

УДК 549.324.31:550.4:552.5:552.3(477.75)

*Посвящается 130-летию
академика А. Е. Ферсмана*

От минералогии до геохимии (на примере пирита породных комплексов Горного Крыма)

К.М. Седаева^a, Т.П. Майорова^{b,c}, С.А. Светов^d, К.С. Устюгова^b

^a Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119899, Москва, Воробьевы горы. E-mail: sedaeva-mgu@mail.ru

^b Сыктывкарский государственный университет, 167001, Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

^c Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54. E-mail:

mayogova@geo.komisc.ru

^d Институт геологии Карельского научного центра РАН

E-mail: ssvetov@krc.karelia.ru

(Статья поступила в редакцию 20 марта 2013 г.)

Комплексное минералого-геохимическое исследование пиритов магматических и осадочных комплексов Горного Крыма выполнено с применением минералогического, рентгеноспектрального микронзондового, прецизионного LA-ICP-MS анализов и традиционных методов. Выявлены их типоморфные (индикаторные) признаки. По данным LA-ICP-MS анализа было установлено присутствие 48 элементов-примесей. Значения индикаторных отношений Th/Co-La/Sc, Sc-Th/Sc, Co/Ni позволили заключить, что источником элементов-примесей в пиритах служили одни и те же магматические породы основного и среднего состава. Состав эндогенных и осадочных комплексов служит «петролитогенетическим» фактором при формировании геохимических особенностей сульфидной минерализации.

Ключевые слова: *пирит, геохимия, редкоземельные элементы, минеральные микровключения, индикаторные отношения, источники сноса, Горный Крым.*

Введение

8 ноября 2013 г. геологическая общественность России, стран СНГ и Европы будет отмечать 130-летие со дня рождения академика А.Е. Ферсмана. По словам самого академика А.Е. Ферсмана, Крым был «первым его университетом». Его внимание привлекли разнообразные по способу и условиям образования минералы, встречающиеся в различ-

ных (по возрасту и генезису) мезо-кайнозойских породных комплексах Крыма. Первые геолого-минералогические исследования были посвящены изучению ряда минералов из:

1) вулканогенной толщии средней юры (карьер Лозовое, южнее г. Симферополя и г. Карадага, пос. Коктебель на южном побережье Крыма – ЮБК);

2) вторичных карбонатных образований (волокнистый кальцит, пещерный жемчуг, исландский шпат) в карстовых полостях пещер плато Чатырдаг (*севернее г. Алушты, центральная часть ЮБК*);

3) современных отложений Сакского озера (*западная часть Крыма*);

4) карбонатных сероносных отложений Керченского полуострова (*восточная часть Крыма*).

В своих первых научных публикациях А.Е. Ферсман описал ряд новых минералов, дал обзор химической жизни Крыма в ее прошлом и настоящем [10–16 и др.]. В дальнейшем, развивая вместе со своим учителем академиком В. И. Вернадским новое направление геологической науки – геохимию, А.Е. Ферсман дал характеристику геохимических черт Крыма, при этом неоднократно подчеркивал, что тектоника в значительной степени определяет ход геохимических явлений. В последующих работах А. Е. Ферсман неоднократно выдвигал идею о единстве минералогии, геохимии и истории геологического развития Крыма, которая остается актуальной и на современном этапе развития геологических знаний. В связи с этим основной целью данной работы является рассмотрение пирита магматических и осадочных комплексов Горного Крыма от его минералогии до геохимии для решения вопросов генетической минералогии и геологии на основе результатов традиционных и современных аналитических методов исследований.

Фактический материал и методика исследования

Пирит наблюдается в различных (по составу, строению, генезису и возрасту) мезо-кайнозойских осадочных и магматических комплексах Горного Крыма, сформированных в орогенную или субплатформенную фазы его развития.

Пирит осадочных комплексов отмечается в терригенных и карбонатных породах верхнего триаса – нижней юры, верхней юры, нижнего и верхнего мела, палеоцена и эоцена. Его образование и приуроченность к тем или иным интервалам разреза осадочных комплексов обусловлены, как правило, седиментационными (*литолого-фациальными*) факторами, и вследствие этого распространение пирита по разрезу крайне неравномерно. Его появление и дальнейшее формирование во вмещающих породах связаны с отсутствием синхронных с ним новообразований кремнезема (*халцедона, кварца*), наличием захороненного органического вещества (ОВ) и отчасти глинистой составляющей (особенно для карбонатных пород). В различных литологических типах терригенных пород кварц-силикатного и алюмосиликатного состава (песчаниках, алевролитах, аргиллитах и глинах) его содержание не превышает 1-1.5%, а в известняках – 0.01-0.5%.

Пирит эндогенных комплексов встречается крайне редко (менее 0.1%) и представлен: а) кристаллами или их сростками среди плагиогранитов (*г. Кагель, северозападнее г. Алушты, ЮБК*), габбро-диоритов (*г. Аюдаг, около г. Гурзуфа, ЮБК*), базальтов и микродиоритов (*карьеры Петропавловский и Лозовое, южнее г. Симферополя*); б) прожилками пирита (*ороговикованные породы таврической серии из экзоконтакта плагиогранитов г. Кагель*). В гидротермальных жилах кварц-карбонатного (*Петропавловский карьер*) и кальцит-сульфидного (*карьер Лозовое*) состава, пронизывающих породы туфоластовой толщи средней юры, установлены кристаллы и прожилки пирита с микровключениями марказита.

При изучении дисульфидов железа (рис.1, табл. 1) применялся целый ряд минералого-литологических, петрографических и минералого-геохимических методов исследований, на основе которых были выявлены индикаторные признаки, используемые в дальнейшем для решения вопросов генетической минералогии и геологии. Аналитические методы включали рентгенографический, электронно-микроскопический и рентгеноспектральный микроанализ (сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link», Институт геологии Коми НЦ УрО РАН), прецизионный LA-ICP-MS анализ (Институт геологии КарНЦ РАН).



Рис. 1. Схема размещения образцов пирита: 1 – окрестности г. Феодосии; 2 – район г. Алушты; 3 – Симферопольский район; 4 – Бахчисарайский район; 5 – с. Голубинка

Таблица 1. Геохимические типы пиритов и их местонахождения

№ п/п	Номер образца	Место отбора	Характеристика вмещающих пород	Возраст отложений
Группа А – «пирит магматических комплексов»				
1	Кр-5	г. Аюдаг	Габбро-диорит	J ² bj
2	Кр-13	г. Кагель	Плагиогранит	J ² bj
3	Кр-12	Симферопольское водохранилище	Контактная зона кластолита дайки габбро-долеритов в меланже таврического флиша	J ² bj?
4	Кр-7	с. Верхоречье (Бахчисарайский район)	Песчаники	K ¹ h ¹
Группа В – «пирит осадочных комплексов»				
5	ПК-5а/06	Карьер Мраморный, северный склон плато Чатырдаг	Поверхность трещины в мраморизованных известняках	J ³ t
6	ПК-9/06	Северо-Западная окраина с. Трудолюбовка	Известняки светло-серые, пелитоморфные, крепкие, чистые, плотные	K ² s
7	49/09	Южная окраина с. Скалистое, левый берег р. Бодрак (кампанская стенка)	Известняки	K ² ср
8	50/09	Сев. окраина с. Трудолюбовка, зап. склон г. Кизил-Чигир (туронская стенка)	Известняки	K ² ср ¹ ?
9	ПК-12/06	Южный склон горы Сувлукая	Пачка переслаивания глин и нуммулитовых известняков	E ² i-E ² l
10	67/09	Восточная окраина г. Бахчи-сарая, вершина промоины	Пачка переслаивания глин и нуммулитовых известняков	E ² i-E ² l
Группа С – «пирит осадочных комплексов»				
11	Кр-1	Окрестности Феодосии	Глинистые известняки	K ¹ b
Группа D – «смешанный тип»				
12	ПК-14/07	г. Кагель (юго-западный склон)	Карбонат-пиритовые прожилки в роговиках приконтактной зоны	J ² bj?
13	Кр-8	Ново-Петропавловский карьер	Кальцит-сульфидные жилы в туфолавовой толще	J ² bj?
14	Кр-10	Карьер «Лозовое»	Кварц-карбонатные жилы в туфолавовой толще	J ² bj?
15	Кр-9	с. Голубинка	Известняки	J ³

