

УДК 549.324.31:550.4:552.5:552.3(477.75)

К.М. Седаева<sup>1</sup>, Т.П. Майорова<sup>2</sup>, К.С. Устюгова<sup>3</sup>, С.А. Светов<sup>4</sup>, В.Н. Филиппов<sup>5</sup>

## ПИРИТ ОСАДОЧНЫХ И МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГОРНОГО КРЫМА И ЕГО МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Комплексное минералого-геохимическое исследование пиритов магматических и осадочных комплексов Горного Крыма, выполненное с применением минералогического, рентгеноспектрального микрозондового, прецизионного (LA-ICP-MS) анализов и традиционных методов, позволило выявить их типоморфные (индикаторные) признаки. Показано, что геохимический состав пиритов отражает генетическую природу вмещающих пород. Пирит осадочных комплексов наследует геохимические черты пирита магматических комплексов. Повышенное содержание элементов-примесей, установленных методом LA-ICP-MS, обусловлено наличием в пирите минеральных микровключений, контролируемых составом и геохимической специализацией вмещающих пород. Разное структурное состояние, типоморфизм и геохимическая специализация дисульфидов железа из отличающихся по возрасту, строению и генезису породных комплексов центрального и восточного районов Горного Крыма хорошо согласуются с историей становления его структуры, сформированной в киммерийскую тектоническую эпоху и переработанную на альпийском этапе.

*Ключевые слова:* пирит, минералогия, геохимия, условия образования, Горный Крым.

Integrated mineralogical-geochemical research of pyrites from magmatic and sedimentary complexes of Mountainous Crimea made with mineralogical, X-ray spectral microsonde, precision LA-ICP-MS analyses and traditional techniques lead us to determination of typomorphic and indicating features. Geochemical compound of pyrites reflecting genesis of bed rocks is shown. Pyrite from sedimentary complexes derives geochemical features of pyrite from magmatic complexes of distributive province of sedimentation basin. Increase in impurity elements' content determined by LA-ICP-MS analysis is controlled by presence mineral microinclusions in pyrite defined by compound and geochemical specialization of bed rocks. Difference in structural state, typomorphism and geochemical specialization iron dioxides from different (by age, structure and genesis) rock complexes of Central and Eastern regions of Mountainous Crimea corresponds to establishing history of its structure, formed in Cimmerian tectonic period and overworked during Alpine folding.

*Key words:* pyrite, mineralogy, geochemistry, formation conditions, Mountainous Crimea.

**Введение.** Из всего многообразия минерального мира кварц и пирит — наиболее распространенные минералы эндогенных и экзогенных комплексов разных возраста и генезиса. Пирит, как и кварц, обладает: 1) четкой морфологической обособленностью и хорошо выраженными границами зерен и кристаллов в агрегатах; 2) высокой чувствительностью к син- и эпигенетическим трансформациям; 4) емкой «минералогической памятью», выраженной в типоморфных (индикаторных) признаках, фиксирующих изменения физико-химических условий среды минералообразования. Установлено, что пирит — индикатор разных стадий и этапов минералообразования экзогенных и эндогенных (особенно рудных) комплексов и многих геологических процессов [Авакян, 1970; Прохоров, 1970; Щербина, 1976; Алпатов, 2001; Викулов и др., 2002]. Подчеркнем, что до настоящего времени все-

стороннее минералого-геохимическое исследование пирита из разных породных комплексов Горного Крыма практически не проводилось. В связи с этим цель работы заключалась в изучении и сопоставлении морфологии и геохимии пирита из генетически разных (отличающихся по способу и условию образования) осадочных и магматических комплексов Горного Крыма.

**Материалы и методы исследования.** Из осадочного мезозойско-кайнозойского комплекса Горного Крыма исследованы конкреции пирита, собранные авторами, а также любезно предоставленные академиком КАН и АГНУ В.В. Юдиным. Изучен пирит из разных литологических типов пород: 1) песчаников и алевритоглинистых пород флишевых отложений таврической серии (T<sub>3</sub>-J<sub>1</sub>tv); 2) верхнетриасовых аргиллитов (T<sub>3</sub>); 3) верхнеюрских биогенных известняков (J<sub>3</sub>t);

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра литологии и морской геологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; *e-mail:* sedaeva-mgu@mail.ru

<sup>2</sup> Сыктывкарский государственный университет, кафедра геологии, доцент, канд. геол.-минер. н.; *e-mail:* mayorova@geo.komis.ru

<sup>3</sup> Сыктывкарский государственный университет, кафедра геологии, аспирант; *e-mail:* zelenika@list.ru

<sup>4</sup> Институт геологии Карельского научного центра РАН, зам. директора, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail:* ssvetov@krs.karelia.ru

<sup>5</sup> Институт геологии Коми научного центра УрОРАН, ст. науч. с.; *e-mail:* philippov@geo.komis.ru

4) глинистых известняков берриасского яруса ( $K_1b$ ); 5) песчаников готеривского яруса ( $K_1h$ ); 6) из контакта органогенных известняков барремского яруса ( $K_1br$ ) с глинами аптского яруса нижнего мела ( $K_1a_1$ ); 7) верхнемеловых глинистых известняков сеноманского яруса ( $K_2s$ ); 8) палеоценовых биогенных известняков танетского яруса ( $E_1^3t$ ) и 9) эоценовых нуммулитовых известняков лютетского яруса ( $E_2^2l$ ). Из эндогенного комплекса изучен пирит среднеюрских эффузивных и интрузивных магматических образований ( $J_2$ ).

Пирит изучали комплексом минералого-петрографических и геохимических методов, на основе этого выявлены индикаторные признаки, используемые в дальнейшем для установления генезиса, условий образования и позиции в геологической истории развития Крыма. На первом этапе изучали минералогию, петрографические и литологические особенности образцов из магматических и осадочных комплексов, что позволило уточнить и дополнить геологическую и генетическую характеристику вмещающих пород, а также установить характер и степень их пиритизации. Лабораторно-аналитические исследования состава и строения пирита включали рентгеноструктурный, электронно-микроскопический и рентгеноспектральный микроанализ (с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link» в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН).

