сростании с рустенбургитом, 6–9 — отдельные зерна без включений, 10 — обрастание халькопирита. * — по литературным данным (Rudashvsky et al., 2004) — ниже предела обнаружения.

наблюдаются включения макинавита, в нескольких образцах установлены самородное серебро, штернбергит или его диморф аргентопирит (рентгеновская диагностика не проводилась) $Ag_{0.96}(Fe_{1.58}Cu_{0.01}Co_{0.01})_{1.59}S_{3.45}$ и фаза близкая по составу к ленаиту. Серебряные фазы располагаются в участках замещения пирротина пиритом или в интерстициях между халькопиритом и пирротинном (рис. 3в, 3г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате работ определен химический состав борнита, халькопирита, пирротина, пирита, пентландита и кобальтпентландита из двух контрастных сульфидных парагенезисов (табл. 3–6).

Состав борнита изучался из сростаний с халькопиритом в магнетит-апатитовых фоскоритах с редкометальной минерализацией и сопряженных с ними кальцитовых карбонатитах т. н. Аномальной зоны (Иванюк и др., 2002), и из сульфидного концентрата продуктов переработки апатит-магнетитовых руд, где минерал обрастает халькопирит (Rudashvsky et al., 2004).

Нами изучен борнит (табл. 3) из усредненной пробы кальцит-апатит-магнетитовой породы средних стадий формирования массива. Состав минерала варьирует в отношении главных метал-

лов: концентрация Cu в отдельных зернах достигает 67.5 мас. %, при этом доля железа уменьшается до 7.9 мас. %, обычно его содержание составляет 11.2–11.9 мас. %. Содержание примесных элементов невелико, сумма Ag, Pb и Hg не превышает 0.5 мас. %, содержания Ni и Co близки к пределам их обнаружения — 0.3 мас. %. Краевые участки зерен, контактирующие с халькопиритом или хаулеитом могут обогащаться до 0.6 мас. % Ag и 0.5 мас. % Zn и Cd (в сумме). Колебания состава минерала описываются эмпирической формулой, рассчитанной на 4 атома S: $Cu_{4.79-5.14}Ag_{0.00-0.02}Hg_{0.00-0.01}Fe_{0.98-1.11}Co_{0.00-0.01}Ni_{0.00-0.01}Zn_{0.00-0.01}S_4$.

Состав сосуществующего с борнитом халькопирита, а также состав халькопирита по iss из структур распада приведены в табл. 4. Как и в борните, отношение Cu/Fe в халькопирите варьирует достаточно широко, особенно в ламеллях распада. Постоянно в небольшом количестве (до 0.5 мас. %) присутствуют Co, Pb, Ag, Hg.

Методом пробирного анализа в навесках халькопирита и борнита из пород карбонатитовой серии определены следующие концентрации благородных металлов 2.5 и 6.2 ppm Pt, 1.3 и 17.4 ppm Pd, 13.5 и 22.0 ppm Au соответственно (Petrov et al., 2018), следовательно, по результатам электронно-зондового анализа нельзя предполагать значимые концентрации благородных металлов в этих фазах.

Таблица 4. Представительные составы халькопирита из обр. 13ПМ, обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Cu	35.46	34.27	33.99	33.19	34.53	36.50	34.93
Ag	0.09	0.12	0.00	0.25	0.02	0.17	—
Pb	0.18	0.07	0.20	0.12	0.10	0.11	0.11
Hg	—	—	0.18	—	0.51	0.00	0.08
Fe	29.64	29.80	29.21	33.50	30.76	29.91	30.03
Ni	0.09	0.09	—	0.09	—	—	0.02
Co	0.13	0.21	»	0.10	0.02	0.02	0.07
Zn	—	0.03	0.04	—	0.02	—	0.02
Cd	»	0.06	0.08	0.01	0.03	»	—
S	34.55	34.66	33.28	33.46	32.11	32.08	32.60
Bi	0.01	0.22	0.11	0.07	0.11	0.06	0.21
Сумма	100.15	99.53	97.09	100.79	98.21	98.85	98.07
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму всех атомов, равную 4							
Cu	1.02	1.00	1.01	0.93	0.99	1.03	1.01
Fe	0.97	0.99	0.99	1.06	1.00	0.96	0.99
S	1.97	2.00	1.96	1.85	1.82	1.80	1.87

Примечания. 1 — кайма халькопирита по борниту 2, 3 — халькопирит в сростании с борнитом, 4 — халькопирит с включениями кобальтпентландита, 5–7 — ламелли в борните. Формульные коэффициенты для микропримесей в таблице не показаны, так как их сумма не превышает 0.04 а. ф.

Проекция состава борнита, сростающегося с халькопиритом и iss, на диаграмму сольвуса борнит-iss (Sugaki, 1965) позволяет оценить температуру формирования данного парагенезиса как 380–420°C (рис. 2г). Наличие многочисленных ламелл в борните говорит о том, что первичный борнит был сформирован при более высокой температуре. Ассоциация халькопирита с борнитом указывает на высокую фугитивность серы, поскольку при понижении температуры происходит реакция Chp (халькопирит) + Bn (борнит) = iss (промежуточный твердый раствор). С другой стороны, очевидно, что фугитивность серы в богатых магнетитом фоскоритах и карбонатитах не должна превышать фугитивности серы в равновесии магнетит-пирит-гемаит. На рис. 4 показано, что линии, отвечающие равновесиям $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Chp} + \text{Bn} = \text{iss}$, пересекаются при температуре 480°C, именно это значение следует считать верхним пределом температуры формирования халькопирит-борнитовой ассоциации.

Состав пирротина и сосуществующих с ним халькопирита, пирита из пирротин-халькопиритового парагенезиса приведены в табл. 5. Во всех минералах отмечается постоянное, до первых десятых мас. %, присутствие примеси висмута, а также примеси кобальта — от первых десятых мас. % и ниже. По отношению металлы/сера наблюдаются две контрастные группы составов пирротина. Первая — пирротин со структурами распада пирротин-пирротин или пирротин-кобальтпентландит. Такой пирротин характеризуется высоким содержанием металлов — от 0.9 а. ф. (атомов

на формулу) и более. Вторая группа представлена пирротинном в сростании с халькопиритом; этот пирротин характеризуется высоким содержанием серы и низким — металлов (до 0.88 а. ф.), что отвечает составу пирротина “4С”. В пирротине из разных групп наблюдается близкое содержание примесей Cu, Ag, Ni и Co, однако, более высокие содержания Ag и Co (до 0.1 и 0.4 мас. % соответственно) чаще встречаются в пирротине первой группы, тогда как в пирротине второй группы содержания этих элементов обычно не превышают 0.03 и 0.15 мас. % соответственно.

