

ФОСФОРИТ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ИБСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА). КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИТЫ АУТИГЕННОГО МИКРОМИНЕРАЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА

Ю. В. Глухов¹, Б. А. Макеев¹, В. Н. Филиппов¹, С. И. Исаенко¹, Д. А. Варламов²

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *Glukhov@geo.komisc.ru*

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Ранее в нескольких публикациях [1–3] мы приводили сведения об анатомии и особенностях минерального состава фосфорита из юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда, северо-восток Восточно-Европейской платформы, Республика Коми). В частности, в работе [2] мы показали, что для Fe- и Co-Ni-Fe-дисульфидов, встречающихся в ибском фосфорите, характерны два структурных полиморфа — пирит (куб. синг.) и марказит (ромб. синг.).

В данной статье мы оперативно приводим новые данные по примесной обогатённости и структурной принадлежности микровыделений сульфидов и ассоциирующих с ними минералов аутигенного парагенезиса юрского фосфорита Ибского проявления, полученные при помощи электронно-зондовой техники и спектроскопии комбинационного рассеяния. На этот раз были использованы аншлифы (фрагменты обр. 2377-ИБ-09), в отличие от предшествующей работы [1–3], в которой изучалась неотпрепарированная поверхность фосфорита.

Основная цель работы заключалась в выяснении распределения примесей в структурных полиморфах дисульфидов железа — пирите и марказите, имеющих в юрском фосфорите Ибского проявления.

Методы исследования

Структурная принадлежность минералов определялась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР регистрировались на спектрометре LabRam HR800 [Horiba Jobin Yvon], возбуждение красной линией 632.8 нм (He-Ne лазер, мощность — 20 мВт) и зелёной линией 514 нм (Ar-лазер, 120 мВт) при 300 К. Изучению при помощи спектроскопии КР подвергались выделения сульфидов, имеющие размеры не менее 1 мкм. В примерах с относительно крупными выделениями сульфидов (десятки микрон) определение структурной принадлежности проводилось в нескольких точках или по линейному профилю, что могло составлять по времени десятки минут (включая время сохранения результатов). Тестирование микронных объектов по профилю, по нашим оценкам, может достигать несколько часов, поэтому исследовательская тактика была направлена на то, чтобы охватить как можно больше выделений сульфидов. При размерах сульфидных выделений в 1–5 мкм замер спектроскопических характеристик проводился в «экономном режиме» — в одной точке.

Состав минералов изучался при помощи микронной техники: сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 (Jeol), система рентгеноспектрального микроанализа Link ISIS-300 (Oxford), рабочее напряжение — 20 кВ.

Экспериментальные результаты

Как мы уже отмечали ранее в работе [2], у сульфидов ибского фосфорита обнаруживаются самые разнообразные формы: включения в аллотигенных минералах и фрамбоиды (дофосфоритовые); биоморфозы и идиоморфные выделения (по типу «метакристаллов») — «фация замещения»; прожилки, вкрапления и совершенные кристаллы в пустотах — «фация выполнения». Данная типизация сульфидов достаточно условная. Она принята для удобства изложения материала о сульфидах, и, естественно, не учитывает всех нюансов их происхождения. Довольно сложно при разбиении сульфидов на типы учесть одновременно механизм кристаллизации, пространственное размещение, морфологию, время кристаллизации, трансформацию или влияние наложенных процессов, которые все вместе могут иметь логические области пересечения.

Раннедиагенетические сульфиды — «фация замещения»

Значительное распространение в ибском фосфорите получили различного рода биоморфозы. Сульфиды в этом случае замещают отмершие организмы и водоросли, наследуя их исходные разнообразные телесные формы. Примеры таких выделений приведены в серии электронных изображений на рис. 1. Размеры биоморфных выделений сульфидов находятся в диапазоне 1–100 мкм и определяются типом биоты, имеющим в каждом конкретном случае свои размерные особенности.