Акцент сделан на прецизионном анализе содержания редких и редкоземельных элементов в пирите, поэтому детально опишем использованную методику. Измерения проводились на квадрупольным масс-спектрометре X-SERIES-2 фирмы «Thermo scientific» с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro («New Wave research») в Институте геологии КарНЦ РАН. Приставка включает учетверенный по

частоте лазер Nd YAG с длиной волны 266 нм. Анализ химического состава проводили при следующих параметрах работы лазера: энергия — 0,133 мДж, скорость сканирования — 70 мкм/с, частота повторения импульсов — 10 Гц. Размер пятна в эксперименте (площадной анализ химического состава) для достижения максимальной достоверности результата увеличен до 515 мкм. Для очистки возможного загрязнения поверхности исследуемого образца верхнюю часть пробы испаряли холостым проходом лазера без измерений (с идентичными параметрами работы лазера). Количественный анализ осуществлялся по внешней калибровке (стандарт NIST 612). По результатам исследований сформирована база данных, включающая около 200 прецизионных анализов состава минеральных фаз Li, Be, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U.

Таким образом, в ходе комплексного исследования изучены следующие характеристики пирита: морфология и микростроение, химический состав, состав элементов-примесей, параметры элементарной решетки, которые авторы рассматривают в качестве типоморфных признаков. Полученные результаты анализировались, во-первых, применительно к генетической принадлежности вмещающих пород; во-вторых, для установления локализации этих пород в конкретных структурно-тектонических зонах и, в-третьих, с учетом распределения в них элементов-примесей и минеральных микропарагенезов. Данные, полученные в результате комплексного исследования пирита, представлены ниже.

**Результаты исследований и их обсуждение. Геологическая характеристика «пиритоносных» породных комплексов.** Пирит в Горном Крыму встречается

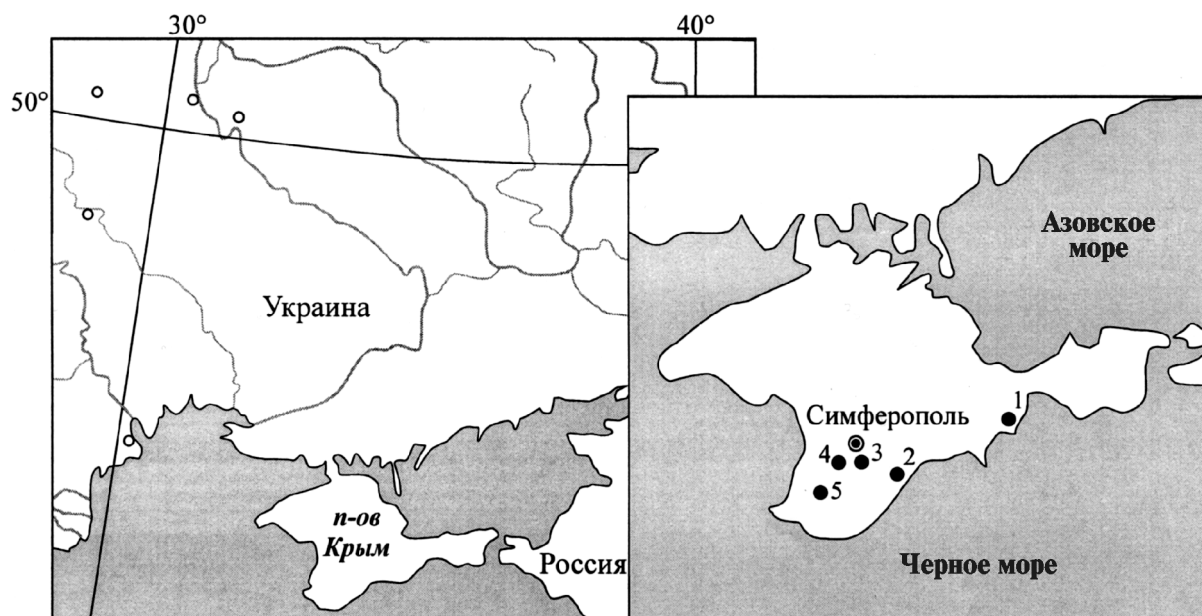


Рис. 1. Схема отбора образцов пирита: 1 — окрестности г. Феодосия; 2 — район г. Алушта; 3 — Симферопольский район; 4 — Бахчисарайский район; 5 — с. Голубинка

в отличающихся по составу, строению и возрасту мезозойско-кайнозойских породных комплексах (рис. 1), сформировавшихся в орогенную или субплатформенную фазу развития региона. Пирит встречается как в среднеюрских магматических ( $J_2$ ), так и в осадочных комплексах верхнего триаса–нижней юры ( $T_3-J_1tv$ ), верхней юры ( $J_3t$ ), нижнего и верхнего мела ( $K_1b-K_2s$ ), палеоцена ( $E_1^3t$ ) и эоцена ( $E_2^2t$ ). Образование и приуроченность пирита осадочных комплексов к тем или иным интервалам разреза мезозойско-кайнозойских отложений обусловлено, как правило, седиментационными (литолого-фациальными) факторами. Вследствие этого его распространение по разрезу крайне неравномерно. В терригенных породах кварц-силикатного и алюмосиликатного состава (в песчаниках, алевролитах, глинах и аргиллитах) его содержание не превышает 1–1,5%, а в известняках — 0,01–0,5%. Появление и дальнейшее формирование пирита происходило на стадии позднего диагенеза и катагенеза, а для пирита из пород таврической серии ( $T_3-J_1tv$ ) — на стадии метагенеза. Это обусловлено перераспределением исходного вещества осадка в связи с его стадийным преобразованием в зонах литогенеза, отсутствием синхронного с ним новообразования кремнезема (халцедона, кварца) и наличием захороненного и рассеянного органического вещества (ОВ и РОВ), а отчасти глинистой составляющей (особенно для карбонатных пород).

В магматических комплексах пирит отмечен крайне редко, его содержание не превышает 0,05–0,1%. Пирит наблюдается: 1) среди среднеюрских эффузивных и интрузивных образований ( $J_2$ ) складчато-надвигового комплекса в центральной части (Лозовская зона) Горного Крыма; 2) в тектонических трещинах и 3) в зонах надвиговых меланжей [Юдин, 1993, 2011], вдоль которых циркулировали гидротермальные растворы, смешиваясь нередко в верхних горизонтах с петрогенными (талассогенными) водами. Пирит представлен в виде *крупных кристаллов* в плагиогранитах (г. Кастель, севернее г. Алушта), габбродиоритах (г. Аюдаг, западнее г. Алушта), базальтах и микродиоритах (карьеры Ново-Петропавловский и Лозовое, южнее г. Симферополь), а также *прожилков* в кальцит-сульфидных, кварц-карбонатных и карбонатных гидротермальных жилах, пронизывающих породы туфолововой ( $J_2$ ) пачки (кlastолиты, карьеры Ново-Петропавловский и Лозовое) и ороговикованные породы таврической серии ( $T_3-J_1tv$ ) в экзоконтактовой зоне плагиогранитов г. Кастель [Седаева и др., 2010]. Формирование пирита эндогенных комплексов связано с одновременным проявлением активизационных тектоно-магматических процессов на отдельных этапах геологической истории развития Горного Крыма, что обусловило возобновление гидротермальных процессов [Седаева и др., 2012]. Это могло происходить на завершающем этапе киммерийской и отчасти в альпийскую тектоническую эпоху [Милеев и др., 2006, 2009]. Отдельно следует

отметить пирит в зонах надвиговых меланжей [Юдин, 1993, 2011].