Состав халькопирита отличается постоянным присутствием небольших количеств (первые десятые мас. %) Bi, Pb и Ag; максимальная концентрация Ag не превышает 0.3 мас. %. Встречаемое в анализах высокое содержание цинка (до 1 мас. %) связано с микровостками сфалерита. Состав пирита близок к стехиометрическому.

Температура кристаллизации пирротин-халькопиритовой ассоциации не превышает 335°C (Lusk, Gray, 2002), поскольку при более высокой температуре пирротин реагирует с халькопиритом с образованием пирит-кубанитовой ассоциации. Еще более низкая температура формирования — около 300°C (табл. 5) оценена по распределению кобальта между пирротинном и халькопиритом для изученных образцов с серебряной минерализацией (Безмен и др., 1978). Халькопирит может сосуществовать только с пирротинном, обогащенным серой, близким по составу к пирротину равновесному с пиритом (Yund, Kullerud, 1966). Равновесие халькопирит-пирротин, согласно экспериментальным

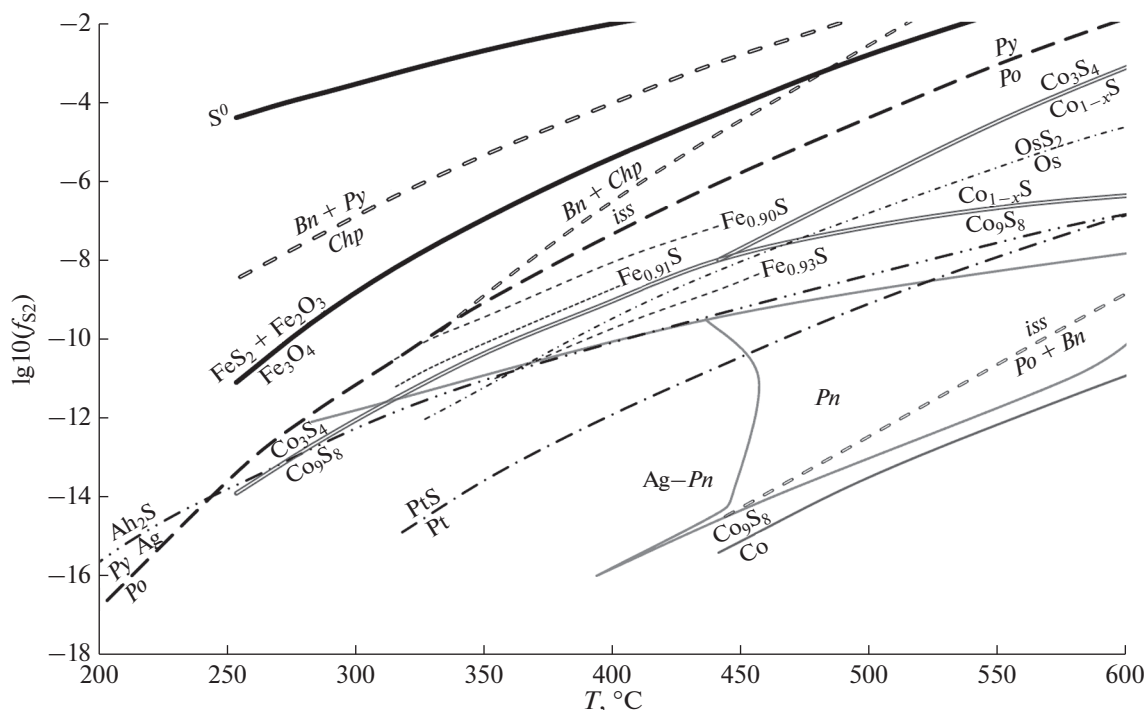


Рис. 4. Границы устойчивости минералов железа, меди, кобальта, серебра и платины в зависимости от температуры и фугитивности серы. Обобщение литературных данных (Lusk, Bray, 2002; Sack, Ebel, 2006; Fleet, 2006). Пунктирными линиями показана фугитивность серы в равновесии с пирротинном состава $Fe_{0.90}S$, $Fe_{0.91}S$ и $Fe_{0.93}S$. Принятые сокращения минералов: *Py* – пирит, *Po* – пирротин, *Pn* – пентландит, *Ag-Pn* – аргентопентландит, *Chp* – халькопирит, *Bn* – борнит, *iss* – промежуточный твердый раствор.

Таблица 5. Состав ассоциирующих пирротина и халькопирита (мас. %) и оценка температуры формирования сульфидного парагенезиса в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива

Компонент	18-11		18-12		18-14			18-39	
	<i>Po</i>	<i>Chp</i>	<i>Po</i>	<i>Chp</i>	<i>Po</i>	<i>Po</i>	<i>Chp</i>	<i>Po</i>	<i>Chp</i>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn	–	–	–	0.01	–	0.15	0.33	0.12	0.02
Fe	59.37	29.97	61.34	29.01	60.41	62.08	31.8	58.91	30.97
Co	0.19	–	0.1	–	0.08	0.11	0.03	0.13	0.05
Ni	0.02	»	0.05	0.01	0.02	0.04	0.02	0.05	–
Cu	0.13	33.69	–	33.73	0.1	0.1	33.47	0.1	36.03
Zn	–	0.03	»	0.95	0.17	0.06	0.56	0.22	–
Pb	0.06	0.08	»	0.09	0.06	0.09	0.03	0.11	0.06
Ag	–	0.04	0.1	0.09	0.04	0.04	0.01	0.01	–
Bi	0.17	0.04	0.18	0.12	0.09	0.19	0.09	0.03	0.08
S	37.46	33.57	37.14	33.04	38.64	39.12	34.79	40.08	35.79
Сумма	97.4	97.42	98.91	97.05	99.61	101.98	101.13	99.76	103.00
Формульные коэффициенты									
Fe	0.91	1.03	0.95	1.01	0.9	0.91	1.05	0.84	0.99
Cu	–	1.01	–	1.03	–	–	0.97	–	1.02
S	1	2	1	2	1	1	2	1	2
<i>T</i> , °C	<220*		<300*		314–276			318	

Примечания. *Po* – пирротин, *Chp* – халькопирит. Формульные коэффициенты рассчитаны для пирротина на сумму атомов серы равную единицы, для халькопирита – двум. *T*, °C – температура кристаллизации, оцененная по распределению Co между сосуществующими минералами (Безмен и др., 1975; 1978). * – температура оценена по нижнему пределу обнаружения кобальта в халькопирите равному 0.03 мас. %.