В ходе проведенного комплексного исследования были изучены следующие характеристики пирита: морфология и микростроение, химический состав, состав элементов-примесей, минеральные микровключения, параметры элементарной решетки, характер распределения редкоземельных элементов, часть из которых рассматриваются авторами в качестве типоморфных признаков.

Результаты и их обсуждение

Минералогия пирита. Пирит осадочных комплексов образует конкреции изометричной, удлиненной, почковидной, каплевидной форм с массивным, зернистым, концентрически-зональным, реже радиально-лучистым строением, как неограниченных, так и ограниченных с поверхности кристаллами преимущественно кубооктаэдрического, реже кубического, габитуса размером от 1 до 4 мм. Встречаются сростки кристаллов и сферолиты пирита. Наиболее широко распространены конкреции пирита диагенетической природы, менее – постдиагенетические конкреции, залегающие в трещинах тектонической природы среди известняков верхней юры и представляющие собой его мелкие друзовидные выделения. В магматических комплексах пирит образует одиночные кристаллы кубической формы, размеры которых иногда достигают 1 см, и их сростки. В гидротермальных жилах встречаются как кристаллы кубического, реже кубооктаэдрического и пентагон-додекаэдрического габитуса, так и прожилки пирита.

По данным фотометода выявлено, что пирит осадочных комплексов представлен поликристаллическими (62%), реже монокристаллическими образованиями (38%), пирит магматических (и гидротермальных) комплексов, как правило, монокристаллический. Пирит из осадочных комплексов формировался как при неравновесных, так и равновесных условиях среды минералообразования: в неравновесных условиях происходило

формирование поликристаллических образований из-за очень высокой скорости кристаллизации, а в равновесных – монокристаллических. Пирит интрузивных пород и гидротермальных жил, связанных с эффузивными образованиями, формировался в близких условиях, характеризующихся небольшими скоростями роста, постоянным поступлением раствора, его слабым пересыщением и медленным снижением температуры среды минералообразования [8].

По данным рентгеноструктурного анализа дисульфид железа во всех породных комплексах (магматических, гидротермальных, осадочных) представлен пиритом. Исключение составляют выделения дисульфида железа в глинисто-сидеритовой конкреции из отложений таврической серии (обр. К-11) и кальцит-кварцевой жилы в туфолаковой толще карьера Лозовое (обр. К-10), на рентгенограммах которых наряду с пиритовыми проявились слабые линии марказита, представляющие собой пирит с микровключениями марказита.

Значения параметров элементарной ячейки пирита осадочных комплексов варьируют от 5.4108 ± 0.0006 до 5.4193 ± 0.0017 Å, магматических – от 5.4143 ± 0.0003 до 5.4179 ± 0.0008 Å и близки к эталонному значению 5.4170 Å [6], отличаясь только третьим знаком после запятой. Слабые вариации параметров элементарной ячейки пиритов не позволяют использовать данный параметр в качестве генетического индикатора.

При электронно-микроскопических исследованиях на JSM-6400 пирита разного генезиса были выявлены микровключения контрастного состава (рис. 2).

В пирите ороговикованных пород таврической серии из экзоконтакта интрузивного массива г.Кастель (ЮБК) обнаружен широкий набор микровключений разнообразных минералов – карбонатов (кальцит, сидерит), фосфатов (апатит, флоренсит), рутила, циркона, сульфидов – халькопирит, пирротин, сфалерит. Их присутствие и определяет геохимический тип пирита, о котором будет сказано ниже.