**Морфология и строение пирита.** Пирит в осадочных комплексах встречается чаще всего в виде конкреций (диаметр 1–5 см) изометричной, удлиненной, почковидной или каплевидной формы. Для него характерно массивное, зернистое, радиально-лучистое или концентрически-зональное строение как неограниченных, так и ограниченных с поверхности кристаллов (размер от 1 до 4 мм) преимущественно кубооктаэдрического, реже кубического габитуса (рис. 2). Изредка встречаются сростки кристаллов и сферолиты пирита (рис. 2, б). Форма пирита из магматических комплексов менее разнообразна (рис. 2, к–м), в основном это кристаллы кубического габитуса или их сростки. Для пирита из гидротермальных жил характерны одиночные мелкие (<1 см) кристаллы или их друзовидные сростки. Они имеют преимущественно кубический габитус, но встречаются и более сложные (кубооктаэдрические и пентагондодекаэдрические) формы.

По данным фотометода выявлено, что пирит осадочных комплексов представлен поликристаллическими (62%), реже монокристаллическими образованиями (38%), пирит эндогенных комплексов, как правило, монокристаллический. Пирит из осадочных комплексов формировался как в неравновесных, так и в равновесных условиях среды минералообразования. В первом случае происходило формирование поликристаллических образований из-за очень высокой скорости кристаллизации, а во втором — монокристаллических. Пирит из интрузивных пород и гидротермальных жил формировался в близких условиях, характеризующихся небольшой скоростью роста, постоянным поступлением раствора, его слабым пересыщением и медленным снижением температуры среды минералообразования [Пашнина, 2008].

**Структурно-кристаллографические особенности пирита.** По данным рентгеноструктурного анализа дисульфид железа почти во всех породных комплексах представлен пиритом. Исключение составляют выделения дисульфида железа в глинисто-сидеритовой конкреции из отложений таврической серии (рис. 2, а, образец К-11) и кальцит-кварцевой жилы в туфолововой пачке карьера Лозовое (табл. 1, образец К-10), на рентгенограммах которых наряду с пиритовыми линиями проявились линии марказита (рис. 3). По данным приближенно-количественного спектрального анализа пириты с микровключениями марказита (или незавершенным фазовым переходом марказит–пирит) отличаются повышенным средним содержанием (мас.%) Cu (0,25), P (0,14) и Mn (0,95) [Седаева и др., 2010].

Повышенное содержание петрогенных (P, Mn) и отчасти рудогенных (Cu) элементов-примесей косвенно указывает на близость расположения магматических комплексов к бассейнам осадкообразования, среди отложений которых формировались