Как удалось нам выяснить при помощи спектроскопии КР [2], у сульфидов ибского фосфорита в общем, и у сульфидных биоморфоз, в частности, обнаруживаются два структурных типа — марказит и пирит, имеющие соответствующие пики в спектрах КР: 348, 387, 437 см⁻¹ — марказит; 325, 389 и 446 см⁻¹ — пирит (рис. 2). Визуально под оптическим микроскопом пириты выделяются относительно ярким кремово-желтым цветом. В сравнении с пиритами марказиты выглядят несколько тусклыми (серыми) и отличаются голубовато-зелеными тонами. В одном случае у биоморфного выделения, сложенного марказитом и пиритом можно было наблюдать отчётливые ростовые зоны у марказита (рис. 1, б).

Марказит, имеющий ромбическую структуру, как известно, является термодинамически метастабильной (неустойчивой) разновидностью дисульфида железа. По условиям происхождения среди аутигенных минералов фосфорита марказит — первичный (реликтовый), по-видимому, раннедиагенетический дисульфид железа, который со временем или при термическом воздействии преобразуется в пирит, имеющий кубическую решётку. В этом контексте обозначенные как раннедиагенетические сульфиды являются таковыми

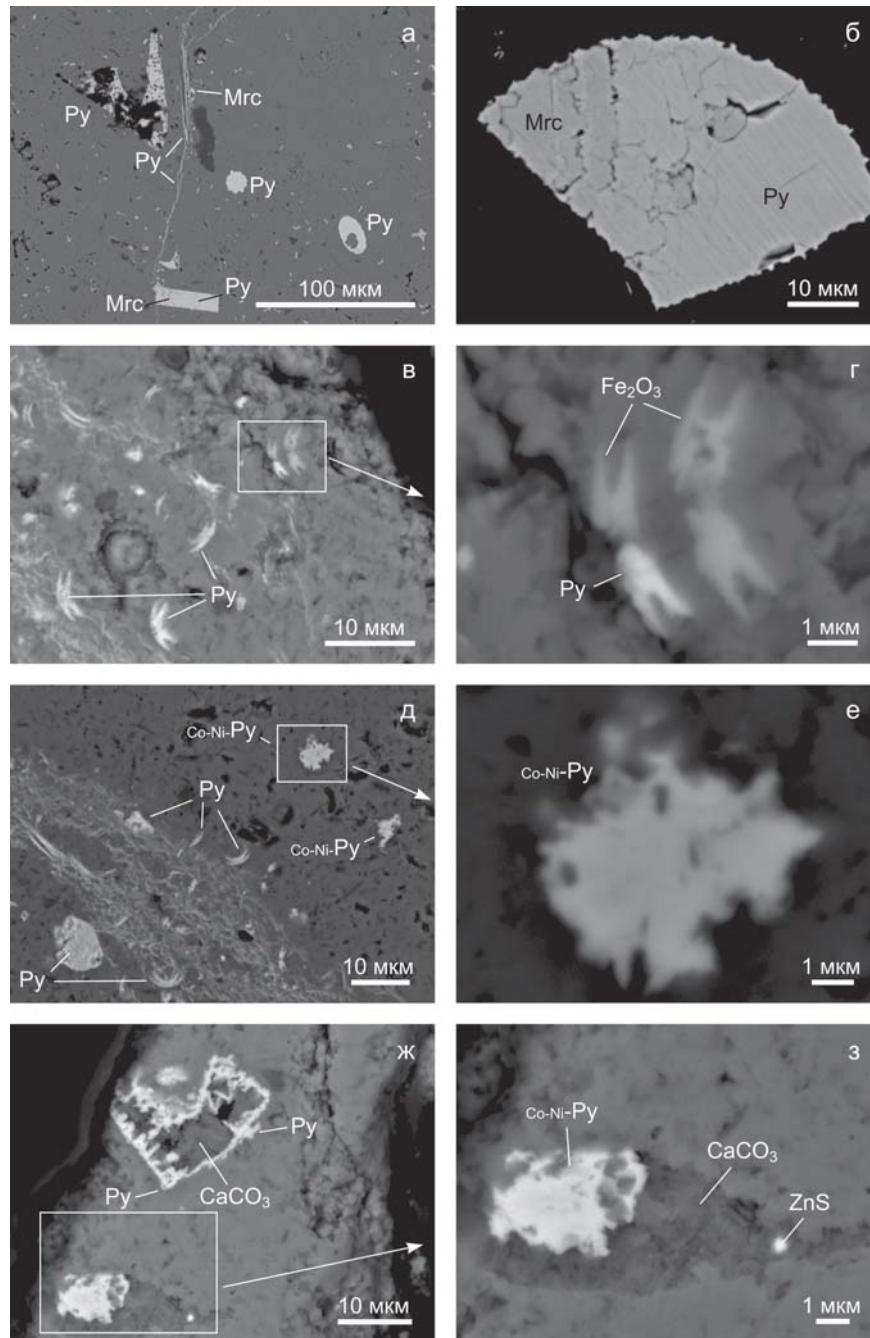


Рис. 1. Сульфиды ибского фосфорита (пояснения в тексте). JSM-6400, режим сканирования – обратнорассеянные электроны

только по отношению ко времени образования их телесных форм, которые со временем существенно не изменились. Однако, как видно, это не относится к их минеральной структуре. Пирит в марказит-пиритовой паре у одной и той же биоморфозы, разумеется, следует относить к образованию позднедиагенетическому.

Довольно часто встречались выделения, где пириты и марказиты обнаруживались совместно. В тоже время были случаи, когда зерна были представлены только пиритами или только марказитами. Последнее, думается, чаще всего возникает из-за произвольного характера сечений срастаний разных структурных типов сульфидов при изготовлении шлифов, когда срез может проходить через пирит и не пересекает марказит или наоборот – пересекает марказит и не затрагивает пирит. Также имеют место примеры действительно одно-

фазных выделений сульфидов (в особенности пиритов).

Проведённое микрозондовое изучение биоморфоз показало, что как у «первичных» метастабильных марказитов, так и у хронологически «вторичных» пиритов практически один и тот же беспримесный состав (т. е. содержания примесей меньше порога их обнаружения).