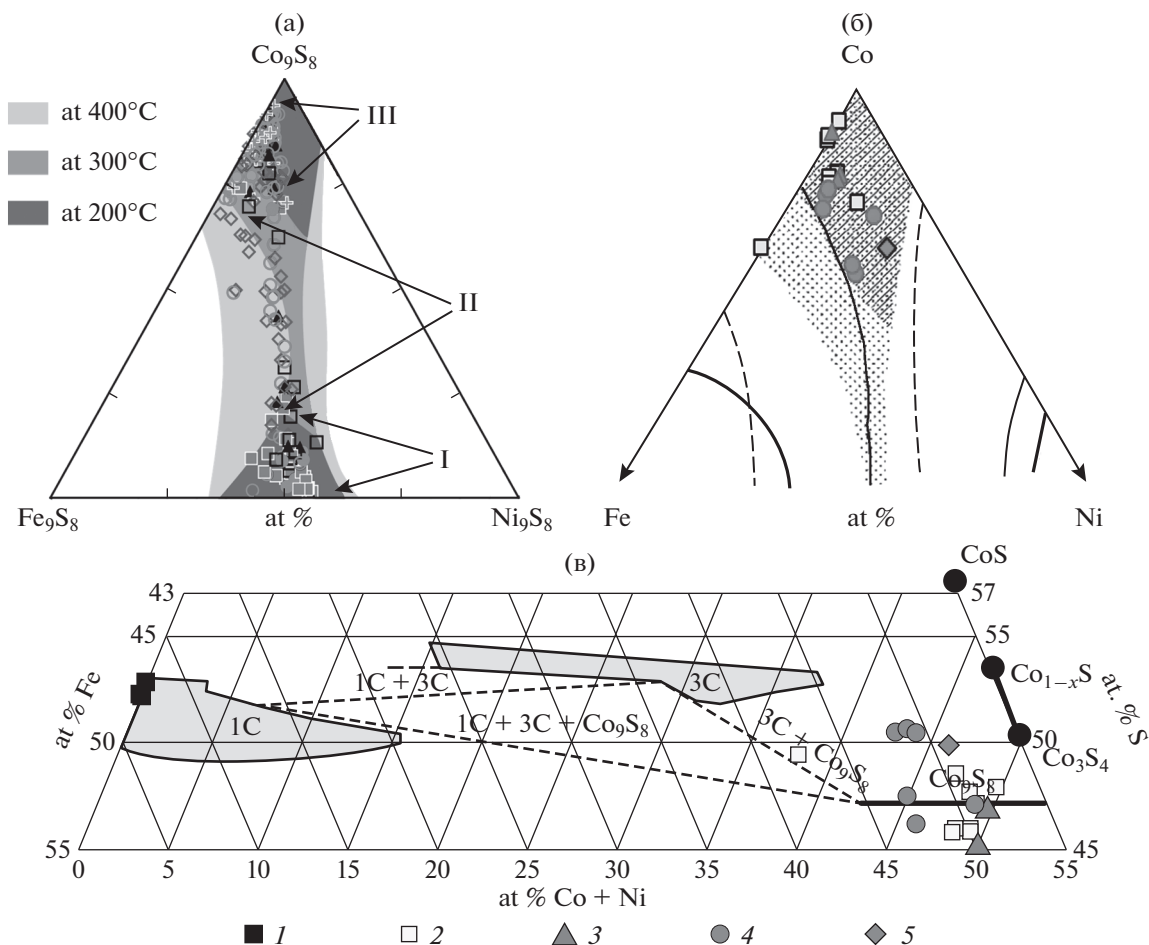


Рис. 5. (а, б) – поля стабильности пентландита-кобальтпентландита в зависимости от температуры кристаллизации (Kaneda et al., 1986) и составы фаз из пород Ковдорского массива. (а) литературные данные (Ivanyuk et al., 2018) для пироксенитов – I, пород карбонатитовой серии магматического генезиса – II, поздних карбонатитов гидротермального генезиса – III; (б) наши данные для пирротин-халькопиритового парагенезиса из сульфидсодержащих пород карбонатитовой серии. (в) – составы сульфидов кобальта и содержащего вросстки кобальтовых фаз пирротина, проекция на часть диаграммы $Co-Fe-S$ при температуре 325°C (Farrel, Fleet 2002) с добавлением положения теоретических составов фаз (выделено черными кружками): – кобальтового пирротина ($Co_{1-x}S$), джайпурита (CoS) и линнеита (Co_3S_4). Условные обозначения: 1 – центральная часть зерен пирротина с включениями сульфидов кобальта, 2 – эксклюзионные включения сульфидов кобальта в пирротине, 3 – кобальтпентландит, развивающийся по трещинам в пирротине, 4 – сульфиды кобальта в ассоциации с поздним борнитом и сульфидами серебра, 5 – сульфид кобальта, нарастающий на халькопирит.

данным, полученным при исследовании зависимости fS_2 от T для системы пирит-пирротин-халькопирит-кубанит (Lusk, Bray, 2002), возможно лишь в узком диапазоне фугитивности серы, отличающемся от буфера пирит-пирротин не более чем на одну логарифмическую единицу. При понижении активности серы халькопирит будет реагировать с сульфидами железа, вместо него будет кристаллизоваться кубанит.

Интересные данные получены нами по составу для кобальтпентландита и промежуточного твердого раствора из борнит-халькопиритового и пирротин-халькопиритового парагенезисов (табл. 6, рис. 5). Согласно данным, полученным по ковдорским минералам группы пентландита

(Ivanyuk et al., 2018), наблюдается полный ряд составов от пентландита до кобальтпентландита, которые кристаллизуются в породах раннемагматического генезиса – пироксенитах и породах карбонатитовой серии от ранних магматических до поздних гидротермальных стадий формирования (рис. 5а). На диаграмме Kaneda et al. (1986), часть составов изученных нами минералов попадает в область кристаллизации минералов фоскоритов и карбонатитов магматически-гидротермального генезиса, их температура формирования близка к 300°C, большинство же данных располагается в области кристаллизации минералов из карбонатитов гидротермального генезиса с температурами близкими к 200°C (рис. 5а, 5б).