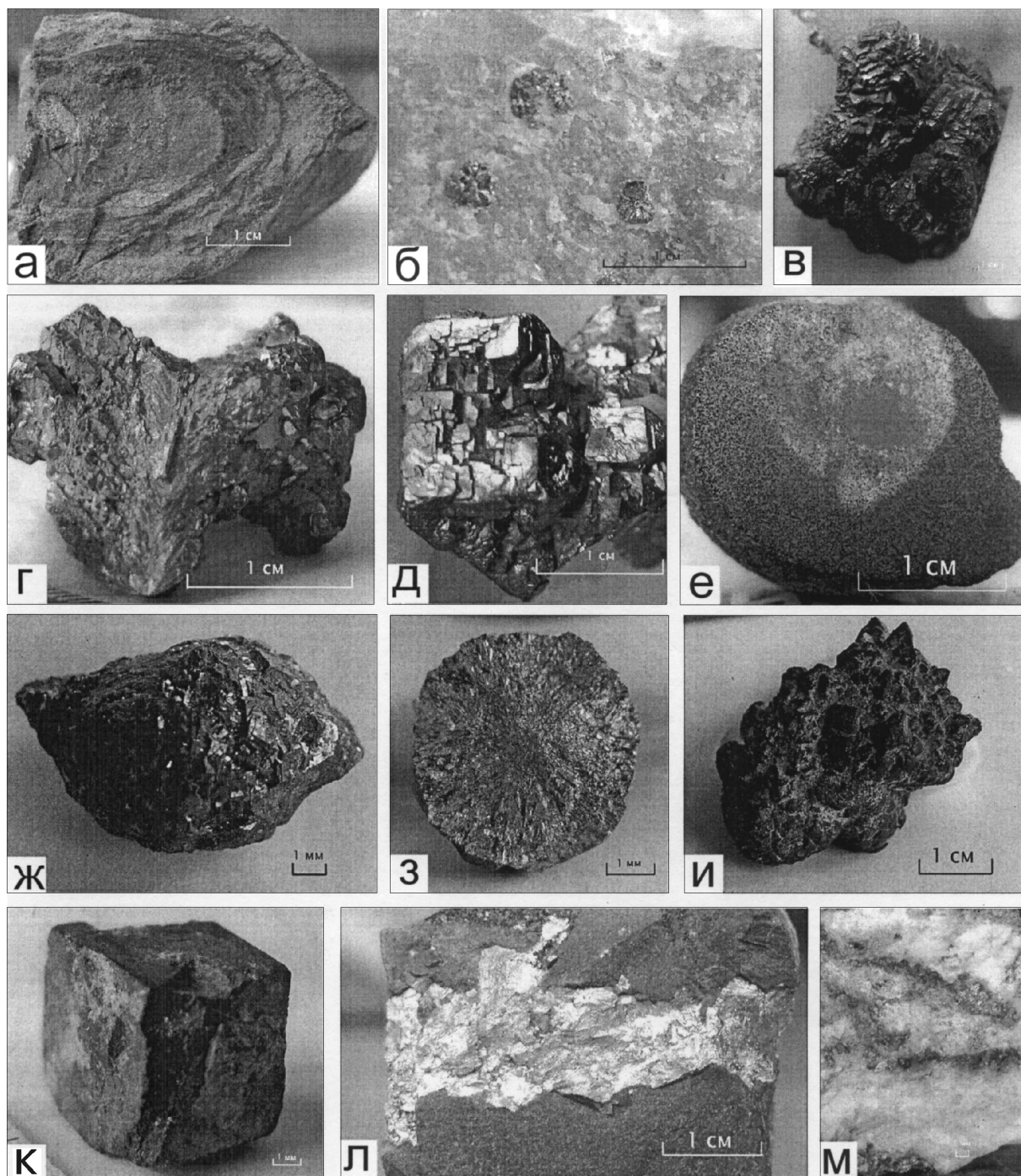


Рис. 2. Морфология пирита из осадочных и эндогенных комплексов Горного Крыма. Конкреции осадочного комплекса: а — из отложений таврической серии ( $T_3-J_1tv$ ); б — из мраморизованных известняков ( $J_3t$ ); в — из зоны контакта органогенных известняков берриаса с глинами апта ( $K_1b-ap_1$ ); г, д — из глинистых известняков берриаса ( $K_1$ ); е — из песчаников готеривского яруса ( $K_1$ ); ж, з — из известняков сеноманского яруса ( $K_2s$ ); и — из гидрослюдистых глин ипрского яруса ( $E_2i$ ). Эндогенные комплексы: к — кристалл из габбродиоритов г. Аюдаг; л — прожилок в роговиках экзоконтактной зоны г. Кагель; м — прожилки в кварц-карбонатной жиле (карьер Лозовое)

дисульфиды железа, в которых происходило образование дисульфидов с марказитовой структурой и с последующим преобразованием в пирит с кубической структурой. Исключение составляют конкреции пирита из нижнемеловых песчаников готеривского яруса ( $K_1h$ ) с параллельно-шестоватым и массивным строением, в составе элементов-примесей которых

преобладает Ti (до 0,045 мас.%) и отсутствуют Sc и P. Фосфор в составе элементов-примесей в пирите из других разновозрастных осадочных комплексов отмечается всегда, и, как правило, его содержится больше, чем других примесей.

Значения параметров элементарной ячейки пирита осадочных комплексов варьирует от  $5,4108 \pm$

Таблица 1

Геохимические типы пиритов и их местонахождения

Номер п/п	Номер образца	Место отбора	Характеристика вмещающих пород	Возраст отложений
<b>Группа А — пирит магматических комплексов</b>				
1	Кр-5	Г. Аюдаг	Габбродиорит	J <sub>2</sub> bj
2	Кр-13	Г. Кагель	Плагиогранит	J <sub>2</sub> bj
3	Кр-12	Симферопольское водохранилище	Контактная зона кластолита, дайки габбро-долеритов в меланже таврического флиша	J <sub>2</sub> bj?
4	Кр-7	С. Верхоречье (Бахчисарайский район)	Песчаники	K <sub>1</sub> h <sub>1</sub>
<b>Группа В — пирит осадочных комплексов</b>				
5	ПК-5а/06	Карьер Мраморный, северный склон плато Чатырдаг	Поверхность трещины в мраморизованных известняках	J <sub>3</sub> t
6	ПК-9/06	Северо-западная окраина с. Трудолюбовка	Известняки светло-серые, пелитоморфные, крепкие, чистые, плотные	K <sub>2</sub> s
7	49/09	Южная окраина с. Скалистое, левый берег р. Бодрак (кампанская стенка)	Известняки	K <sub>2</sub> cp
8	50/09	Северная окраина с. Трудолюбовка, западный склон г. Кизил-Чигир (туронская стенка)	Известняки	K <sub>2</sub> cp <sub>1</sub> ?
9	ПК-12/06	Южный склон г. Сувлукя	Пачка переслаивания глин и нуммулитовых известняков	E <sub>2</sub> i-E <sub>2</sub> l
10	67/09	Восточная окраина г. Бахчисарай, вершина промоины	То же	E <sub>2</sub> i-E <sub>2</sub> l
<b>Группа С — пирит осадочных комплексов</b>				
11	Кр-1	Окрестности Феодосии	Глинистые известняки	K <sub>1</sub> b
<b>Группа D — смешанный тип</b>				
12	ПК-14/07	Г. Кагель (юго-западный склон)	Карбонат-пиритовые прожилки в роговиках приконтактной зоны	J <sub>2</sub> bj?
13	Кр-8	Ново-Петропавловский карьер	Кальцит-сульфидные жилы в туфолаковой толще	J <sub>2</sub> bj?
14	Кр-10	Карьер Лозовое	Кварц-карбонатные жилы в туфолаковой толще	J <sub>2</sub> bj?
15	Кр-9	С. Голубинка	Известняки	J <sub>3</sub>

0,0006 до  $5,4193 \pm 0,0017 \text{ \AA}$ , магматических — от  $5,4143 \pm 0,0003$  до  $5,4179 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ , и близки к эталонному значению ( $5,4170 \text{ \AA}$ ) [Прохоров, 1970], отличаясь только третьим знаком после запятой. Незначительные вариации параметров элементарной ячейки пирита из разных породных комплексов не позволяют использовать этот параметр в качестве типоморфного (индикаторного) признака. Однако отметим, что разброс значений больше в пирите из разновозрастных осадочных комплексов (0,0085), чем из магматических (0,0036).

Из приведенных данных следует, что пирит из осадочных комплексов разнообразнее по морфологии, строению и структурно-кристаллографическим особенностям, чем пирит из эндогенных комплексов, что отражает разные условия его формирования. Повсеместное распространение пирита и крайне редкую встречаемость пирита с микровключениями марказита среди дисульфидов железа можно объяснить термодинамической неустойчивостью марказита, который образовался на раннедиагенетической стадии литогенеза или при развитии более ранних гидро-

термальных образований и со временем при термодинамическом воздействии преобразовался в пирит, что обусловило наличие двух (ранней и поздней) генераций дисульфида железа. Из этого следует, что пирит является преемником более ранней формы дисульфидов железа — марказита: он наиболее устойчив среди минералов этой группы и сохраняется на всех стадиях и этапах (фазах) преобразования вмещающих пород.