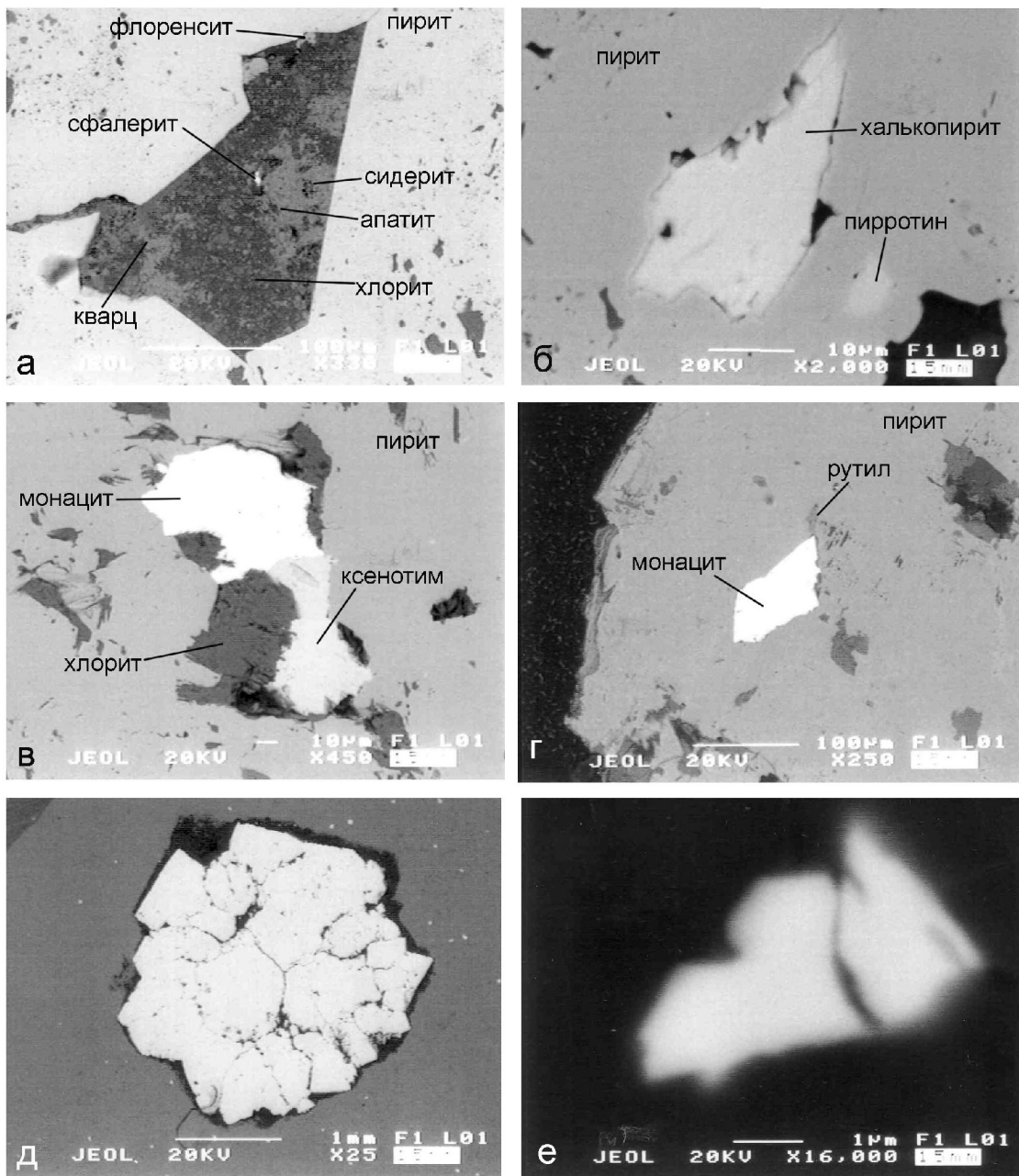


Рис. 2. Морфология пирита из осадочных и эндогенных комплексов Горного Крыма. Конкреции осадочного комплекса: а – из отложений таврической серии (T_3 - J_1); б – из мраморизованных известняков (J_3); в – из зоны контакта органических известняков берриаса с глинами апта (K_1b - ap_1); г, д – из глинистых известняков берриаса (K_1); е – из песчаников готеривского яруса (K_1)

В плагиогранитах г. Капель кристаллы пирита насыщены многочисленными полиминеральными микровключениями размером 20-150 мкм и минеральными включениями размером 3-10 мкм. В их полиминеральных включениях и в виде отдельных зерен установлены монацит и ксенотим (с

широким набором лантаноидов), апатит, рутил, циркон, альбит и хлорит.

В габбро-диоритах г. Аюдаг кристаллы пирита также насыщены многочисленными полиминеральными микровключениями (20-150 мкм) и минеральными включениями (3-10 мкм). В полиминеральных включениях и в виде отдельных зерен в пирите установлена

следующая ассоциация минералов: монацит, ксенотим, апатит, рутил, циркон (единичные зерна), альбит, хлорит. Монацит и ксенотим встречаются в единичных зернах размером 50-100 мкм. В обоих минералах присутствует широкий набор лантаноидов.

Пирит из мраморизованных известняков титонского яруса верхней юры характеризуется минимальным количеством микровключений, среди которых установлены единичные зерна кварца, альбита и апатита размером не более 10 мкм.

Состав минеральных микровключений в пиритах из различных породных комплексов достаточно хорошо увязывается с составом элементов-примесей, установленных методом LA-ICP-MS (*речь о которых пойдет ниже*). Они в определенной мере являются отражением минерального состава и геохимической специализации вмещающих их пород. Обращает на себя внимание практически одинаковый набор микровключений аксессуарных минералов в пирите из плагиогранитов г. Кафель и габбро-диоритов г. Аюдаг – монацит, ксенотим, апатит, циркон, рутил, и их общая фосфатно-редкоземельная специализация, которая проявляется и в контактово-метасоматических роговиках из экзоконтакта плагиогранитов с вмещающими их породами таврической серии (T_3-J_1tv). Вместе с тем монацит и циркон из пирита плагиогранитов, в отличие от габбро-диоритов, содержат примесь Th, реже U, а в апатите из пирита габбро-диоритов установлена примесь Cl.

В пирите осадочных комплексов и вмещающих его породах обнаружен практически идентичный набор устойчивых аксессуарных минералов – монацит, циркон, апатит, рутил, минерально-геохимические особенности которых сопоставимы с пиритами из магматических пород. Большой интерес представляет наличие микронных включений пирротина, халькопирита и сфалерита в пирите из роговиков экзоконтактной зоны плагиогранитов с терригенными породами таврической серии (T_3-J_1tv), указывающих на возможность обнаружения сульфидной минерализации.

Из приведенных данных следует, что пирит осадочных комплексов более разнообразен по морфологии, строению и структурно-кристаллографическим особенностям, чем пи-

рит магматических комплексов, что является отражением различных условий его формирования, за исключением состава минеральных микровключений, который идентичен. Повсеместное распространение пирита и крайне редкая встречаемость пирита с микровключениями марказита среди дисульфидов железа обусловлены термодинамической неустойчивостью марказита, образование которого происходило на раннедиагенетической стадии литогенеза или на ранних этапах гидротермальных процессов, позднее преобразованного в пирит. Появление и дальнейшее их формирование во вмещающих породах происходили на разных стадиях литогенеза (*диагенеза и катагенеза, а для пирита из пород таврической серии T^3-J^1tv – на стадии метагенеза*) или были связаны с одновременным проявлением активизационных тектономагматических процессов на отдельных этапах геологической истории развития Горного Крыма, что обусловило возобновление гидротермальных процессов. Последнее характерно для дисульфидов железа эндогенных комплексов [9], формирование которых происходило на завершающем этапе киммерийской и отчасти в альпийскую тектонические эпохи [5], что обусловило присутствие в них пирита и крайне редко пирита с микровключениями марказита.

Геохимия пирита. По данным прецизионного LA-ICP-MS анализа в пиритах осадочных и магматических комплексов Горного Крыма установлено 48 элементов-примесей (табл. 2), которые не являются структурными признаками (за исключением Co и Ni), а входят в состав минеральных микровключений.