К «фашии замещения» следует относить выделения дисульфидов железа с идиоморфными очертаниями, росшие ещё, по-видимому, в гелевом субстрате (первичной фосфатоносной субстанции), и в настоящее время находящиеся в окружении мелких зёрен апатита фосфоритового агрегата. Возможно, так же в каких-то случаях данные сульфиды могут быть псевдоморфозами по раннедиагенетическим минералам. Один из примеров идиоморфного сульфидного выделения, имеющего, по всей видимости, призматический габит-

тус, приведен на рис. 1, а (внизу). Как и сульфидные биоморфозы, оно представляет собой бинарное марказит-пиритовое срастание и тоже имеет беспримесный состав.

Ранне- и позднедиагенетические сульфиды — «фа́ция выполнения»

Весьма разнообразны по морфологии и размеру выделения сульфидов, кристаллизовавшихся по механизму заполнения свободного пространства (рис. 1). Это различные прожилки, межзерновые и бесформенные вкрапления, а также друзовые образования. Для рассматриваемой группы сульфидов характерны всё те же «беспримесные» двухфазные марказит-пиритовые сростки. Некоторые из них приведены на рис. 1, а, б.

Интересующая нас *кобальт-никельсодержащая разновидность дисульфидов* оказалась сравнительно редкой. Среди 14 мелких осколков фосфорита с сульфидами, содержащими кобальт и никель, оказалось всего два. Среди шести крупных осколков фосфорита один осколок отличала повышенная насыщенность сульфидами. В других осколках, напротив, сульфидные выделения были очень мелкими (около микрона) и единичными. При изучении сульфидов фосфорита с помощью спектроскопии КР самое большое число выделений сульфидов было изучено нами на шлифованной поверхности осколка, изобилующего сульфидами. Однако, проведённое затем микрозондовое исследование не выявило в этом осколке каких-либо сульфидных фаз, обогащённых кобальтом и никелем. Остальные крупные осколки фосфорита, которые не изобиловали сульфидами, тоже изучались при помощи спектроскопии КР. Позднее, когда проводилась работа с использованием электронного микрозонда, выяснилось, что в этих ненасыщенных сульфидами кусках ибского фосфорита как раз и содержатся кобальт-никельсодержащие разновидности, но при работе с КР в поле нашего зрения они, к нашему сожалению, не попали. В этом случае оказались проанализированными только беспримесные сульфидные выделения.