**Состав пирита и элементы-примеси.** По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа пирит из осадочного и магматического комплексов характеризуется стабильным химическим составом. Содержание железа и серы в пирите в пределах ошибки анализа и соответствует теоретическим значениям [Седаева и др., 2010]. По данным прецизионного LA-ICP-MS-анализа в пирите из осадочных и магматических комплексов Горного Крыма установлено 48 элементов-примесей. Среди них выявлены рудогенные (Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Mo, Sn, W, Ti, V, Au, Ag, As, Sb), редкие и рассеянные (Ba, Li, Be, Sc, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, In, Ta, Th, U) и весь ряд редкозе-

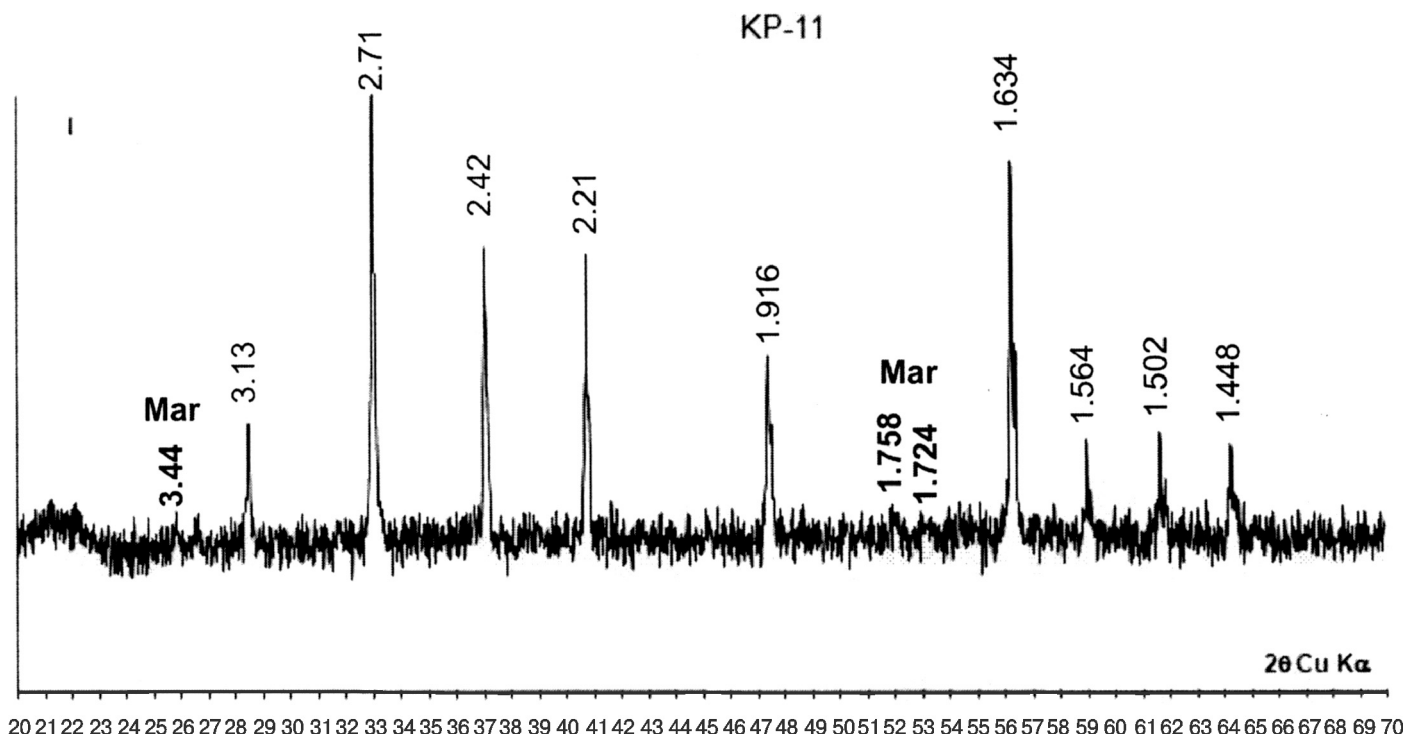


Рис. 3. Рентгенограмма пирита с примесью марказита

мельных элементов, а также петрогенные (Mn, K, Mg) элементы, которые не являются структурными примесями (за исключением Co и Ni), а входят в состав минеральных микровключений. Суммарное содержание элементов-примесей значительно варьирует — от 0,001 до 5000 ppm (от  $1 \cdot 10^{-7}$  до 0,5 мас.%). Минимальная концентрация характерна 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  $8 \cdot 10^{-5}$  мас.%), а максимальная — для Mg, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sb — от 3–5 до 1200 ppm (от 0,0003 до 0,12 мас.%).

Прецизионные исследования показали, что наиболее широко распространенные элементы-примеси, такие, как Mg, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb (содержание от 3–5 до 1200 ppm), имеют повышенную концентрацию как в пиритах из магматических, так и из осадочных комплексов, что указывает на их геохимическое родство. Несмотря на близость элементного состава примесей, выявлены значительные различия в их концентрации. Содержание таких элементов, как Mg, Sc, Ti, V, Mn, Zn, Cr, P, Zr, Y, Ba, Th, REE (рис. 4), значительно выше в пирите эндогенного происхождения, чем в пирите из осадочных комплексов. Это связано с тем, что Zn в магматических комплексах концентрируется в полевых шпатах, а остальные элементы этой группы (Zr, Cr, Ti, Mn и P) — в темноцветных минералах и слюдах [Алексеевко, 2002]. Однако для Ni отмечается обратная тенденция — его максимальная концентрация установлена в пирите из осадочных пород (до 840 ppm), в пирите из эндогенных комплексов она в среднем составляет 1–10 ppm. Подобная тенденция также характерна для Mo (в

пирите из магматических пород 0,02–6,7 ppm, из осадочных — 4,8–40,5 ppm), Ge (пирит из магматических пород 2,0–5,3 ppm, из осадочных — 3,5–7,2 ppm). При этом важно подчеркнуть, что для Be, Sn, Au, W близкие значения концентрации не коррелируют с условиями образования.

В элементном составе присутствуют элементы-примеси, осажденные из растворов, порожденные структурными перестройками и заимствованные из окружающих магматических комплексов. Это связано с поступлением гидротермальных растворов и их смешением с петрогенно-водными (талассогенными) и отчасти поровыми растворами, циркулирующими внутри осадочных комплексов. Указанное обусловило несколько пониженное содержание элементов-примесей в дисульфидах железа из осадочных комплексов по сравнению с таковыми из эндогенных комплексов при сохранении одинакового элементного состава.

При анализе распределения содержания элементов-примесей на спайдерграммах выделяются три основные геохимические группы пирита (A, B, C) и одна дополнительная (D). Это позволяет выделить главные геохимические маркеры генетического происхождения минерала.