Таблица 2. Элементы-примеси в пиритах породных комплексов Крыма, г/т

Элемент	Номер образца														
	Кр-5	Кр-12	Кр-13	ПК-14/07	Кр-8	Кр-10	Кр-7	ПК-5а/06	ПК-9/06	ПК-12/06	49/09	50/09	67/09	Кр-1	Кр-9
Li	2.44	3.47	3.00	16.25	0.18	1.56	9.92	0.61	0.50	0.66	0.56	0.71	0.51	0.24	0.49
Be	0.24	0.08	0.06	0.07	0.05	He обн.	1.01	0.06	0.05	0.08	0.07	0.20	0.05	He обн.	0.03
Mg	285.6	158.3	617.33	137.43	12.62	71.09	477.67	72.28	84.54	86.02	104.23	113.11	83.74	14.30	1130.7
Sc	8.78	0.82	2.49	1.09	0.67	1.61	12.89	0.93	0.95	0.92	1.05	1.12	0.92	0.43	1.33
Ti	456.95	47.27	185.37	59.18	17.79	127.4	71.67	44.00	23.41	46.02	25.24	74.03	21.18	26.30	21.96
V	12.97	3.11	6.48	5.23	4.46	2.21	79.24	2.08	1.28	0.50	1.30	1.06	0.76	0.25	0.85
Cr	3.39	2.61	0.82	2.85	1.16	0.49	23.93	4.85	1.42	2.23	2.63	1.13	3.43	0.47	0.86
Mn	55.93	28.71	142.17	154.97	26.95	10.58	43.76	9.82	4.93	5.19	4.11	4.40	2.87	1.68	343.45
Co	72.08	3.34	189.00	7.73	3.13	147.2	174.1	2.18	9.14	32.07	64.6	32.22	7.33	1.48	4.21
Ni	2.23	9.76	1.58	20.30	1.16	21.59	722.67	4.03	400.63	748.9	659.57	841.2	221.18	29.96	5.33
Cu	126.6	12.13	8.04	16.93	6.95	249.3	13.16	52.50	4.85	7.00	6.78	5.46	7.77	1.86	4.18
Zn	202.4	12.88	22.16	8.13	10.34	9.02	12.30	28.33	9.11	10.91	5.98	11.57	6.26	5.02	6.46
Ga	1.76	0.26	0.99	0.13	0.08	0.18	5.95	0.17	0.19	0.11	0.23	0.14	0.15	0.06	0.08
Ge	3.53	2.57	2.61	2.57	5.16	6.11	5.79	4.83	4.44	5.72	4.56	7.05	3.61	2.5	3.77
As	924.5	10.21	252.5	161.44	57.20	220.3	2355.33	145.97	371.30	356.67	228.63	292.75	323.28	1.86	12.49
Rb	3.21	0.06	0.28	0.16	0.19	0.13	23.72	1.04	1.60	0.99	2.20	1.80	1.19	0.31	0.62
Sr	20.9	25.44	1.38	44.40	2.59	4.55	59.54	3.97	10.83	14.22	28.89	15.32	8.20	1.54	1318.75
Y	14.26	8.38	4.99	24.95	0.15	0.22	3.23	0.64	0.84	0.70	1.37	1.97	0.18	0.09	1.45
Zr	74.38	17.68	35.60	4.73	0.10	0.72	26.20	3.70	1.53	3.37	2.58	5.75	1.57	0.40	1.17
Nb	2.91	0.67	1.17	0.57	0.003	0.02	2.61	0.31	0.22	0.28	0.22	0.16	0.13	0.05	0.10
Mo	0.96	0.13	0.06	0.10	49.62	0.46	6.65	5.22	32.85	37.19	25.02	59.42	23.22	0.13	19.68
Ag	0.40	0.22	0.15	0.59	0.20	5.13	0.26	0.17	0.07	0.13	0.20	0.04	0.22	0.05	0.05
In	0.12	0.006	0.013	0.004	0.001	0.02	0.04	0.004	0.001	0.033	0.02	0.001	0.003	0.003	0.02
Sn	1.43	0.37	0.44	0.31	0.23	2.76	0.92	1.72	0.18	0.19	0.24	1.25	0.25	0.16	0.22
Sb	17.73	27.26	3.15	10.51	6.60	114	67.70	12.92	41.95	22.31	160.93	90.90	29.62	0.04	0.58
Ba	27.19	5.22	1.43	6.35	12.98	1.3	63.40	16.68	7.19	3.32	8.24	4.79	3.41	2.08	9.24

Окончание табл. 2

Элемент	Номер образца														
	Кр-5	Кр-12	Кр-13	ПК-14/07	Кр-8	Кр-10	Кр-7	ПК-5а/06	ПК-9/06	ПК-12/06	49/09	50/09	67/09	Кр-1	Кр-9
La	5.51	3.70	0.74	6.48	0.05	0.04	4.56	0.70	0.83	0.37	1.30	1.23	0.59	0.59	1.14
Ce	8.51	5.16	1.46	12.16	0.04	0.05	5.76	0.70	1.17	0.39	0.93	1.52	0.31	0.25	1.50
Pr	1.30	0.59	0.22	1.75	0.006	0.01	0.95	0.11	0.18	0.06	0.21	0.32	0.04	0.04	0.32
Nd	6.33	2.17	1.12	8.23	0.05	0.10	2.86	0.49	0.68	0.28	0.88	1.52	0.22	0.15	0.92
Sm	1.75	0.5	0.37	3.14	0.02	0.04	0.88	0.11	0.12	0.09	0.19	0.33	0.08	0.01	0.19
Eu	0.34	0.88	0.06	2.17	0.01	0.003	0.25	0.03	0.03	0.01	0.05	0.07	0.01	0.007	0.05
Gd	2.45	0.62	0.65	5.25	0.02	0.09	0.80	0.10	0.11	0.06	0.19	0.30	0.05	0.03	0.23
Tb	0.37	0.12	0.12	0.87	0.003	0.01	0.13	0.02	0.01	0.01	0.03	0.05	0.008	0.003	0.03
Dy	2.85	0.73	0.73	4.92	0.02	0.05	0.71	0.09	0.10	0.12	0.19	0.28	0.04	0.02	0.18
Ho	0.65	0.17	0.21	0.83	0.006	0.01	0.15	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06	0.007	0.004	0.04
Er	2.45	0.51	0.71	1.66	0.01	0.03	0.41	0.07	0.05	0.08	0.11	0.14	0.02	0.007	0.09
Tm	0.32	0.07	0.13	0.17	0.003	0.002	0.07	0.009	0.01	0.009	0.02	0.02	0.01	0.001	0.01
Yb	2.67	0.49	0.94	0.79	0.01	0.05	0.50	0.07	0.06	0.12	0.09	0.09	0.04	0.006	0.08
Lu	0.42	0.07	0.17	0.09	0.003	0.005	0.08	0.01	0.008	0.01	0.02	0.02	0.006	0.001	0.01
Hf	2.65	0.44	1.38	0.14	0.004	0.02	0.84	0.10	0.06	0.07	0.08	0.15	0.05	0.01	0.03
Ta	0.39	0.07	0.13	0.06	0.001	0.004	0.30	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.007	0.01
W	1.06	0.05	0.14	0.10	0.12	0.09	0.81	0.99	0.02	0.12	0.08	0.01	0.09	0.007	0.05
Au	0.11	0.02	0.01	0.02	0.009	0.31	0.01	0.02	0.004	0.04	0.02	0.009	0.03	0.002	0.003
Pb	86.00	25.15	12.45	52.59	1.48	347.3	543.9	5.65	7.93	18.65	21.76	22.33	12.66	0.99	16.69
Th	4.81	1.11	1.55	1.23	0.03	0.009	5.94	0.31	0.35	0.40	0.26	1.16	0.16	0.10	0.20
U	0.37	0.16	0.19	0.26	0.01	0.02	0.35	0.05	0.04	0.04	0.20	0.23	0.03	0.009	0.17

Примечание. 2-7 – пирит магматических комплексов и гидротермальных образований, 8-16 – осадочных комплексов. Элементы-примеси определены методом LA-ICP-MS в Институте геологии КарНЦ РАН.

Приведены средние содержания элементов-примесей по 2-6 анализам в зависимости от размеров выделений пирита, округленные до второго знака.

Среди них выявлены *рудогенные* (Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Mo, Sn, W, Au, Ag, As, Sb), *редкие и рассеянные* (Li, Be, Sc, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, In, Ta, Th, U и весь ряд редкоземельных элементов), а также *петрогенные* (Mg, K, Mn, V, Ti, Ba). Концентрации редких и редкоземельных элементов в пирите нормировались на хондрит C1 [16]. Суммарное их содержание значительно варьирует от 0.001 до 5000 ppm (от $1 \cdot 10^{-7}$ до 0,5 вес. %). Минимальные концентрации характерны для Be, In, REE (Tb, Ho, Tm, Lu), Ta, W, Ag, Au, U. Их содержание изменяется от 0.001 до 0.8 ppm (от $1 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ вес. %). Максимальные концентрации характерны для Mg, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sb, содержание которых колеблется от 3-5 до 1200 ppm (от 0.0003 до 0.12 вес. %) как в пирите магматических, так и осадочных комплексов. При этом наблюдаются значительные вариации содержания элементов-примесей в пирите в зависимости от условий его минералообразования.