Таблица 6. Представительные составы кобальтпентландита и промежуточного твердого раствора iss с фазой CoS из борнит-халькопиритового и пирротин-халькопиритового парагенезисов пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Комп-онент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	18-12			18-15			18-41			13ПМП									18-15	18-23
Fe	5.79	7.12	5.78	4.66	3	15.81	4.22	5.43	8.8	9.29	4.86	7.03	7.68	4.83	6.45	62.23	62.37	59.15		
Ni	3.16	3.08	3.6	0.4	0.5	0.33	0.55	6.4	9.65	9.5	8.8	2.93	3.35	10.55	2.84	0.01	0	0.07		
Co	58.92	57.92	59.73	61.91	63.7	49.56	64.31	54.14	45.08	48.76	54.37	49.65	47.73	45.43	49.31	0.41	0.16	0.12		
Cu	0.04	—	—	0.01	0.08	0.03	0.05	0.11	2.72	0.23	0.37	0.82	0.67	0.48	0.53	—	—	—		
Zn	—	»	»	0.13	—	0.07	0.21	0.3	0.04	0.09	0.14	0.04	0.06	0	0.02	»	»	»		
Ag	»	0.05	»	—	0.03	0.12	0.06	—	—	0.04	0.05	0.36	0.16	0.1	0.19	0.02	0.06	»		
Bi	0.08	0.08	0.24	»	—	0.08	0.12	0.11	0.25	0.16	0.32	0.09	0.13	0.01	0.16	0.17	0.02	0.08		
S	31.24	31.15	31.07	32.3	33.3	34.84	33.17	33.56	31.17	31.43	32.8	32.99	32.27	32.64	32.16	38.45	38.66	37.44		
Сумма	99.23	99.4	100.42	99.41	100.61	100.84	102.69	100.05	97.71	99.5	101.71	93.91	92.05	94.04	91.66	101.29	101.27	96.86		

Формульные количества главных катионов, рассчитанные на сумму атомов серы

Co	8.21	8.09	8.37	8.34	8.33	6.19	8.44	7.02	6.3	6.75	7.21	6.55	6.44	6.06	6.67	0.01	—	—
Fe	0.85	1.05	0.85	0.66	0.41	2.08	0.58	0.74	1.3	1.36	0.68	0.98	1.09	0.68	0.92	0.93	0.93	0.91
Ni	0.44	0.43	0.51	0.05	0.07	0.04	0.07	0.83	1.35	1.32	1.17	0.39	0.45	1.41	0.39	—	—	—
Сумма	9.51	9.58	9.73	9.08	8.82	8.34	9.13	8.65	9.3	9.47	9.13	8.05	8.09	8.22	7.98	0.94	0.93	0.91
S	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	1	1	1

Примечания. 1–11 – кобальтпентландит (идеальная формула Co₅S₈), 12–15 – твердый раствор близкий по составу к CoS (вероятно, джайгурит), 16–18 – пирротин с включениями кобальтпентландита, идеальная формула Fe_{1-x}S. Морфология выделений представлена: 1, 2, 4, 5, 6, 8 – микровключения в пирротине, 3 – кристаллы в краевых зонах по трещинам в пирротине, 7 – прожилки в пирротине, 9 – включение в борните, 10 – зерно с включениями Ag-содержащего сульфида, 11 – зерно в сростании с борнитом, 12 – центральный и 13 – краевой участки кристалла с включениями Co-Ag-содержащего сульфида (рис. 36), 14 кайма вокруг iss/халькопирита, 15 – кайма вокруг борнита.

На фазовой диаграмме Co–Fe–S (рис. 5в) (Farrel, Fleet, 2002) состав пирротина с включениями кобальтпентландита попадает в область составов, принадлежащих полю “1С” – нормально-железистого пирротина. Интересно, что такой пирротин содержит очень мало кобальта – не более 0.4 мас. %, что заметно ниже, чем можно ожидать согласно фазовой диаграмме. Состав кобальтпентландита из включений в пирротине и борните близок к теоретическому составу (Co,Ni,Fe)₉S₈.

В ассоциации с борнитом и халькопиритом наблюдается кобальтовая фаза, которая заметно богаче серой (Me : S = 1 : 1), и по всей видимости, соответствует джайпуриту. Джайпурит – редкий минерал, помимо его находки в Индии в низкотемпературных гидротермальных рудах Кхетри (Раджастан, Индия), он обнаружен в необычной высокощелочной и высокоглиноземистой ассоциации фенитизированных эгирин-биотит-нефелин-полевошпатовых пород Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов), где он находится в виде вростков в халькопирите и ассоциирует с пирротинном (Яковлева и др., 2010). Это говорит об очень необычных условиях, необходимых для его кристаллизации. По сравнению с джайпуритом из Хибинских пород, в нашей фазе отмечается несколько более высокое содержание примесей Fe – от 4.8 до 7.8 мас. % и Ni – от 2.8 до 10.5 мас. % (табл. 6), минерал из Хибинского массива содержит 5.7–6.6 мас. % Fe и 1.9–2.2 мас. % Ni (Яковлева и др., 2010).

Вопрос о топологии фазовой диаграммы в области состава кобальтового пирротина остаётся дискуссионным. Дж. Р. Крейг с соавторами (Craig et al., 1979) экспериментально показали, что фаза Co_{1-x}S ниже ~450°C перестает быть стабильной, уступая место двухфазной ассоциации Co₃S₄ и Co₉S₈. В.А. Брюквин и Л.И. Блохина (1997) обнаружили переход Co_{1-x}S при температуре около 545°C в низкотемпературную модификацию, существующую в узком диапазоне составов, близком к Co₈S₉, которая может сосуществовать либо с Co₃S₄, либо с Co₉S₈. Возможность существования фазы CoS в данной системе (Bryukvin, Blokhina, 1997) не была исследована, однако минерал джайпурит аналогичного состава был получен путем гидротермального синтеза при температуре 120°C (Zhan et al., 1999). В любом случае, существование фазы CoS или Co_{1-x}S говорит об активности серы промежуточной между областями кристаллизации линнеита и кобальтпентландита. Сопоставление полей стабильности кобальтовых фаз с данными по другим сульфидам (Lusk, Gray, 2002; Sack, Ebel, 2006; Fleet, 2006), показало, что существование как джайпурита, так и равновесия между кобальтпентландитом и линнеитом Co₃S₄ требует активности серы, при которой возможно существование равновесия между Ag–AgS, т.е. замет-

но более высокой, чем активность серы, в равновесии Pt–PtS (рис. 4). Следовательно, самородная платина и ее сульфидные соединения не могут кристаллизоваться совместно с фазой состава джайпурита, а также с халькопиритом. Это объясняет отсутствие самородных минералов PGE в изученном нами пирротин-халькопиритовом парагенезисе.