Группа A — пирит магматических комплексов — характеризуется повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (5–10 хондритовых уровней) и наличием характеристических максимумов и минимумов (обогащение Ba, Th, Sb, REE и обеднение Ti, Eu, Sr, Nb, Rb) (рис. 4, a). К этой группе относятся пирит (табл. 1) из габбродиоритов (г. Аюдаг), плагиогранитов (г. Ка-

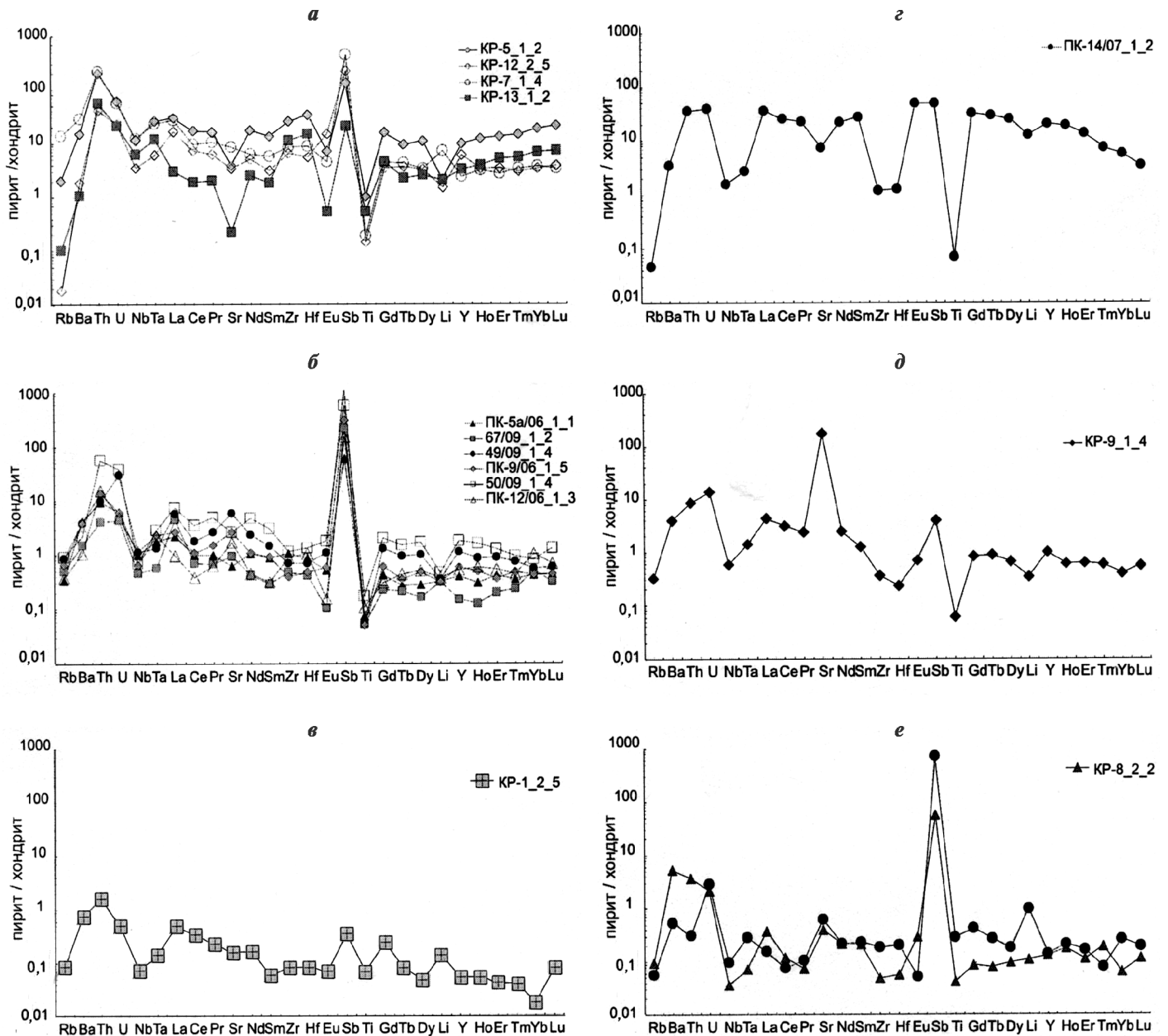


Рис. 4. Спайдерграммы пирита разных геохимических типов: а — «магматического», б, в — «осадочного», г, д, е — «смешанного»

стель) и кластолита дайки габбродолеритов в меланже таврического флиша (район Симферопольского водохранилища). Он характеризуется одинаковым видовым составом элементов-примесей и близкими значениями их содержания, что косвенно указывает на существование единого магматического очага в пределах центральной части (Лозовская зона) Горного Крыма. Исключение составляет пирит из нижнемеловых песчаников готеривского яруса ( $K_1h$ ) (с. Верхоречье, Бахчисарайский район). Возможно, это связано с высоким содержанием примеси вулканогенного материала в базальном горизонте этих отложений.

Группа В — пирит осадочных комплексов отличается более низким средним содержанием редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (1–6 хондритовых уровней), незначительным (по сравнению с хондритом) обогащением Th, U, Sb,

обеднением Ti. Большинство редких и редкоземельных элементов характеризуется концентрацией, близкой к хондритовой (рис. 4, б). К этой группе относятся пириты карбонатных пород из мезозойско-кайнозойского комплекса в центральной части Горного Крыма: от верхнеюрских известняков титонского яруса ( $J_3t$ ) до эоценовых известняков лютетского яруса ( $E_2^1$ ) (табл. 1).

Группа С — пирит характеризуется минимальным содержанием элементов-примесей на уровне ниже хондритового (1–0,1 хондритового уровня), незначительным обогащением Ba, Th, Sb, Li, Gd, Lu и обеднением Nb, Rb, Yb (рис. 4, в). Такое распределение элементов свойственно пириту из нижнемеловых глинистых известняков берриасского яруса ( $K_1b$ ) из окрестностей г. Феодосия (восточная часть Горного Крыма) (табл. 1). По-видимому, их формирование



происходило за счет размыва нижежащих породных комплексов с несколько иным, существенно обедненным геохимическим фоном, чем в центральной части региона. Авторы не исключают также, что формирование аутигенного пирита в нижнемеловом осадочном комплексе могло происходить позднее вследствие активизации тектоно-гидротермальных процессов в связи с проявлением альпийской фазы тектогенеза [Милеев и др., 2006]. Тектоническое событие в плиоцен-четвертичное время обусловило возобновление циркуляции водных растворов, а в дальнейшем и образование пирита с пониженным содержанием элементов-примесей и иной геохимической специализацией по сравнению с геохимическим фоном пирита из породных комплексов в центральной части (Лозовская зона) Горного Крыма.

Дополнительная группа D объединяет переходные геохимические типы *пирита* и *пирита с микро-включениями марказита*, которые по содержанию элементов-примесей (по отношению к хондриту) и характеристическим максимумам и минимумам занимают промежуточное положение между основными группами (рис. 4, з). В эту группу попали пирит гидротермального происхождения и один образец из осадочного комплекса (табл. 1).

