

## СЕРА В АПАТИТЕ ИЗ ПОРОД МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ СИСТЕМ УРАЛА

© 2012 г. А. И. Грабежев, Л. К. Воронина

Апатит является одним из немногих минералов-концентраторов серы в гранитоидах, что обусловлено хорошим изоморфизмом между анионом  $(\text{PO}_4)^{-3}$  и компенсирующей его заряд группой анионов  $(\text{SO}_4)^{-2}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{-4}$ . Вопросы изоморфизма в ряду апатит-эллестадит рассмотрены в работах [1, 3]. По Уралу имеются только немногочисленные давние анализы [2, 6], согласно которым количество серы в апатите из монзонитоидов Верхнеураль-

ского рудопроявления составляет 0.04–0.14 мас. %. В настоящее время нами проведено более полное микросондовое изучение (на приборе JXA-5) концентрации серы в апатите из гранитоидов и метасоматитов медно-порфировых объектов Урала. Гранитоиды практически все в той или иной степени пропилитизированы, серицитизированы и содержат гидротермальные сульфиды (от единичных зерен до значительной вкрапленности) [2].

**Таблица 1.** Средние содержания Fe и S в кристаллах апатита из пород некоторых порфировых месторождений (мас. %)

№ пп	№ пробы	№ зерна	Fe		S		n
			X	$\pm 1\sigma$	X	$\pm 1\sigma$	
1	616-54.4	1	0.12	0.01	0.20	0.01	13
		2	0.06	0.01	0.19	0.01	15
		3	0.29	0.17	0.16	0.01	16
		4	0.02	0.01	0.16	0.01	15
		5	0.04	0.01	0.14	0.04	16
		6	0.06	0.01	0.11	0.01	11
		7	0.10	0.02	0.10	0.05	15
		8	0.08	0.08	0.08	0.03	14
2	43-195	1	0.21	0.01	0.06	0.01	10
		2	0.14	0.02	0.04	0.01	12
		3	0.08	0.14	0.03	0.01	6
		4	0.05	0.04	0.02	0.02	14
3	3504-86	5–8	0.10–0.29		0.01–0.02		45
		1	0.37	0.06	0.05	0.01	17
		2	0.59	0.07	0.02	0.01	14
4	1105-570	3	0.29	0.01	0.02	0.01	14
		4–8	0.11–0.28		0.0–0.02		68
5	501-271	1–6	0.38–0.81		0.00–0.01		94
		7	1.82	0.04	0.00–0.01		9
6	6-330	1.2	0.30–0.63		0.02–0.05		42
		3	0.10–0.19		0.02–0.03		15
		4–6	0.13–0.32		0.01–0.02		45
6	6-330	1	0.40–0.63		0.04–0.06		10
		2	0.36–0.40		0.02–0.04		10
		3–5	0.02–0.16		0.00–0.02		49

Примечание. 1 – биотитовый монцогранодиорит (не содержит пирита), Талицкое месторождение; 2 – субвулканический диоритовый порфирит сильно серицитизированный, пиритизированный (около 4 мас. %), Березняковское месторождение; 3 – м/з диорит сильно серицитизированный, пиритизированный (до 12 мас. % пирита), Томинское месторождение; 4 – кварц-плагиоклазовый плагиогранолиорит-порфир биотитовый (пирита нет), Юбилейное месторождение; 5 – диорит сильно серицитизированный, пиритизированный (до 3 мас. % пирита), Тарутинское месторождение; 6 – плагиогранит с небольшим количеством хлорита, Вознесенское месторождение. Здесь и в других таблицах: X – среднее арифметическое,  $\sigma$  – квадратическое отклонение, n – количество определений. Анализы выполнены на микросонде JXA-5 (ИГТ УрО РАН).