На основании полученных данных прецизионных исследований можно заключить, что: 1) состав элементов-примесей в пирите отражает геохимические особенности вмещающих его породных (осадочных и магматических) комплексов, в которых встречается и с которыми связано его формирование и 2) пирит из различных породных комплексов характеризуется одинаковым элементным составом, что косвенно указывает на геохимическое их «родство». Дисульфиды железа с геохимической точки зрения можно рассматривать как конечные продукты геохимической эволюции породных комплексов, и они косвенно отражают геохимический фон вмещающих их пород. Это в свою очередь указывает на то, что Горный Крым представлял собой единую геохимическую провинцию, сформированную в течение мезо-кайнозойского этапа его развития. Несмотря на близость элементного состава примесей дисульфидов железа интрузивных и гидротермальных образований с пиритом из осадочных комплексов, выявлены значительные различия в их концентрациях. Содержа-

ние таких элементов, как Mg, Sc, Ti, V, Mn, Zn, Cr, P, Zr, Y, Ba, Th, REE, значительно выше в пирите эндогенной природы, чем в пирите осадочных комплексов. Несколько повышенное их содержание связано с тем, что цинк в магматических породах концентрируется в полевых шпатах, а остальные элементы этой группы (Zr, Cr, Ti, Mn и P) – в темноцветных минералах и слюдах [1 и др.]. Однако для Ni отмечается обратная тенденция: его максимальные концентрации выявлены в пирите из осадочных комплексов (достигают 840 ppm), в пирите эндогенных комплексов средние значения составляют 1-10 ppm. Подобная тенденция также характерна для Mo (пирит магматических пород – 0.02-6.7 ppm, осадочных – 4.8-40.5 ppm), Ge (пирит магматических пород – 2.0-5.3 ppm, осадочных – 3.5-7.2 ppm). При этом важно подчеркнуть, что для отдельных элементов примесей (Be, Sn, Au, W) близкие значения концентраций не коррелируются с условиями образования. В дальнейшем было выявлено, что спектры распределения REE в пиритах достаточно четко дифференцированы в зависимости от состава вмещающих породных комплексов (эндогенных или осадочных) и соответственно условий их образования и в этом смысле имеют индикаторное значение. Однако обращают на себя внимание различия в распределении REE в пиритах с микровключениями марказита гидротермальных жил в туфолавовых толщах средней юры близко расположенных карьеров Петропавловский и Лозовое. Можно предположить, что этот факт косвенно указывает на различное происхождение источников гидротермальных растворов, сформировавших эти жилы, но для подтверждения требуется проведение дополнительных исследований. При анализе распределения элементов-примесей на спайдерграммах (рис. 3) были выделены три основные геохимические группы пирита **A, B, C**

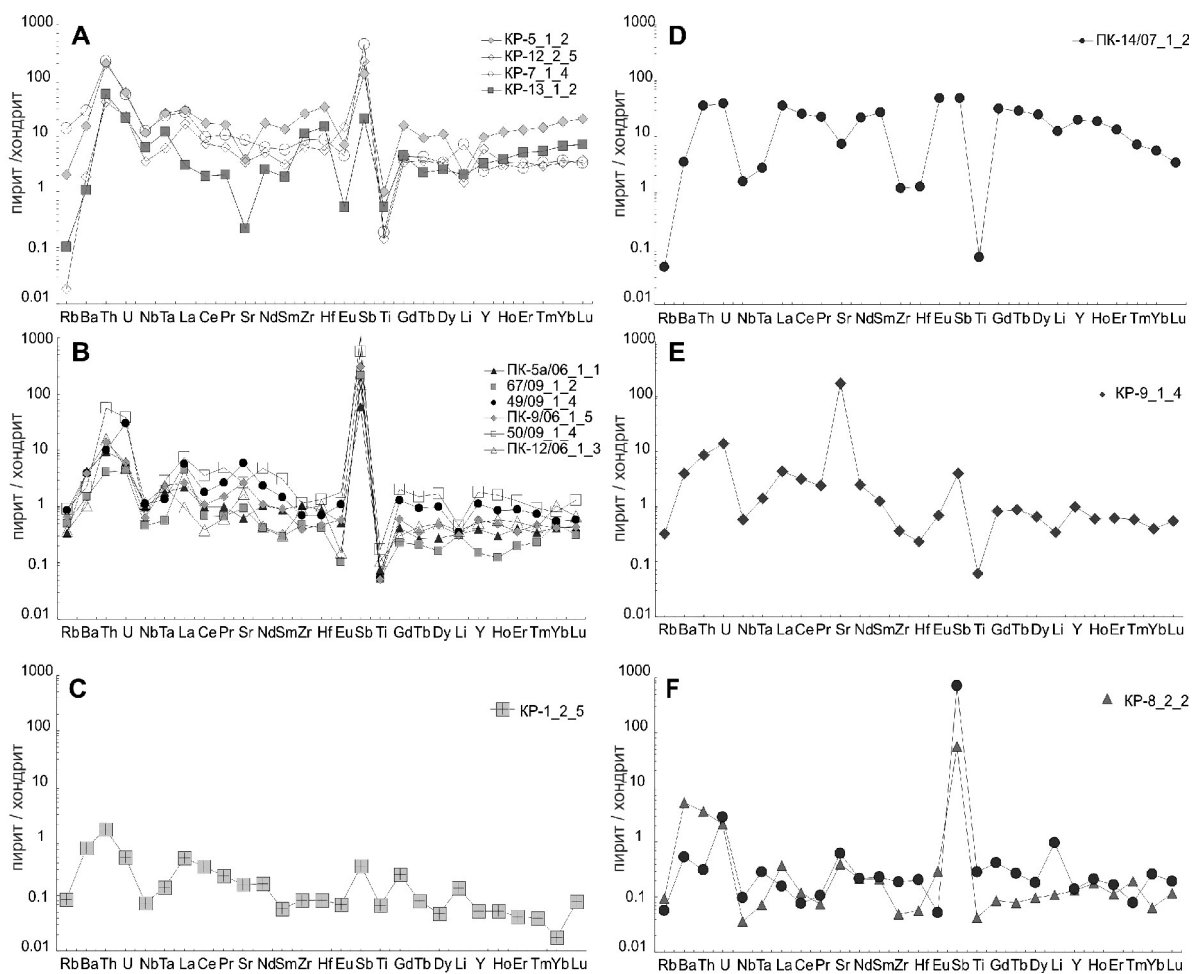


Рис. 3. Спайдерграммы пирита

и дополнительная группа **D**.

Группа А – пирит магматических комплексов – характеризуется повышенным уровнем содержания редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (5–10 хондритовых уровней) и наличием характеристических минимумов и максимумов – обогащение Ba, Th, Sb, REE и обеднение Ti, Eu, Sr, Nb, Rb (см. рис. 3, А). К этой группе относится пирит из габбро-диоритов (г. Аюдаг), плагиогранитов (г. Кастель), кластолитов дайки габбро-долеритов (в меланже таврического флиша в районе Симферопольского водохранилища). Исключение составляет пирит из песчаников готеривского яруса нижнего мела (село Верхоречье Бахчисарайского района).