*Пирит из карбонатных прожилков* ороговикованных пород таврической серии ( $T_3-J_1tv$ ) экзоконтактовой зоны плагиигранитов г. Кабель (рис. 4, е) характеризуется повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов относительно хондрита, близким к таковому в группе А, но с другими характеристическими максимумами и минимумами. Здесь пирит немного обогащен Th, U, REE, Eu, Sb, и обеднен Ti.

Два образца *пирита с микро-включениями марказита* из гидротермальных жил в туфолавовых пачках (кластолитах) (карьер Лозовое) отличаются низким содержанием элементов-примесей (ниже хондритового уровня) и обогащением Sb (табл. 1, рис. 4, е).

Для *пирита из верхнеюрских известняков* (табл. 1) при среднем содержании элементов-примесей характерно существенное обогащение Sr и незначительное Ba, Th, U, Sb относительно хондрита (рис. 4, д). Отметим, что для всех типов пирита характерны максимум Sb и минимум Ti относительно хондритового уровня.

С геохимической точки зрения пирит и его переходную разность (пирит с микро-включениями марказита) можно рассматривать в качестве конечного продукта геохимической эволюции породных комплексов, косвенно отражающего геохимический фон вмещающих их пород. Формирование элементного состава примесей пирита было сопряжено, по мнению авторов статьи, с этапами тектонической активизации региона. Исходя из истории геологического развития Горного Крыма [Милеев и др., 2006, 2009] можно сказать, что на завершающем этапе киммерийской фазы тектогенеза происходило мульт-

тифазное формирование пирита группы А и отчасти групп В и D, а на неотектоническом этапе развития Горного Крыма — формирование пирита группы С, частично группы В, а также пирита с микро-включениями марказита группы D.

Их формирование, а соответственно и геохимическая специализация были сопряжены в пространстве с теми заново возникшими гидротермальными и петрогенными системами в связи с тектоно-магматической активизацией в позднекиммерийскую фазу орогенеза, а позднее — с развитием альпийских дислокаций на неотектоническом этапе в плиоцен-четвертичное время. Об этом косвенно свидетельствуют геохимические особенности и структурное состояние пирита и пирита с микро-включениями марказита. Однако пространственная сопряженность пирита группы D с интрузивными и эффузивными образованиями отразилась на содержании элементов-примесей в них, вследствие чего и выделены переходные геохимические типы, вошедшие в состав этой группы. Таким образом, согласно полученным данным пирит разновозрастных ( $K_1h-E_2^{21}$ ) осадочных комплексов (группа В) наследует геохимические черты пирита интрузивных и эффузивных образований (группы А и D) в центральной части (Лозовская зона) Горного Крыма.

**Минеральные микро-включения в пирите.** Во всех изученных образцах пирита из осадочных, а также из магматических комплексов обнаружены кремний и в большинстве случаев кальций за счет присутствия в зернах пирита микро-включений кварца и кальцита размером  $>1$  мм, что свидетельствует о тесной связи с вмещающими породами во время его формирования. Кроме того, выявлено присутствие алюминия и калия, реже бария. Это можно объяснить наличием в пирите микро-включений силикатов и карбонатов, а также присутствием глауконита, гидрослюда и крайне редко каолинита в глинистой составляющей пород осадочных комплексов, а в магматических комплексах — наличием полевых шпатов и биотита, с которыми пирит нередко ассоциирует. Присутствие бария косвенно указывает на наличие вулканогенного материала в осадочных комплексах и на воздействие гидротермальных растворов [Юдович, Кетрис, 2011].

При электронно-микроскопических исследованиях в образцах пирита разного генезиса выявлены микро-включения с контрастным составом. В ороговикованных породах таврической серии ( $T_3-J_1tv$ ) экзоконтактовой зоны плагиигранитов г. Кабель пирит образует прожилки толщиной до 1 см, которые сопровождаются тонкими оторочками и прожилками кальцита, а также рассеянную вкрапленность. В массивном пирите прожилков присутствуют многочисленные полиминеральные микро-включения алюмосиликатно-фосфатного состава размером 50–120 мкм и мономинеральные включения размером 3–40 мкм.



В полиминеральных микровключениях и в виде самостоятельных выделений в пирите обнаружены (рис. 5, а, б): 1) фосфаты (флоренсит и апатит), 2) карбонаты (кальцит и сидерит), 3) сульфиды (халькопирит, пирротин и сфалерит), а также рутил, циркон, кварц. В составе *флоренсита* —  $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  — преобладает Ce (9–11,7 мас.%), но в значительном переменном количестве присутствуют другие лантаноиды (мас.%): La (3–7,5), Nd (1,4–4,7), а также Sr (1,3–4,1). Состав *апатита* соответствует теоретической формуле, элементов-примесей в нем не установлено. *Рутил* встречается как внутри алюмосиликатно-фосфатных микровключений, так и непосредственно в пирите. Размер его зерен чаще всего составляет 40–60 мкм, редко около 3 мкм. В большинстве проанализированных выделений рутила (9 анализов) обнаружена примесь V (0,4–1,2 мас.%) и Fe (как правило, в пределах 0,5–1,6, редко до 5,5–7,2 мас.%). Обнаружено одно зерно *циркона* размером ~50 мкм, в котором присутствует примесь Hf (1,24 мас.%). Единичные включения *халькопирита* и *пирротина* размером 20×30 и ~5 мкм соответственно находятся в пирите (рис. 5, б), а выделение *сфалерита* (~4 мкм) присутствует внутри алюмосиликатно-фосфатного включения (рис. 5, а). Составы халькопирита и пирротина соответствуют теоретическим формулам, в сфалерите в переменном количестве присутствует примесь Fe (2,7–4,9 мас.%).

Сопровождающие пирит нерудные прожилки представляют собой тонкодисперсную смесь кальцита, сидерита, сульфата железа, фосфата (по-видимому, апатита) и кремнезема. Таким образом, в пирите из прожилков в ороговикованных породах таврической серии (Т<sub>3</sub>–J<sub>1</sub>tv) обнаружен широкий набор микровключений разнообразных минералов из карбонатов (*кальцит*, *сидерит*), фосфатов (*апатит*, *флоренсит*),

сульфидов (*халькопирит*, *пирротин*, *сфалерит*), оксидов (*рутил*) и островных силикатов (*циркон*). Их присутствие и определило геохимическую специализацию и геохимический тип дисульфидов железа группы D.