Т.А. Кравченко (2014) при изучении системы Cu–Fe–S с добавками Pt, Pd и Sn было показано, что линия борнит-кубанит разделяет области устойчивости сульфидов благородных металлов и их сплавов с железом: в области фазовых ассоциаций с изокубанитом и пирротинном стабильны изоферроплатина и тетраферроплатина, а также их палладиевые аналоги, тогда как в области кубанит-халькопиритовых равновесий стабильны куперит, висоцкит и брэггит. С ростом фугитивности серы, в области пирит-борнитового равновесия становится стабильным маланит CuPt₂S₄. Оловосодержащие интерметаллиды – атоцит и рустенбургит стабильны в широком диапазоне составов рассмотренной системы (Кравченко, 2014). По-видимому, решающим фактором наличия минералов PGE в халькопирит-борнитовом и их отсутствия в пирротин-халькопиритовом парагенезисах является температура кристаллизации фаз, а не фугитивность серы. Определено, что подвижность Au, Pt и Pd в растворах резко снижается с понижением температуры от 400 к 300°C (Tarkian, Stribny, 1999 и ссылки в ней). Следовательно, формирование халькопирит-борнитового парагенезиса в карбонатитах и фоскоритах Ковдора могло происходить в условиях высокой, а халькопирит-пирротинного – низкой подвижности этих благородных металлов.

Наибольшее разнообразие ассоциаций минералов благородных металлов характерно для магматических Cu–Ni месторождений, большое число минералов PGE, Ag и Au, в том числе с As, Se, Bi, Te, Sb, Sn обнаружено в сульфидных ассоциациях Норильских интрузий (The geology..., 2002; Дистлер и др., 1999; Naldrett, 2004; Спиридонов, 2010; Синякова, Косяков, 2012). Надо отметить, что состав, взаимоотношения и последовательности выделения минералов благородных металлов в сульфидных ассоциациях Ковдорского массива (табл. 1) во многом похожи на описанные в Норильских интрузиях (Спиридонов, 2010), а также подобны установленным в карбонатитах Палаборы (Rudashevsky et al., 2004).

В Норильском месторождении PGE, Ag и Au минерализация формируется в несколько этапов, на первом магматическом этапе происходит отделение сульфидного расплава от ультраосновного, на гидротермальных стадиях благороднометалльные ассоциации становятся более разнообразными за счет преобразования первичных фаз (процессы

растворения, замещения, перераспределения). В сульфидных магматических расплавах, основными элементами являются Fe, Cu, Ni и S. PGE, Ag и Au присутствуют в подчиненном количестве, As, Se, Bi, Te, Sb, Sn являются примесными, минералы-носители примесных элементов кристаллизуются на заключительных стадиях образования руд. PGE, Ag, Au, As, Se, Bi, Te, Sb, Sn могут присутствовать в рудообразующих сульфидах в виде изоморфных примесей или формировать собственные минеральные фазы – сплавы, интерметаллиды, сульфиды, арсениды, сульфоарсениды, теллуриды и т.д. (The geology..., 2002; Спиридонов, 2010; Синякова, Косяков, 2012).

Наиболее распространенной гипотезой возникновения магматогенных Cu–Ni месторождений в ультраосновных массивах и механизма концентрирования в них PGE является гипотеза фракционной кристаллизации многокомпонентного сульфидного расплава (Naldrett, 2004; Синякова и Косяков, 2012; Дистлер и др., 2016). Основная масса благородных металлов в таких системах присутствует в качестве примеси в сульфидах и в виде самостоятельных минералов микронного размера. Минералы благородных металлов кристаллизуются в ходе субсолидусных превращений и способны перекристаллизовываться под воздействием на них позднемагматических флюидов (Синякова, Косяков, 2012; Синякова и др., 2017; Косяков и др., 2012).

Исследование благороднометалльных ассоциаций сульфидных руд показало, что PGE при повышенных температурах имеют очень большое сродство к S, As, Te, Sb, Bi (Спиридонов, 2010). Согласно экспериментальным исследованиям эволюции сульфидных расплавов было определено, что для природных сульфидных систем кристаллизация может начинаться с выделения Fe–Ni моносульфидного твердого раствора (mss), при этом расплав обогащается Cu, PGE, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Te и Se. Затем из этих остаточных расплавов кристаллизуются высокотемпературные сульфидные Ni–Cu–Fe твердые растворы (iss) (Налдретт, 2003; Tsujimura, Kitakaze, 2004; Косяков и др., 2012; Синякова и др., 2017). Теоретически, температурный минимум в четырехкомпонентной системе должен быть эвтектикой с выделением четырех минералов. В системе Cu–Fe–Ni–S это mss + борнитовый твердый раствор + cb (кубанит) + iss (Косяков и др., 2012) или борнит, iss, железистый и никелистый пентландиты (Синева и др., 2018). С другой стороны, перитектический характер выделения iss приводит к тому, что на стадии его выделения эволюция сульфидного расплава может закончиться (Косяков, и др., 2012). Температура iss-борнитовой эвтектики в системе Cu–Fe–S оценивается близкой к 750°C (Tsujimura, Kitakaze, 2004), а в системе Ni–Cu–Fe–S близкой к 578°C, в последнем случае фазовая ассоциация включает

борнит, iss, железистый и никелистый пентландиты (Синева и др., 2018). Высокотемпературные сульфиды нестабильны и претерпевают субсолидусные преобразования: распад твердых растворов и перекристаллизацию (Налдретт, 2003; Косяков и др., 2012).