Группа В – пирит осадочных комплексов – отличается более низким средним содержанием редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (1–6 хондритовых уровней), незначи-

тельным (по сравнению с хондритом) обогащением Th, U, Sb, обеднением Ti. Большинство редких и редкоземельных элементов имеют концентрации, приближенные к хондритовым (см. рис. 3, В). К данной группе относятся пириты карбонатных пород мезо-кайнозойского комплекса: от известняков титонского яруса верхней юры до известняков лютетского яруса эоцена.

Группа С – пирит – характеризуется минимальными содержаниями элементов–примесей на уровне ниже хондритового (1–0.1) при незначительном обогащении минеральной фазы Ba, Th, Sb, Gd, Li, Lu и обеднении Nb, Rb, Yb (см. рис. 3, С). Данное распределение элементов свойственно пиритам из глинистых известняков берриасского яруса нижнего мела из окрестности г. Феодосии, что, возможно, связано с его территориальной сопря-

женностью при формировании с нижележащими осадочными и эндогенными комплексами восточной части Горного Крыма с несколько иным геохимическим фоном в отличие от центральной его части.

Группа D объединяет переходные геохимические типы пирита (см. рис. 3, D, E, F), которые по содержанию элементов-примесей (по отношению к хондриту) и характеристическим максимумам и минимумам занимают промежуточное положение между основными группами. В эту группу попали пириты гидротермального происхождения и один из осадочного комплекса. Пирит из карбонатных прожилков ороговикованных пород таврической серии (T^3-J^1tv) из экзоконтактовой зоны плагиогранитов юго-западного склона г. Кагель (см. рис. 3, D) характеризуется повышенным уровнем содержания редких и редкоземельных элементов относительно хондрита, близким к пиритам группы A, но с другими характеристическими максимумами и минимумами. Он немного обогащен Th, U, REE, Eu, Sb и обеднен Ti. Две переходные разности дисульфидов железа – пирит с микровключениями марказита из гидротермальных жил в туфолоавовых толщах средней юры (*карьеры Петропавловский и Лозовое*) – отличаются низким содержанием элементов-примесей (ниже хондритового уровня) и обогащением Sb (см. рис. 3, F). Для пирита из тектонической трещины, пересекающей известняки верхней юры, при среднем содержании элементов-примесей (см. рис. 3, E) характерны существенное обогащение Sr и незначительное содержание Ba, Th, U, Sb относительно хондрита. Отметим, что для всех типов пирита характерен максимум Sb и минимум Ti относительно хондритового уровня.

Прецизионные исследования дисульфидов железа центральной (Лозовская зона смятия) части Горного Крыма показали: 1) пирит осадочных комплексов широкого возрастного диапазона (от T^3-J^1tv до E^2) характеризуется одним и тем же ви-

довым составом элементов-примесей и близкими значениями их содержания; 2) он наследует геохимические черты пирита магматических комплексов. Геохимическая однородность их состава указывает на то, что источником элементов-примесей пирита разновозрастных осадочных комплексов являлись одни и те же магматические образования и что его формирование было сопряжено в пространстве с комплексами эндогенной природы в результате «сбрасывания» элементов [1] на отдельных этапах геологической истории региона. Это было обусловлено существенным влиянием тектонического фактора и связанного с ним формирования гидротермальных и петрогенно-водных растворов, циркулировавших по вновь возникшим тектоническим трещинам, отчасти при денудации и размыве эндогенных образований и, возможно, осадочных комплексов. Это могло происходить на завершающем этапе киммерийской и в альпийскую фазы тектогенеза, в связи с формированием сначала Горно-Крымского структурного комплекса складчато-покровного строения, позднее «... неотектонически переработанного с развитием альпийских дислокаций...» [5, с. 29].

Типоморфное значение для пирита имеет отношение Co/Ni, широко используемое в качестве геохимического индикатора условий его образования. Содержание Ni и Co превышает кларковое на 1-2 порядка и колеблется в широких пределах (г/т): Co – от 1.5 до 189, Ni – от 1.6 до 841, хотя в пиритах из габбро-диоритов и плагиогранитов эти элементы находятся на уровне кларка для магматических пород. Наблюдаются значительные вариации содержаний данных элементов и в пиритах одной генетической группы – магматической, гидротермальной и осадочной, причем в этом ряду средние значения для Co уменьшаются, а для Ni увеличиваются. Соответственно отношение Co/Ni уменьшается от 51 в пирите из магматических комплексов до 3.3 в пирите из гидротермальных образова-

ний и 0.21 в пирите осадочных комплексов. Максимальные концентрации Ni наблюдаются в пиритах осадочных комплексов. Примечательно, что пириты из тектонической трещины, пересекающей верхнеюрские известняки, обеднены Ni и Co по сравнению с остальными, а пирит из песчаников готеривского яруса нижнего мела отличается повышенным содержанием Pb. Идентичный характер распределения элементов-примесей в пиритах большей части изученного стратиграфического разреза осадочного комплекса Горного Крыма указывает на постоянство состава источников сноса этих элементов, которыми являлись породы основного состава и образования коры выветривания по ним, так как на всем протяжении осадконакопления мезо-кайнозойских карбонатных отложений в пиритах присутствуют типоморфные элементы этих пород (Ni и Co). Типоморфные элементы пород ультраосновного и кислого состава, за исключением Pb, отсутствуют. Почему пириты из осадочных комплексов, начиная с готеривского яруса нижнего мела, значительно обогащены Ni, если пириты из магматических пород на три порядка обеднены этим элементом? Возможным объяснением этого феномена является поступление Ni в бассейн седиментации из кор выветривания, которые были развиты по основным породам в эпоху континентального развития территории Горного Крыма в доваланжин-готеривское время раннего мела. По мнению В.В. Юдина [17], поступление Ni могло происходить и из зоны Предгорной коллизионной сутуры с офиолитами.

Значения индикаторных отношений Th/Co-La/Sc, Sc-Th/Sc и Co/Ni позволяют заключить, что источником элементов-примесей в пиритах осадочных комплексов центральной части Горного Крыма и вмещающих их отложениях служили одни и те же магматические породы основного и среднего состава, сформировавшие единую геохимическую провинцию бассейна осадконакопления, в отличие от восточной его части. Соотношения Co и Ni в пиритах магматических и осадоч-

ных комплексов дополнительно также указывают на участие продуктов кор выветривания доваланжин-готеривского времени в формировании геохимического облика данной провинции.

Присутствие в составе элементов-примесей пирита полного набора редкоземельных элементов (REE) позволяет оценить степень их дифференцированности во всех породных комплексах Горного Крыма (рис. 4). Содержание REE в пирите магматических пород невысокое и колеблется 8 до 36 г/т. Наиболее выраженной степенью дифференцированности REE отличается *пирит из кластолита* дайки габбро-долеритов в меланже таврического флиша (обр. КР-12) $La/Yb=7.6$, спектр которого имеет слабый отрицательный наклон (рис. 4) и положительную европиевую аномалию ($Eu^N/Eu^{N*} = 1.58$).