По структурным характеристикам все без исключения кобальт-никельсодержащие дисульфиды оказались пиритами. В спектрах КР у данной группы присутствуют линии 335 и 369 см^{-1} (рис. 2, а). Сдвиг линий по сравнению со спектрами беспримесного пирита, по-видимому, обусловлен примесным обогащением кобальт-никельсодержащих дисульфидов, а также использованием иной техники возбуждения. Поскольку структурная диагностика сульфидов производилась в одной точке (в геометрическом центре сульфидного выделения), следует считать этот полученный результат не окончательным, требующим уточнения. Тем не менее, для определённости мы в дальнейшем всё же будем называть такие сульфиды пиритами. У кобальт-никельсодержащих пиритов оказались сравнительно небольшие размеры — 5–8 мкм. Форма их выделений специфична — звёздчатая, амёбовидная (рис. 1, д–з). Не исключено, что данные сульфиды выполняют какие-то биогенные пустоты. Такую морфологию ещё можно охарактеризовать как форму позднейших выделений. Концентрации кобальта и никеля в рассматриваемых пиритах разные, однако характер их распределения схожий. Больше всего кобальта и никеля со-

держится вблизи границ пиритовых выделений, т.е. эти примеси образуют кайму в них.

В изученных нами дисульфидах содержалось небольшое (десятые мас. %), количество меди, за редким исключением практически не меняющееся. Такое постоянство наталкивает на мысль, что это может быть вызвано попаданием посторонних ультрадисперсных медьсодержащих фаз в область анализа. К слову, одинаково слабые линии меди (десятые мас. % в пересчете) оказались характерными для спектров рентгеновского характеристического излучения многих других совершенно кристаллохимически различных минералов ибского фосфорита.

Мы абсолютно уверены в том, что в дисульфидах триады железа ибского фосфорита не содержатся изоморфные примеси цинка и свинца. Присутствие соответствующих линий в спектрах флюоресценции дисульфидов железа, как неоднократно удавалось наблюдать, обусловлено пространственной близостью к ним микронных и субмикронных самостоятельных фаз сульфидов цинка и свинца. Мы также склонны считать, что и появление в спектрах рентгеновской флюоресценции марганца во многих случаях обусловлено присутствием оксигидроксидных плёнок вокруг сульфидов, хотя и не исключаем возможности изоморфного замещения марганцем железа в их структуре, что отразилось в наших результатах пересчета данных по составу сульфидов.

Тиошпинели. При микрозондовом изучении аншлифов фосфорита так же, как в прошлой работе [2], были обнаружены фазы со стехиометрией тиошпинелей из группы линнеита. Как известно [6], в состав этой группы входят следующие минералы: линнеит Co_3S_4 , полидимит Ni_3S_4 , грейгит Fe_3S_4 , а также зигенит (Co,