Оценка температуры формирования пород карбонатитовой серии Ковдорского массива проводилась по данным гомогенизации флюидных включений в минералах. Температура формирования магнетит-апатит-форстеритовых, магнетит-апатит-гумит-флогопитовых и магнетит-апатитовых магматических пород, оценивается в среднем как 600–750°C (Соколов, 1996). Верхняя граница температур гомогенизации включений в породообразующих минералах фоскоритов и кальцитовых карбонатитов самой ранней стадии образования определена в 880–1020°C, нижняя для кальцитовых карбонатитов магматических стадий в 620–750°C (Veksler et al., 1998), гомогенизация флюидных включений в наиболее ранних минералах доломитовых карбонатитов проходит при температуре 620–730°C (Соколов, 2005), а в наиболее позднем лабунцовите – при температуре 200°C (Sokolov, 2014).

Одной из гипотез генезиса карбонатитовых массивов является формирование фоскорит-карбонатитового расплава путем фракционирования первичного щелочно-ультраосновного расплава (Veksler et al., 1998). Переход от магматической стадии к гидротермальной в таких массивах можно оценить по температуре солидуса системы. Вопрос о составе карбонатитового расплава остается дискуссионным, в модельных системах было определено несколько температурных минимумов: кальцит-портландит-кальциохондрит – 637°C (Lee, Wyllie, 1998), кальцит-доломит-периклаз – 685°C при давлении 1 кбар, и – 660°C при давлении 2 кбар (Treiman, Essene, 1984), апатит-кальцит-флюорит-портландит – 654°C (Wyllie, 1967). Реакционная точка кальцит-ниеререит-нейборит (Mitchell, Kjasgaard, 2010) и натрокарбонатитовые эвтектики ниеререит-нейборит-флюорит показали температуру 558–541°C (Jago, Gittins, 1991; Tomkute et al., 2014), а ниеререит-нейборит-грегореит – 525°C (Mitchell, Kjasgaard, 2010).

Проведенное нами определение температуры халькопирит-борнитового равновесия в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива показало его существование при более низких значениях (около 480°C), чем температурный диапазон кристаллизации породообразующих минералов фоскоритов и кальцитовых карбонатитов, однако это не исключает того, что Cu–Fe или Ni–Cu–Fe-сульфидные расплавы могли существовать на магматической стадии формирования карбонатитов, поскольку часть значений температуры гомогенизации включений в минералах кальцито-

вых и доломитовых карбонатитов оказывается достаточной для существования Cu–Fe–Ni–S расплава. Можно допустить, что в ходе дифференциации карбонатитовой магмы богатая медью сульфидная жидкость отделилась от карбонатитового расплава, затем продукты ее кристаллизации (исс и борнит) под воздействием флюидов были перекристаллизованы в халькопирит-борнитовую ассоциацию.

В аналогичном по составу Ковдорскому массиву – карбонатитовом массиве Палабора (ЮАР) благороднометальная ассоциация обнаружена преимущественно в борнит-халькопирит-пентландитовых рудах, генезис которых рассматривается как комплексный, включающий как магматическую, так и гидротермальную стадии (Verwoerd, 1986; Aldous, 1986). Предполагается, что на ранних стадиях формирования фоскоритов, сульфидный расплав отделялся от карбонатитового, при этом кристаллизация его проходила одновременно с кристаллизацией более поздних по отношению к фоскоритам кальцитовых карбонатитов. На постмагматических гидротермальных стадиях, завершающих процесс формирования карбонатитов происходили закономерные изменения минеральных ассоциаций. Отделение сульфидной жидкости на магматической стадии подтверждено находками в составе расплавных включений в оливине и клинопироксене из пород карбонатитовой серии борнита, халькопирита и пентландита (Eriksson, 1989; Aldous, 1980). Оценка температур формирования сульфидов на магматической стадии по включениям показала величину около 1000°C (Eriksson, 1989). Позднее, при исследовании гомогенизации включений в апатите из фоскоритов массива Палабора было показано, что их формирование произошло при температурах – 720–750°C (Соловова и др., 1998), температура при которой формировалась основная сульфидная ассоциация определена в 550°C (Giebel et al., 2017).

ВЫВОДЫ

Исследования борнит-халькопиритовой и пирротин-халькопиритовой ассоциаций пород карбонатитовой серии Ковдорского массива, показали, что благороднометальная минерализация распространена в сульфидсодержащих карбонатитах и фоскоритах средней и поздней стадий формирования, сульфиды кристаллизуются позже главных порообразующих минералов карбонатитов и фоскоритов и имеют длительный полистадийный генезис.

Показано, что кроме широко распространенной пирротиновой ассоциации (Афанасьев, 2011; Ivanuyk et al., 2018), в сульфидных парагенезисах развиты ассоциации с преобладанием халькопирита и борнита.

Определено, что борнит-халькопиритовый парагенезис является более ранним по отношению к пирротин-халькопиритовому и может обогащаться PGE, Au и Ag, в то время как в пирротин-халькопиритовой ассоциации преобладает Ag минерализация.

Температура начала формирования борнит-халькопиритового парагенезиса с Os–Ir-, Pt–Ni- и Pt–Pd–Sn минералами, определенная по диаграммам состояния Cu–Fe–S фаз, обнаруженных в нем, соответствует 480°C, минералы As, Bi, Sb, Te, в том числе с благородными металлами формировались при более низких температурах.

Пирротин-халькопиритовый парагенезис с серебряной минерализацией образовался при температуре не выше 300°C. Минеральный состав серебряных фаз и температура их кристаллизации близки к определенным ранее для карбонатитов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и составляет 150°C (Сорохтина и др., 2019), что позволяет считать процесс формирования серебряной минерализации в интрузивных карбонатитах универсальным, связанным с поздней гидротермальной переработкой пород карбонатитовой серии.