Пирит из габбро-диоритов (г. Аюдаг – обр. КР-5) характеризуется слабой степенью дифференцированности REE – $La/Yb=2.1$ и дефицитом Eu ($Eu^N/Eu^{N*} = 0.16$). Распределение REE в пирите из плагиогранитов (г. Кагель – обр. КР-13) не дифференцировано – $La/Yb=0.83$. За счет небольшого обогащения HREE кривая распределения имеет слабый положительный наклон и выраженный европиевый минимум ($Eu^N/Eu^{N*} = 0.11$). *Пирит из гидротермальных образований* также различается по степени дифференцированности REE, содержание которых варьирует в широких пределах – от 0.26 до 49 г/т. Умеренной степенью дифференцированности REE ($La/Yb=8.2$) отличается пирит из карбонатных прожилков в ороговевших породах из экзоконтактовой зоны массива плагиогранитов г. Кагель (обр. ПК-14/07), слабой степенью дифференцированности ($La/Yb=3.8$) – пирит с микровключениями марказита из кальцит-сульфидных прожилков в туфолавовой толще средней юры Петропавловского карьера (обр. КР-8).

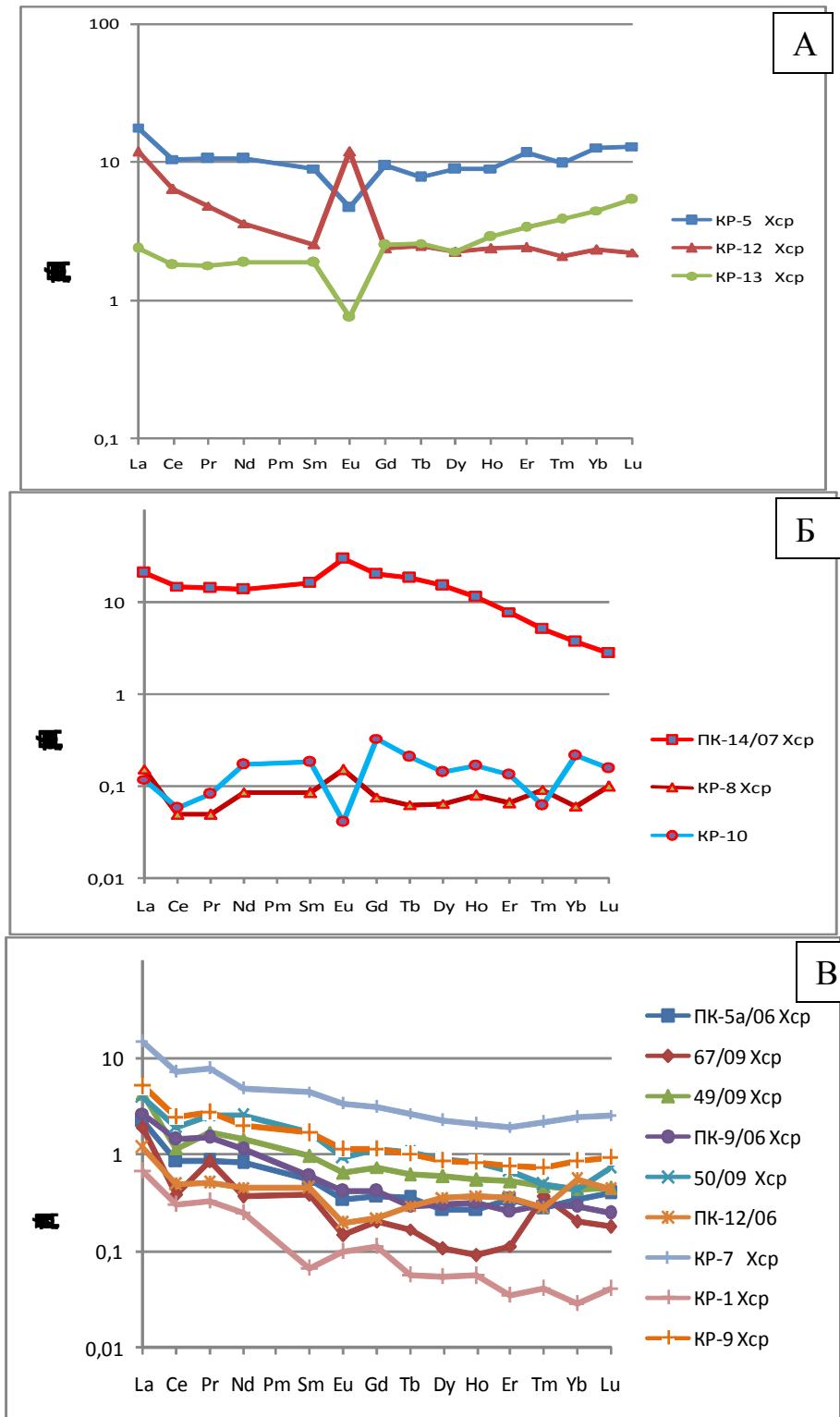


Рис. 4. Распределение редкоземельных элементов в пирите разных породных комплексов: А – магматических, Б – гидротермальных, В – осадочных

Недифференцированным характером REE ($La/Yb=0.82$) при большом дефиците Eu ($Eu^N/Eu^{N*}=0.05$) отличается пирит с микровключениями марказита

из кварц-карбонатных прожилков в туфоловой толще карьера «Лозовое» (обр. KP-10).

Пириты осадочных комплексов характеризуются близкой степенью дифференцированности REE при не-

высоком содержании (0.7-5.9 г/т). Их редкоземельные спектры имеют выраженный отрицательный наклон, указывающий на существенное фракционирование LREE. На спектрах часто присутствуют положительные или отрицательные аномалии различной интенсивности. Отношение La/Yb колеблется от 8.9 до 15.2 (среднее значение – 12.5, максимальное 35.6 – обр. КР-1). Все пириты характеризуются дефицитом Eu ($Eu^N/Eu^{N*} = 0.17-0.5$).

Положительная Eu-аномалия свидетельствует о близости источника поступления вещества, связанного с гидротермальными растворами, и о восстановительных условиях среды диагенеза во вмещающих осадочных породах [2, 3]. Для всех пиритов осадочного комплекса характерно наличие отрицательной аномалии Ce, характерной для окисленных вод океана [7], что указывает на участие океанских вод в формировании отложений осадочных комплексов Горного Крыма, признаки которого наследуются пиритами. Отметим, что отрицательная Ce-аномалия проявляется и в спектрах распределения REE пирита из гидротермальных образований туфолавовых толщ карьеров Петропавловский и Лозовое, что, вероятнее всего, свидетельствует о влиянии океанских вод при формировании гидротермальных систем, связанных с вулканическими процессами в этом районе.

Таким образом, степень дифференциации REE в пиритах из вмещающих их породных комплексов (эндогенных или осадочных) существенно различается и наряду с другими особенностями распределения редкоземельных элементов имеет индикаторное значение.

Заключение

В результате проведенных детальных минералогических и геохимических исследований дисульфидов железа осадочных и магматических комплексов Горного Крыма могут быть сделаны следующие выводы.

1. Среди дисульфидов железа наиболее широко распространен пирит и крайне редко – пирит с микровключениями марказита. По морфологии, строению и структурно-кристаллографическим особенностям пирит осадочных комплексов более разнообразен, чем пирит магматических комплексов, что является отражением различных условий его формирования, за исключением состава минеральных микровключений, который идентичен.