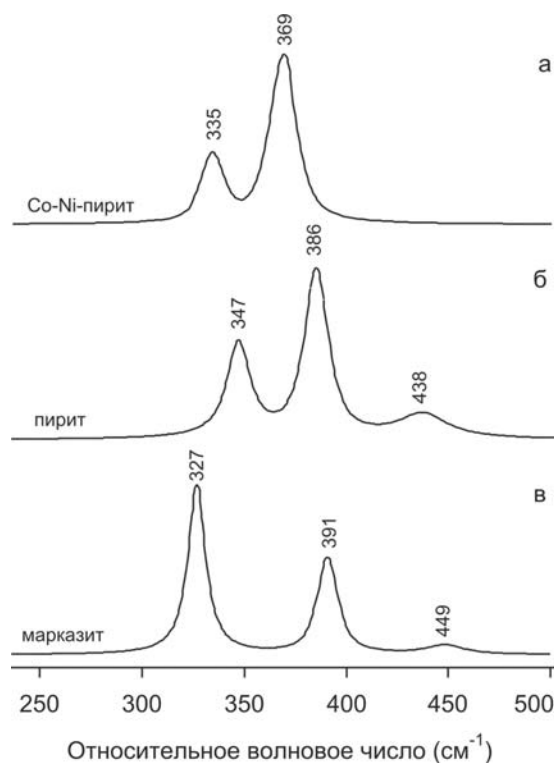


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (300 К) сульфидов ибского фосфорита. Режимы возбуждения: а — 514 нм (Ar-лазер, 120 мВт); б, в — (He-Ne лазер, мощность — 20 мВт)

Ni_3S_4 , виоларит FeNi_2S_4 , флетчерит $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$. Судя по сведениям, имеющимся в различных базах данных, в природе существуют также другие минеральные виды, изоструктурные линнеиту, у которых серу замещает селен, а в состав катионной части могут входить элементы платиновой группы, хром, кадмий, цинк, свинец и индий.

Фазы тиошпинелей удалось обнаружить в осколках фосфоритах с общим низким содержанием сульфидов. Среди тиошпинелей ибского фосфорита, характеризующихся отчётливым разнообразием, есть различия, близкие по составу к кобальт-никелевым зигенитам. Содержания кобальта и никеля в них достигают, соответственно, ~ 19 мас. % и ~ 36 мас. %. В ибском фосфорите присутствуют также тиошпинели, в которых помимо примесей кобальта (и никеля) содержится много железа и меди. Составы последних мы затрудняемся однозначно отнести к какой-либо из известных разновидностей тиошпинелей. Однако их можно охарактеризовать как медьсодержащий твёрдый раствор на основе крайних членов группы линнеита — Cu -грейгит-линнеит полидимит. Описываемые сульфиды заметно варьируют по содержаниям тиошпинелевых миналов. В двух составах больше всего содержалось железа (до ~ 23 мас. %) и меди (до ~ 17 мас. %). Один состав характеризовался повышенным содержанием железа (~ 16 мас. %). К сожалению, определить структурную принадлежность тиошпинелей ибского фосфорита при помощи спектроскопии КР нам пока не удалось. Возможно, это удастся сделать в будущем.

Отметим, что полученное при микрондовом изучении общее распределение составов кобальт-никельсодержащих пиритов и тиошпинелей (рис. 3) мало отличалось от того, что было показано нами в работе [2], где тестировалась свежая неотпрепарированная поверхность пробы-осколка ибского фосфорита. Очень хорошо воспроизвёлся линейный тренд, который отчётливо наблюдался на треугольной Co-Ni-Fe -диаграмме в работе [2]. В этом примере линия тренда выходит из вершины треугольника с составами, отвечающими чисто железистым сульфидам (пиритам и марказитам), и пересекает сторону треугольника « Co-Ni » в области составов с содержаниями никеля 70–80 мас. %.

Проведенное изучение аутигенных кобальт-никельсодержащих дисульфидов железа из фосфорита юрских отложений Ибского проявления показало, что все они относятся к одному и тому же структурному типу — пириту. Учитывая уровни концентрации в них кобальта и никеля, данные дисульфиды можно охарактеризовать как кобальт-никельсодержащие пириты (Co-Ni -пириты).

Co-Ni -пириты самым естественным образом отличаются по элементному составу от ранних и термодинамически метастабильных беспримесных марказитов и развивающихся по этим марказитам или пространственно ассоциирующих с ними таких же беспримесных пиритов. Содержания кобальта и никеля варьируют в отдельных участках (зонах) рассматриваемых Co-Ni -пиритов от пороговых значений (сотые мас. %) до первых десятков мас. %. Максимальные концентрации у кобальта и никеля, соответственно, составляют около 5 и 16 мас. %.

Особенность Co-Ni -пиритов выражена в их относительно редкой встречаемости. Оцениваемый диапазон концентрирования Co-Ni -пиритов, с учетом распространённости в нем сульфидов и содержания в нём никеля и кобальта, находится на границе десятых и сотых мас. %. Для сравнения содержание беспримесных пиритов в ибском фосфорите может составлять 1–2 мас. %. Размеры выделений Co-Ni -пиритов обычно составляют несколько микрон.