Таким образом, наибольшие концентрации благородных металлов установлены в борнит-халькопиритовой ассоциации магнетит-апатитовых пород карбонатитовой серии. Впервые при исследовании двух контрастных по составу сульфидных парагенезисов показано, что при образовании карбонатитов Ковдорского массива с понижением температуры от 480 к 300°C и ниже, происходит смена ранних минеральных ассоциаций с Os, Pt и Pd–Sn минерализацией поздними, в которых образуются минералы As, Bi, Sb, Te, в том числе содержащие Pt, As и Ag, а также самородные серебро и, возможно, золото.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00590.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб.: Роза ветров, 224 с.
- Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1980) Редкие сульфиды в породах Ковдорского массива. *Минеральные комплексы и минералы Кольского полуострова*, Апатиты: КФАН СССР, 88–92.
- Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косонова В.П. (1975) Пирит-пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта. *Геохимия*. (5), 700–715.
- Безмен Н.И., Ерёмин Н.И., Наразаули И.Г., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. (1978) Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. *Геохимия*. (3), 384–389.
- Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. (1998) Золото, серебро, сульфиды и редкоземельные минералы в карбонатитах месторождения Люлекоп (ЮАР).

- Записки Российского Минералогического Общества.* 127(3), 45-54.
- Гавриленко Б.В., Бакушкин Е.М., Балаганская Е.Г., Ефимов А.А., Корчагин А.У., Скиба В.И., Шпаченко А.К., Гроховская Т.Л. (2002а) Благородные металлы в породах и рудах интрузивных комплексов Кольского региона. *Записки Российского Минералогического Общества.* 131(1), 9-19.
- Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И., Балаганская Е.Г., Вурсий Г.Л. (2002б) Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона. *Геология и полезные ископаемые Кольского п-ва. 2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика.* Апатиты: КНЦ РАН, 48-63.
- Дистлер В. В., Сняжкова Е. Ф., Косяков В. И. (2016) Поведение благородных металлов при фракционной кристаллизации богатых медью сульфидных расплавов. *ДАН.* 469(4), 461-464.
- Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Кривоуцкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф А.А., Олешкевич О.И. (1999) Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов. *Геология рудных месторождений.* 41(3), 241-265.
- Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич В.А. (2000) *Платинометалльные месторождения России. С.-Пб.:* Наука, 755 с.
- Иваников В.В., Краснова Н.И., Филиппов Н.Б., Путинцева Е.В., Богачев В.А. (1996) О проявлении платинометалльной минерализации палаборского типа в карбонатитовых массивах Кольского полуострова. *ДАН.* 351(5), 659-660.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. (2002) Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, 326 с.
- Коноплева Н.Г., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Калашников А.О., Корчак Ю.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. (2010) Рассеянная благороднометалльная минерализация в породах Ковдорского массива. *Труды VII Всероссийской Фермановской научной сессии.* Апатиты: ООО К & М, 56-59.
- Косяков В.И., Сняжкова Е.Ф., Дистлер В.В. (2012) Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия. *Геология рудных месторождений.* 54(3), 221-252.
- Кравченко Т.А. (2014) Pt-Pd-Sn металлы в области кристаллизации Pt-Pd сульфидов в системе Cu-Fe-S. *Новые данные о минералах.* 49, 92-96.
- Лазаренков В.Г., Петров С.В., Таловина И.В. (2002) *Месторождения платиновых металлов.* СПб.: Недра, 297с.
- Налдретт А.Д. (2003) Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд. С.-Петербург: СПбГУ, 487 с.
- Путинцева Е.В., Петров С.В., Филиппов Н.Б. (1997) Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения. *Обогащение руд.* (5), 22-25.
- Путинцева Е.В., Дистлер В.В., Петров С.В., Крапля Е.А., Служеникин С.Ф., Филиппов Н.Б. (1999) Новые данные о благороднометалльной минерализации щелочных комплексов Карело-Кольского региона. *Карбонатиты Кольского полуострова.* Санкт-Петербург: СПбГУ, 97-98.
- Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н. (1995) Платинометалльная и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно-ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия). *Записки Российского Минералогического Общества.* (5), 1-15.
- Синева С.И., Косяков В.И., Сняжкова Е.Ф., Новожилова О.С. (2018) Кристаллизация квазибинарной эвтектики bnss-tss в системе Cu-Fe-Ni-S. *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018).* Воронеж: Научная книга, 469-470.
- Сняжкова Е.Ф., Косяков В.И. (2012) Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co. *Геология и геофизика.* 53(10), 1374-1400.
- Сняжкова Е.Ф., Косяков В.И., Борисенко А.С. (2017) Влияние примесей As, Bi, Te на поведение платиновых металлов при фракционной кристаллизации сульфидной магмы. *ДАН.* 477(4), 470-474.
- Соколов С.В. (1996) Температуры образования и температурные фации карбонатитов щелочно-ультраосновных комплексов. *Геохимия.* (1), 15-21.
- Соколов С.В. (2005) Физико-химические условия формирования оруденения в породах карбонатитовой серии. *Разведка и охрана недр.* (4), 29-32
- Соловова И.П., Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кононова Н.Н. (1998) Изучение включений расплава в минералах карбонатитового комплекса Палабора (Южная Африка). *Геохимия.* 36(5), 435-447.
- Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононова Н.Н., Асавин А.М. (2019) Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы. *Геохимия.* 64(11), 1111-1132.
- Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. (2019) Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli massif, Polar Siberia, and their noble-metal potential. *Geochem. Int.* 57(11), 1125-1146.
- Спиридонов Э.М. (2010) Рудно-магматические системы Норильского рудного поля. *Геология и геофизика.* 51(9), 1379-1395.
- Субботина Г.Ф., Субботин В.В., Пахомовский Я.А. (1981) Некоторые особенности сульфидной минерализации апатит-магнетитовых руд и карбонатитов Ковдорского месторождения. *Вещественный состав щелочных интрузивных комплексов Кольского п-ова.* Апатиты: КФ АН СССР, 88-95.
- Шарыгин В.В., Житова Л.М., Нигматулина Е.Н. (2011) Файрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ в фоскоритах Палаборы, Южная Африка: первая находка в щелочно-карбонатитовых комплексах. *Геология и геофизика.* 52(2), 261-275.
- Шпаченко А.К. (2012) Сульфидные минералы щелочно-ультрабазитовых с карбонатитами массивов Кольского п-ова. *Труды IX Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН.* Апатиты: ООО К & М, 316-318.
- Шпаченко А.К., Нерадовский Ю.Н., Савченко Е.Э. (2010) Аргентопентландит в коренных породах Ковдорского массива. *Труды VII Всероссийской Фермановской научной сессии.* Апатиты: ООО К & М., 115-117.
- Яковлева О.С., Пеков И.В., Брызгалов И.А., Меньшиков Ю.П. (2010) Халькогенидная минерализация в глиноземистых фенитах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). *Новые данные о минералах.* 45, 33-49.