Среднее содержание S в кристаллах апатита из минимально измененных диоритоидов большинства мелких (Mo)-Cu-порфировых объектов Урала составляет 0.01–0.04 мас. %, достигая в единичных кристаллах почти всех объектов 0.05–0.08 мас. % (табл. 1, 2). Апатит из серицитизированных-пропилитизированных гранитоидов кварцдиоритового состава двух наиболее крупных (Mo)-Cu-порфировых месторождений Урала (Гумешевского и Михеевского) также характеризуется низкими содержаниями S – обычно 0.01–0.03 мас. % (табл. 3, ан. 5–10). Таким образом, количество S в апатите магматитов кварцдиоритового состава не зависит от масштаба месторождений, характера метасоматического изменения гранитоидов и содержания пирита при небольшом его количестве (до 1–3 мас. %). Несколько повышенные содержания S наблюдаются во всех кристаллах апатита из повсеместно пропилитизированных и эпидотизированных пород обширной Саповской субвулканической структуры. Апатит из долеритов и прорывающих их диоритовых порфиритов, а также сильно пиритизированных долеритов (до 15 мас. % пирита), содержит (0.05–0.08)  $\pm 0.01$  мас. % S (табл. 4). Максимальная концентрация S в апатите (0.10–0.20 мас. %, табл. 1) наблюдается только в (Cu)-Mo-порфировых монзонитоидах Талицкого месторождения и вышеупомянутого Верхнеуральского рудопроявления.

Из других минералов гранитоидов значимые содержания S наблюдаются только в биотите. Количество серы в этом минерале из монзонитоидов крупного месторождения Рэй (штат Аризона) составляет 0.01–0.03 мас. %, а в замещающем его хлорите не превышает 0.01 мас. %, то есть при предрудном метасоматозе сера, как и хлор, может концентрироваться во флюиде и далее использоваться при отложении сульфидов [7]. Все другие гидроксильные и акцессорные минералы гранитоидов обычно содержат <0.01 мас. % S. Биотит в уральских порфировых диоритоидах встречается довольно редко (и преимущественно в виде реликтов). Исключение представляет Вознесенское месторожде-

**Таблица 2.** Средние содержания серы в кристаллах апатита из пород массивов Среднего Урала (мас. %)

№ пробы	№ зерна	Сера		n	
		X	±1σ		
68	1-5	0.015	0.005	47	
52.3	1-5	0.018	0.010	58	
100	1	0.063	0.010	11	
	2	0.053	0.014	12	
	3	0.049	0.015	9	
	4	0.025	0.005	6	
	5	0.015	0.005	4	
25.5	1	0.247	0.040	11	
	2	0.176	0.020	14	
	3	0.175	0.048	11	
	4	0.114	0.012	9	
	5	0.073	0.015	16	
	6	0.044	0.022	14	
	7	0.027	0.008	6	
80-51	1-4	0.005	0.005	36	
	239-25	10	0.063	0.019	10
		9	0.054	0.01	5
		8	0.048	0.009	8
566-28	6, 7	0.019	0.008	21	
	4, 5	0.019	0.007	13	
	3	0.010	0	4	
	1, 2	0.008	0.005	16	
199-35	1-5	0.012	0.003	44	
240-15	1, 2	0.015	0.007	31	
240-15	1-5	0.013	0.007	48	
	III	1-5	0.007	0.006	37

Примечание. Восточно-Артемовский массив, скв.1013. М/з и м/з-с/з кварцевые диориты: 68 – слабо серицитизированные; 52.3 – умеренно-сильно серицитизированные и пиритизированные; 100 и 25.5 – серицит-кварцевые метасоматиты пиритизированные. Алтынайский массив: 80-51, 566-28, 239-25 – соответственно среднезернистый амфиболовый диорит, кварцевый диорит и гранодиорит I фазы; 199-35 – гранит II фазы. Артемовский массив: 240-15 – амфиболовый кварцевый диорит I фазы; III – с/з-к/з амфибол-биотитовый гранит (с небольшим количеством калишпата) II фазы. Номер пробы соответствует номеру скважины и глубине отбора образца.

ние, где сильно проявлена биотитизация амфибола. Слабая биотитизация фиксируется также на нескольких других месторождениях. Первичный биотит очень характерен для объектов “монзонитовой” модели (Талицкое месторождение и Верхнеуральское рудопоявление). Апатит из этих месторождений содержит, как уже говорилось, повышенное количество S.

Наибольшая концентрация S фиксируется в апатите из метасоматитов, образующихся при кислотном выщелачивании. Так, в апатите из аподиоритового серицит-кварцевого метасоматита Восточно-Артемовского рудопоявления содержание S часто достигает 0.04–0.07, а в отдельных кристаллах – 0.11–0.25 мас. % (табл. 2). Наиболее детально нами изучены апомраморные кварц-пирит-карбонатные метасоматиты Гумешевского месторождения, выделяющегося обильным количеством пи-