2. Пирит и пирит с микровключениями марказита с геохимической точки зрения можно рассматривать (*на данный отрезок геологического времени*) как конечные продукты геохимической эволюции породных комплексов Горного Крыма. Их минералого-геохимические особенности косвенно отражают геохимический фон вмещающих их осадочных пород, эндолитов и кластолитов. Геохимический их фон был сформирован при значительном влиянии тектонического фактора, проявленного на определенных этапах геологического развития Горного Крыма, и в меньшей степени – под влиянием гипергенных процессов.

3. Минералогические особенности дисульфидов железа и геохимическая специализация различных по способу образования вмещающих их породных комплексов отражаются в составе минеральных микровключений и элементов-примесей в пирите и пирите с микровключениями марказита, несмотря на то, что им присущ одинаковый элементный состав. Выделены геохимические группы **A**, **B**, **C** и **D**, которые являются геохимическими маркерами генетического происхождения дисульфидов железа и вмещающих их породных комплексов.

4. Значения индикаторных отношений (Th/Co-La/Sc, Sc-Th/Sc, Co/Ni) позволили заключить, что источником элементов-примесей в пиритах осадочных комплексов центральной части Горного Крыма, как и в самих вмещающих отложениях, служили одни и те же магматические породы основного и среднего состава, сформировавшие

единую геохимическую провинцию бассейна осадко- и пороодообразования. Соотношения Co и Ni в пиритах из магматических и осадочных комплексов указывают на участие продуктов кор выветривания доваланжин–готеривского времени раннего мела при формировании геохимического облика Горнокрымской провинции.

5. Состав эндогенных и осадочных комплексов Горного Крыма служит «петролитогенетическим» фактором при формировании геохимических особенностей сульфидной минерализации, помимо основного тектонического фактора. Эта связь наиболее очевидна при детальном анализе распределения редкоземельных, редких и индикаторных примесей в дисульфидах железа магматических и осадочных комплексов Горного Крыма.

Библиографический список

1. *Алексеев В.А.* Минералого-геохимические особенности и изменения геохимических систем со сверхкларковыми содержаниями металлов // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теоретический аспект). *Львов: Львівський державний університет імені Івана Франка*, 2003. С. 10–12.
2. *Батурак Г.И., Лоранж Ж.И., Фролова И.И.* Вулканическая аномалия в океанских фосфоритах // Докл. РАН. 2001. Т. 379, № 5. С. 647–650.
3. *Глазырин Е.А., Глазырина Н.В., Шкабурский М.Б.* Состав аутигенной сульфидизации как отражение минералогического потенциала петрофонда осадочных толщ // Актуальные вопросы литологии: матер. 8-го Урал. литолог. совещ./ ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010. С. 74–76.
4. *Леснов Ф.П.* Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2009. Кн.2. 190 с.
5. *Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А.* Киммерийская и альпийская тектоника Горного Крыма // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2006. Т. 81, вып. 3. С. 22–33.
6. *Прохоров В.Г.* Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию)// Тр. СНИИГИМС. Вып. 102. Красноярск: Краснояр. кн. изд-во, 1970. С. 90–169.

Различное структурное состояние, типоморфизм и геохимическая специализация дисульфидов железа из разных (*по возрасту, строению и генезису*) породных комплексов центральной и восточной части Горного Крыма хорошо согласуются с историей становления его структуры, а также петрофондом вмещающих их пород. Всестороннее минералогическое и геохимическое исследование пирита различных магматических и осадочных комплексов Горного Крыма подтверждают идею А. Е. Ферсмана о единстве минералогии, петрографии, геохимии и истории геологического развития Крыма. Эту научную идею на современном этапе развития аналитических и научно-технических методов исследований можно рассматривать как постулат при решении задач генетической минералогии и геологии.

7. *Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В.* Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Докл. РАН. 2003. Т.389, № 5. С. 672–676.
8. *Седаева К. М., Майорова Т. П., Устюгова К. С.* Пирит осадочных комплексов Горного Крыма // Збірник матеріалів міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій». Київ, 2010. С. 68–70.
9. *Седаева К.М., Светов С.А., Майорова Т.П., Устюгова К.С.* Пирит и марказит как индикаторы этапов истории геологического развития Горного Крыма// Матер. 9-го Урал. литолог. совещ. «Приоритетные и инновационные направления литологических исследований»/ ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2012. С. 156–158.
10. *Ферсман А.Е.* Барит из окрестностей Симферополя // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1906. Т. XX. С. 201–212.
11. *Ферсман А.Е.* К минералогии Симферопольского уезда // Изв. РАН. Сер. 6. СПб., 1907. Т. I, № 9. С. 247–260.
12. *Ферсман А.Е.* Материалы к исследованию группы палыгорскита. // Изв. РАН. Сер. 6. СПб., 1908. Т. II, №8. С. 637–666.
13. *Ферсман А.Е.* Материалы к исследованию цеолитов России. I. Леонгардит и ломонтит из окрестностей Симферополя // Тр. Геологиче-

- ского музея РАН. 1908. Т. II, вып. 6. С. 103–155.
14. *Ферсман А.Е.* Материалы к исследованию цеолитов России. II. Уэллсит из окрестностей Симферополя и его парагенезис // Тр. Геол. музея РАН. СПб., 1909. Т. III, вып. 5. С. 129–183.
 15. *Ферсман А.Е.* Химическая жизнь Крыма в ее прошлом и настоящем // Записки Крымского о-ва естествоиспытателей и любителей природы. Симферополь, 1914. Т. IV. С. 3–25.
 16. *Юдин В.В.* Симферопольский меланж // Докл. РАН. 1993. Т. 333, № 2. С. 250–252.
 17. *Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Saunders A.D., Norry M.J. (eds), *Magmatism in the ocean basins*. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. N 42. P. 313–345.

From Mineralogy to Geochemistry (by the Example of Pyrite from Rock Complexes of Crimea Mountain)

K.M. Sedaeva^a, T.P. Mayorova^{b, c}, S.A. Svetov^d, K.S. Ustjugova^b

^a Moscow State University, 119899, Moscow, Vorobyov Mountains, Department of Geology.
E-mail: sedaeva-mgu@mail.ru

^b Institute of Geology Komi Science Center, UD of RAS. 167982, Syktyvkar, Pervomaiskaya st., 54. E-mail: mayorova@geo.komisc.ru

^c Syktyvkar State University, 167001, Syktyvkar, October av., 55

^d Institute of Geology Karelian Science Center of RAS

E-mail: ssvetov@krc.karelia.ru

Integrated mineralogical and geochemical research of pyrites from magmatic and sedimentary complexes of Crimea Mountain is made with microprobe and precision LA-ICP-MS analyses and traditional techniques. The typomorphic and indicating features of pyrites are determined. According to the data of LA-ICP-MS analyses 48 elements of admixtures are established. The values of indicating relations such as Th/Co – La/Sc, Sc – Th/Sc, Co/Ni give the opportunity to conclude that magmatic rocks of basic and average composition are the source of elements in pyrites. The composition of endogenic and sedimentary complexes indicates to the geochemical peculiarities of sulfide mineralization as a specific petrographic and lithogenetic factor.

Key words: pyrite, geochemistry, TR-elements, mineral micro-inclusions, indicator relations, source rocks, Crimea Mountain.

Рецензент – доктор геолого-минералогических наук Р.Г. Ибламинов