- Aldous R.T.H. (1980) Ore genesis in copper-bearing carbonatites: a geochemical, mineralogical and fluid inclusion study. PhD thesis. London: Imperial College. 300p.
- Aldous R.T.H. (1986) Copper-rich fluid inclusions in pyroxenes from the guide copper mine, a satellite intrusion of the Palabora igneous complex, South Africa. *Econ. Geol.* **81**, 143-155.
- Bryukvin V.A., Blokhina L.I. (1997) Phase equilibria in the system iron-cobalt-sulfur. In *Pyrometall. Fundam. Process Dev. Nickel-Cobalt 97*. (Eds. Levac C.A., Berryman R.A.). Canada: Inst. Min. Metall. Petroleum. Montreal. Quebec. 337-341.
- Craig J.R., Vaughan D.J., Higgins J. B. (1979) Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite (CuCoS₄) – linnaeite (Co₃S₄) series. *Econ. Geol.* **74**, 657-671.
- Dawson J.B., Hinton R.W. (2003) Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa. *Mineral. Mag.* **67**, 921-930.
- Eriksson S.C. (1989). Phalaborwa: a saga of magmatism, metasomatism and miscibility. *Carbonatite: genesis and evolution*. (Ed. Bell K.). London: Unwin Hyman, 221-249.
- Farrell S.P., Fleet M.E. (2002) Phase separation in (Fe,Co)_{1-x}S monosulfide solid-solution below 450 c, with consequences for coexisting pyrrhotite and pentlandite in magmatic sulfide deposits. *Can. Miner.* **40**(1), 33-46.
- Fleet M.E. (2006) Phase Equilibria at High Temperatures. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **61**, 365-419.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora carbonatite complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102**(6), 1218-1233.
- Giebel R.J., Marks, M.A.W., Gauert, C.D.K., Markl, G. (2019) A model for the formation of carbonatite-phoscorite assemblages based on the compositional variations of mica and apatite from the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Lithos.* **324–325**, 89-104.
- Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M. (2018) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals.* **8**(7), 292.
- Jago B.C., Gittins J. (1991) The role of fluorine in carbonatite magma evolution. *Nature.* **349**, 56-58.
- Kaneda H., Takenouchi S., Shoji T. (1986) Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. *Mineral. Deposita.* **21**, 169-180.
- Lee W.H., Wyllie P.J. (1998) Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. *J. Petrol.* **39**(11–12), 2005-2013.
- Lusk J., Bray D.M. (2002) Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu-Fe-S and Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460 C. *Chem. Geol.* **192**, 227-248.
- Mitchell R.H., Kjasgaard B.A. (2010) Differentiation and low-temperature crystallization of natrocarbonatite. *J. Petrol.* **52**(7–8), 1265-1280.
- Naldrett A.J. (2004) *Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration*. Berlin: Springer-Verlag, 724 p.
- Petrov S.V., Martynova A.A., Shelukhina Y.S. (2018) Noble metal minerals in carbonatites of Kovdor massif. *Magma-tism of the Earth and related strategic metal deposits*. M.: GEOKHI RAS, 237-239.
- Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Rudashevsky V.N., Sukharzhevskaya E.A. (2004) A review and comparison of PGE, noble metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. In *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province*. (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society, 375-406.
- Sack R.O., Ebel D.S. (2006) Thermochemistry of sulfide mineral solutions. *Rev. Miner. Geochem.* **61**, 265-364.
- Sokolov S.V. (2014) The formation conditions of labuntso-vite group minerals in the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits.* **56**(8), 671-674.
- Sorokhtina N.V., Petrov S.V., Martynova A.A., Kononkova N.N., Antonov A.V. (2019) *Parent sources of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola Peninsula)*. Mineral diversity research and preservation. Sofia: Earth and Man National Museum, 47-48.
- Sorokhtina N.V., Petrov S.V., Martynova A.A., Kononkova N.N., Antonov A.V., Zaitsev V.A. (2020) *Genesis of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola Peninsula)*. Mineral diversity research and preservation. Sofia: Earth and Man National Museum, 116-124.
- Sugaki A. (1965) Studies on the join Cu₅FeS₄-CuFeS_{2-x} as geothermometer. *Journal of Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **53**, 1-17.
- Tarkian M., Stribrny B. (1999) Platinum-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study. *Mineral. Petrol.* **65**, 161-183.
- Tomkute V., Solheim A., Sakirzanovas S., Oye B., Olsent E. (2014) Phase equilibria evaluation for CO₂ capture: CaO-CaF₂-NaF, CaCO₃-NaF-CaF₂, and Na₂CO₃-CaF₂-NaF. *J. Chem. Eng. Data.* **59**, 1257-1263.
- Treiman A.H. Essene E.J. (1984) A periclase-dolomite-calcite carbonatite from the Oka complex, Quebec, and its calculated volatile composition. *Contrib Mineral Petrol.* **85**, 149-157.
- Tsujimura T., Kitakaze A. (2004) New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *N. Jb. Miner. Mh.* (10), 433-444.
- The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. (2002) (Ed. Cabri L.J.). Canada: Marc Veilleux Imprimeur Inc, 862 p.
- Veksler I., Nielsen T., Sokolov S., (1998). Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis. *J. Petrol.* **39**, 2015-2031.
- Verwoerd W.J. (1986) Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks. *Mineral Deposits of Southern Africa*. (Eds. Anhaeusser C.R., Maske S.). Johannesburg: *Geol. Soc. S. Afr.* **2**, 2173-2191.
- Wu F.-Y., Yang Y.-H., Li Q.-L., Mitchell R.H., Dawson J.B., Brandl G., Yuhara M. (2011) In situ determination of U-Pb ages and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on the petrogenesis of the Phalaborwa carbonatite complex, South Africa. *Lithos.* **127**, 309-322.
- Wyllie P.J. (1967) Phase equilibria in system CaO-CO₂-H₂O and related systems, with implications for crystal growth of calcite and apatite. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(1), 43-46.
- Yund R.A., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.* **7**(3), 454-488.
- Zhan J.H., Xie Y., Yang X.G., Zhang W.X., Qian Y.T. (1999) Hydrazine-assisted low-temperature hydrothermal preparation of nanocrystalline jaipurite. *J. Solid State Chem.* **146**, 36-38.