**Таблица 3.** Средние содержания Fe и S в кристаллах апатита из пород Гумешевского и Михеевского месторождений (мас. %)

№ пп	№ пробы	№ зерна	Fe		S		n
			X	±1σ	X	±1σ	
1	3658-207	1	0.66	0.21	0.53	0.24	18
		2	0.14	0.02	0.14	0.01	12
		3	0.37	0.09	0.13	0.05	8
		4	0.33	0.09	0.12	0.07	13
		5	0.28	0.04	0.10	0.03	12
		6	0.30	0.05	0.07	0.01	19
2	3657-338	1	0.29	0.05	0.24	0.02	16
		2	0.63	0.14	0.12	0.03	12
		3	0.51	0.04	0.11	0.05	16
		4	0.48	0.05	0.09	0.01	7
3	3677-478	1	0.06	0.03	0.13	0.04	10
		2	0.07	0.01	0.08	0.02	7
		3	0.05	0.01	0.07	0.01	17
		4	0.12	0.01	0.04	0.01	12
		5	0.38	0.05	0.04	0.01	5
		6	0.22	0.04	0.03	0.01	13
4	3660-337	1	0.26	0.09	0.09	0.05	12
		2	0.02	0.02	0.03	0.03	12
		3	0.03	0.01	0.03	0.01	11
		4	0.03	0.02	0.02	0.02	9
		5	0.01	0.01	0.01	0.01	11
		6	0.01	0.01	0.01	0.01	6
5	3716-165	1, 2	0.10–0.20		0.01–0.02		33
		2–5	0.20–0.37		0.00–0.03		47
6	Гу-1-1	1	0.10	0.01	0.07	0.01	7
		2, 3	0.11–0.24		0.00–0.03		32
		4	0.18–0.32		0.02–0.04		5
		5	0.27–0.31		0.00		19
		6	0.65	0.09	0.00–0.01		8
		7	0.05–0.25	0.00–0.01		43	
7	Гу-1-2	2–4	0.05–0.25		0.00–0.01		43
		5, 6	0.28   0.05		0.00–0.01		28
8	3887-451	1	0.04–0.10		0.01–0.03		15
		2, 3	0.25	0.04	0.00–0.01		30
9	3063-171	4	0.83	0.07	0.00–0.01		10
		1–3	0.07	0.02	0.04	0.01	52
10	3063-185	4, 5	0.10	0.01	0.03	0.01	22
		1	0.14	0.02	0.02	0.01	13
		2	0.39	0.04	0.01	0.01	8
		4	0.08	0.04	0.01	0.01	65

Примечание. 1–8 – Гумешевское месторождение: 1 – мрамор с густой вкрапленностью пирита и халькопирита (всего 40 об. %); 2 – пирит(3 об.%)–магнетит(20 об.%)–кварц-карбонатный метасоматит по мрамору; 3 – биотит-пирит(20 об.%)–кальцитовый метасоматит, резко полосчатый по мрамору; 4 – мрамор с густой вкрапленностью пирита (до 60 об.%) без анкерита; 5 – кварцевый диорит-диоритовый порфирит соссюритизированный; 6, 7 – кварцевый диорит, слабо серицитизированный и хлоритизированный; 8 – габбро-диоритовый порфирит, жильный, без рудных минералов. 9–10 – Михеевское месторождение: 9 – кварцевый диорит, не содержащий темноцветных минералов (местами встречаются остатки эпидота); 10 – диоритовый порфирит.

рита в гидротермалитах. Среднее содержание S в новообразованных кристаллах апатита обычно составляет 0.07–0.14 мас. %, а в двух кристал-

**Таблица 4.** Средние содержания Fe и S в апатите из пород Саповского пиритового проявления (мас. %)

№ пп	Номер пробы	№ зерна	Fe		S		n
			X	$\pm 1\sigma$	X	$\pm 1\sigma$	
1	3-71.2	1,2	0.44	0.05	0.08	0.01	33
		3-5	0.76	0.25	0.08	0.01	55
2	5-127.5	1,2	0.63	0.06	0.06	0.01	21
		3	0.66	0.05	0.07	0.01	24
4	5-95	1-3	0.26	0.05	0.05	0.01	37
		4-6	0.60	0.10	0.05	0.01	42
5	5-107	1-4	0.35	0.04	0.05	0.01	66
		5,6	0.79	0.13	0.05	0.01	29
6	10-87.8	1-4	0.63	0.07	0.06	0.01	51
		4	1.70	0.08	0.05	0.00	6

Примечание. 1 – базальт хлоритизированный и эпидотизированный, 2 – базальт очень сильно пиритизированный и эпидотизированный, 3 – эпидотит по базальту, 4–6 – плагиоклазовые диоритовые порфиры полностью хлоритизированные и эпидотизированные. Номер пробы соответствует номеру скважины и глубине отбора образца.