Пространственное размещение Co-Ni -пиритов в фосфорите отлично от беспримесных пиритов. Co-Ni -пириты не характерны для участков фосфорита с обильным выделением сульфидов и чаще обнаруживаются в зонах с редкой вкрапленностью сульфидов. Морфологию Co-Ni -пиритов можно охарактеризовать как формы выполнения микротрещин и сложных «амёбовидных» (по-видимому, нередко биогенных) пустот. В некоторых примерах пространство пустот осталось незаполненным. Возможно, до изготовления фосфоритовых препаратов, эти пустоты содержали жидкую или газовую фазу (как газовой-жидкие включения в минеральных индивидах). Такие же по смыслу, как и у Co-Ni -пиритов, формы позднейших выделений характерны для пространственно и парагенетически ассоциирующих с ними баритов, сульфидов цинка, и тиошпинелей переменного Cu -грейгит-линнеит-полидимитового состава.

В отношении происхождения Co-Ni -пиритов можно высказать следующие соображения. Особенности морфологии выделений позволяют утверждать, что по времени происхождения Co-Ni -пириты относятся к числу наиболее поздних сульфидов. Время их формирования уместно связывать с поздним диагенезом фосфоритоносных юрских отложений Сысольской впадины. Как было показано нами в работах [1–3], ибские фосфориты в настоящее время находятся в состоянии «полулитификации». Основным минералом ибского фосфорита апатит всё ещё содержит в структуре воду (в виде OH^- -группы) и анионы угольной кислоты (CO_3^{2-}). В фосфорите фрагментарно ещё сохранились в неизменённом виде диагенетически неустойчивые глинистые минералы.

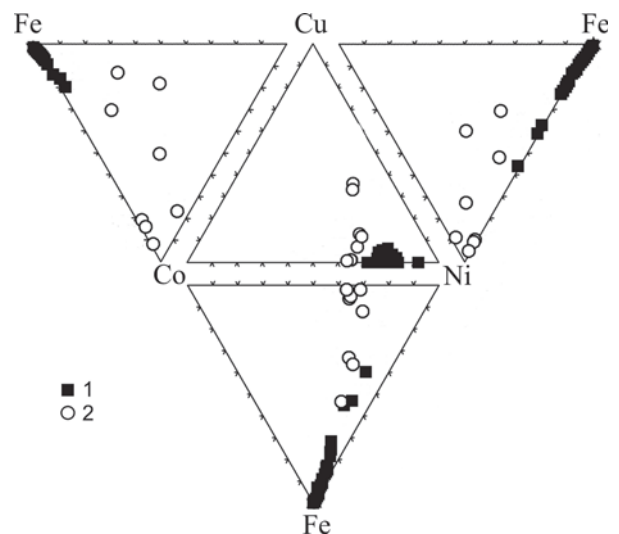


Рис. 3. Составы пиритов и тиошпинелей ибского фосфорита. 1 — пириты, 2 — тиошпинели. Из-за больших относительных погрешностей были удалены составы с суммой компонентов Cu , Co и Ni , не превышающих вместе 1.5 %

лы, полевые шпаты, карбонатный раковинный детрит и костные останки морских обитателей. В состоянии «полураспада» находятся раннекристаллизующиеся беспримесные марказиты, которые на сегодня примерно только наполовину заместились термодинамически более устойчивыми пиритами (тоже беспримесными).

Можно уверенно говорить о том, что исходно в юрских отложениях имелось достаточно вещества как для формирования фосфоритов, так и для сульфидов. Были костные остатки, которые дали фосфор для фосфорита. Органическое вещество, по-видимому, служило основным поставщиком серы для сульфидов. Сера, как известно, входит в состав аминокислот (метион и цистин). Вот почему основная наша версия происхождения ибского фосфорита — диагенетический ремобилизационный аутигенез. По понятным соображениям мы не касаемся здесь анализа отдельных обстоятельств, которые могли быть также важными для образования фосфорита (например, причины массового вымирания организмов в юре). Для этого в данной работе явно недостаточно соответствующего фактического материала.