лах – 0.24–0.53 мас. %. При этом значения  $\pm 1\sigma$  невелики (обычно 0.01–0.05 мас. %). В то же время в трех кристаллах среднее содержание составляет всего 0.01–0.04 мас. %. Таким образом, активность S во флюиде имеет тенденцию увеличиваться при ошелачивании кислотного флюида. Количество Fe варьирует по отдельным кристаллам в интервале 0.04–0.80 (обычно 0.1–0.3) мас. % при низкой величине  $1\sigma$  (0.01–0.10 мас. %). В пределах отдельных проб кристаллы апатита могут заметно отличаться по содержанию Fe. Наиболее высокие содержания Fe (0.3–0.8 мас. %) характерны для всех кристаллов апатита Саповского пиритового проявления. Между содержаниями S и Fe в апатите всех объектов корреляция отсутствует. Распределение S и Fe в отдельных кристаллах апатита не отвечает стабильным закономерностям.

В рудоносных хлоритизированных гранитоидах (частично монзонитоидного состава) медно-порфинового месторождения Рэй количество S в апатите довольно постоянно, составляя 0.04–0.06, редко до 0.11–0.17, мас. % [8]. Примерно такие же содержания приводятся для ряда других медно-порфиновых месторождений Америки. Более сложная картина намечается в случае присутствия магматического или метасоматического ангидрита. Таким образом, небольшое количество S всегда присутствует в апатите медно-порфиновых гранитоидов, увеличиваясь с возрастанием их щелочности. Однако суммарное количество S, связанное с минералами, очень мало. В тоже время содержание S в расплавах основных магм достигает, судя по силикатным расплавленным включениям и экспериментальным данным, 0.1 мас. % [4]. Избыточная сера может сбрасываться в газовую

фазу и расплавные сульфидные включения, широко распространенные в порфириновых гранитоидах (до 0.1 мас. % и более, по Л.Н. Когарко и другим авторам). Высокое содержание S (и Cu) в таких включениях обусловлено тем, что коэффициенты распределения этих элементов резко сдвинуты в пользу газовых фаз и расплавных сульфидных фаз – в 300–500 и более раз. Коэффициенты распределения S между апатитом и расплавом в сотни раз меньше, определяясь фугитивностью кислорода, температурой и другими факторами [9 и др.]. Разработка вопросов эволюции порфириновых магм (на основе изучения включений различного типа), часто сопровождающейся концентрацией серы и рудных элементов, сейчас является одним из наиболее “продвинутого” направлений в рудной геологии. Эмпирическая часть проблемы частично отражена в обзоре [10]. Достаточно ясно, что гипотетические газовые потоки из района земного ядра [5] являются далеко не единственными источниками серы и рудного вещества.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-05-00103а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева З.В., Лицарев М.А., Органова Н.И. О природном сульфатите // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 3. С. 577–580.
2. Грабежев А.И., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфириновых месторождений. Екатеринбург : УФАН, 1992. 199 с.
3. Грабежев А.И., Гмыра В.Г., Пальгуева Г.В. Гидроксиллестадитовые метасоматиты из Гумешевского скарново-медно-порфирикового месторождения (Средний Урал) // Докл. АН. 2004. Т. 394, № 5. С. 659–661.
4. Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В. и др. Средний состав базитовых магм и мантийных источников островных дуг и активных континентальных окраин по данным изучения расплавленных включений и закалочных стекол пород // Петрология. 2010. № 1. С. 3–28.
5. Малышев А.И. Сера в магматическом рудообразовании. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. 189 с.
6. Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. 392 с.
7. Banks N.G. Biotite as a source of some of the sulfur in porphyry copper deposits // Econ. Geol. 1973. V. 68, № 5. P. 697–702.
8. Banks N.G. Sulfur and copper in magma and rocks: Ray porphyry copper deposit, Pinal County, Arizona // Advance in geology of the porphyry copper deposits. Tucson. Arizona. 1983. P. 227–257.
9. Peng G., Luhr J.F., McGee J.J. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite // Amer. Mineralogist. 1997. V. 82. P. 1210–1224.
10. Sillitoe R.H. Porphyry copper systems // Econ. Geol. 2010. V. 105, № 1. P. 3–41.