Однако, если по вещественному составу протогенетичного детрита и обломочных аллотигенных минералов можно ещё как-то судить о происхождении основных компонентов фосфорита и содержащихся в нём аутигенных минералов, то в отношении происхождения примесных кобальта и никеля ясности немного. Данными по их первоначальным формам вхождения в минералы мы не располагаем. Судя по всему Co-Ni-пириты — отдельная самостоятельная эволюционная ветвь, сформировавшаяся при диагенезе фосфоритоносных юрских отложений и самих фосфоритов на поздней стадии этого процесса. Так, анализ взаимоотношений минеральных зёрен в прозрачных шлифах [1] показывает, что основная масса сульфидов (очевидно, беспримесных) первоначально кристаллизовалась ещё до появления глауконита и новообразованного (аутигенного) кварца. Эти два минерала относительно равномерно распределены по фосфориту, в том числе в минерализованных трещинах синерезиса, пронизывающих фосфоритовый желвак. Внутри этих трещин обильных выделений сульфидов нет. В то же время Co-Ni-пириты обнаруживаются в микротрещинах в глауконитах. Таким образом, Co-Ni-пириты — не только самые поздние сульфиды, но, по-видимому, и одни из самых поздних аутигенных минералов ибского фосфорита, кристаллизовавшихся в диагенезе. Можно предположить, что кобальт и никель связаны с фазовой трансформацией терригенного минерального вещества фосфоритов, основная масса которого была сосредоточена в тонкодисперсных глинистых комочках — копролитах, являющихся сорбентом различных рассеянных элементов. При диагенезе глинистое вещество трансформировалось в глауконит и кварц. Высвободившиеся при этом при никель и кобальт вошли в состав поздних пиритов и тиошинелей.

Установленное каёмчатое распределение примесей в Co-Ni-пиритах «амёбовидного» облика можно объяснить, приняв за основу модель заполнения свободного пространства. По-видимому, вначале на стенках пустот отлагался чистый дисульфид железа без кобальта и никеля. Затем кристаллизовался Co-Ni-пирит.

Иногда вслед за этим после чистого дисульфида вновь шла «вторая» волна» кристаллизации Co-Ni-пирита, затем оставшееся пространство вновь заполнялось чистым пиритом. Подобная картина зонального распределения примесей является типичной для bravoитов. В качестве уместного примера, в этой связи, упомянем работу Д. Вогана [5], описавшего зональные bravoиты (Милл Клоуз Маин, Дербишир, Англия; Маубах, Германия). Если в нашем случае и в примере с работой Вогана кайму у пиритов образовали и никель и кобальт, то в одной публикации [4] мы встретили также описание «чисто» кобальтовой каймы у пиритов из стратиформного объекта (Камото, Конго).

Авторы благодарны В. А. Салдину, давшему ценные консультации по вопросам диагенеза юрских отложений Восточно-Европейской платформы. Авторы ценят мнение Я. Э. Юдовича по поводу заражения никелем юрских отложений ВЕП, по сути указавшему авторам на возможную связь терригенной (глинистой) компоненты, глауконита и никеля в фосфоритах.

Исследования проводились при поддержке программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых Тимано-Североуральского региона», гранта НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Анатомия, структурные и вещественные характеристики / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 48–54.
2. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Аутигенные сульфидные микровключения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 55–62.
3. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Микроминеральные включения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 62–68.
4. Bartholomé P., Kateksha F., López-Ruiz J. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa) // Mineralium Deposita, 1971. Vol. 6. N 3. p.167–176.
5. Vaughan D. J. Zonal variation in bravoite // The American Mineralogist, 1969. Vol. 54. P. 1075–1083.
6. Wagner T., Cook N. J. Carrolite and related minerals of the linnæite group: Solid solutions and nomenclature in the light of new data from the Siegerland district, Germany // Canadian Mineralogist, 1999. V. 37. P. 545–558.