В плагиогранитах г. Капель, относящихся к допозднеюрскому капельскому магматическому комплексу [Геологическое строение..., 1989], пирит образует рассеянную вкрапленность кристаллов гексаэдрической формы, размеры которых достигают 1,5 см. Кристаллы пирита насыщены многочисленными полиминеральными микровключениями размером 20–150 мкм и мономинеральными включениями (3–10 мкм). В полиминеральных включениях и в виде отдельных зерен в пирите выявлены монацит, ксенотим, апатит, рутил, циркон, альбит и хлорит. В монаците и ксенотиме в значительном количестве присутствуют другие лантаноиды (табл. 2, 3, образец КР-13). Низкие значения суммы их содержания по результатам микрозондового анализа обусловлены микронными размерами зерен и влиянием силикатной матрицы. В апатите элементов-примесей не обнаружены. Циркон отмечен в виде мельчайших зерен и кристаллов размером 1–5 мкм. Во всех проанализированных зернах минерала обнаружена примесь Th (0,7–2,7 мас.%), в двух случаях зафиксированы U (~1,3 мас.%) и Hf (от следов до 1,3 мас.%). Рутил встречается в виде отдельных выделений или совместно с апатитом. Размер его кристаллов составляет 20–50 мкм. Элементы-примеси представлены V (0,5–0,7 мас.%) и Fe (0,3–0,7 мас.%).

В габбродиоритах г. Аюдаг, относящихся к среднеюрскому первомайско-аюдагскому магматическому комплексу [Геологическое строение..., 1989], пирит образует рассеянную вкрапленность кристаллов гексаэдрической формы, размеры которых достигают

Таблица 2

Состав включений монацита в пирите, мас.%

Номер образца	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
КР-13	29,74	15,07	11,69	3,10	1,54	1,18	—	20,33	82,65
	29,55	13,95	11,58	1,78	2,08	—	—	21,48	80,42
	25,48	11,20	13,08	2,54	2,88	2,07	1,26	20,17	79,86*
	26,55	11,62	12,98	—	2,26	1,42	0,92	22,05	77,80
	27,62	10,77	12,91	3,15	1,24	1,46	2,17	21,53	80,85
КР-5	29,48	13,78	12,85	2,63	1,34	—	—	22,09	83,18**
ПК-5а/06	29,40	14,39	10,12	2,86	1,46	—	2,38	27,17	95,45***

\* В сумму входят CaO (0,47) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,71); \*\* в сумму входят CaO (0,26) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,75); \*\*\* в сумму входят CaO (5,02), SiO<sub>2</sub> (1,64) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,01).

Таблица 3

Состав включений ксенотима в пирите, мас.%

Номер образца	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
КР-13	37,39	6,30	2,84	2,51	0,99	3,62	—	—	27,95	81,60
	36,88	5,30	2,20	1,67	0,99	3,10	—	—	26,86	77,0
	36,61	6,39	3,28	1,69	—	3,61	—	—	27,02	78,60
КР-5	27,63	7,07	3,82	2,46	1,90	4,21	0,87	1,67	22,83	86,19*

\* В сумму входят SiO<sub>2</sub> (5,11), TiO<sub>2</sub> (2,07) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,53).

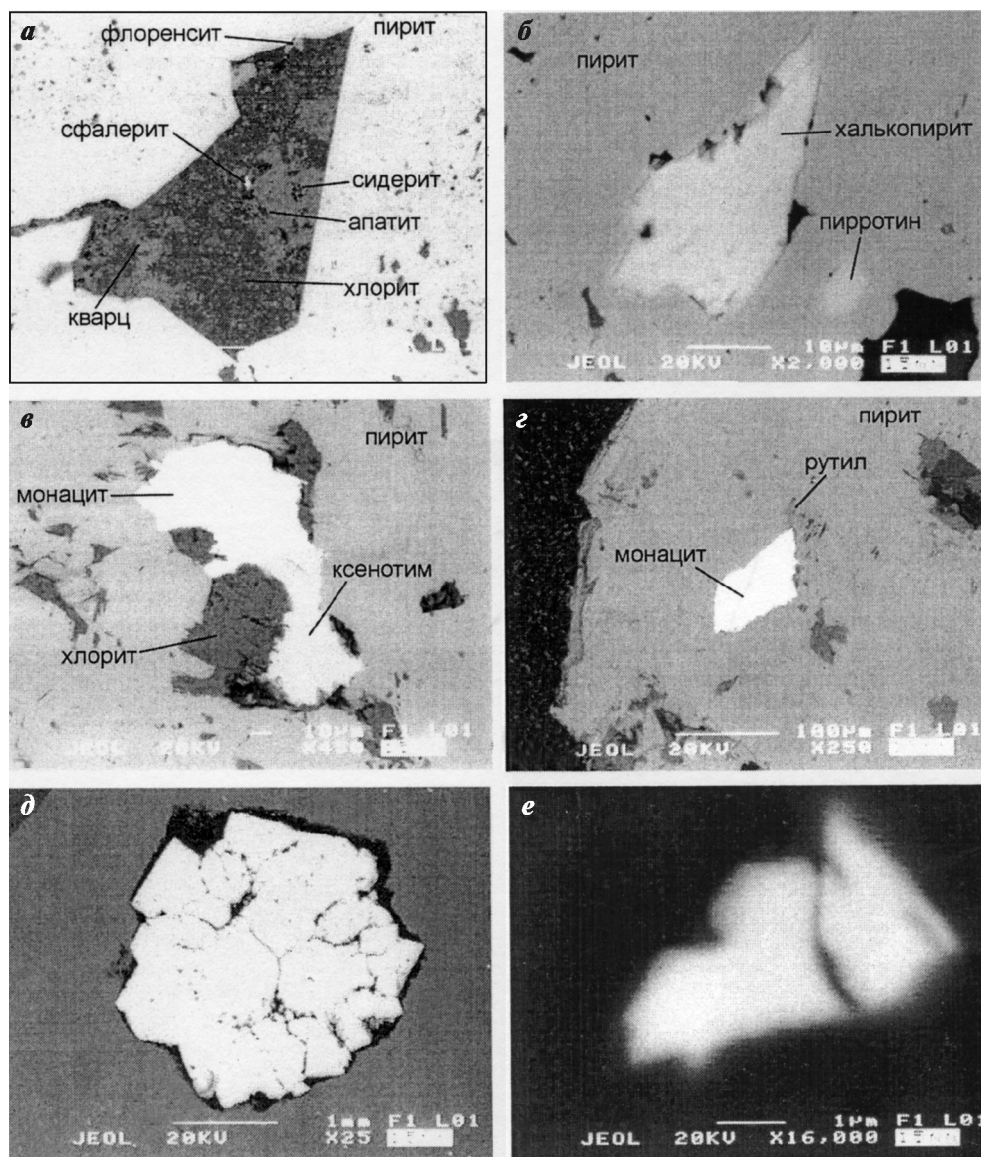


Рис. 5. Полиминеральные микровключения в пирите: а, б — роговики из экзоконтакта г. Кастель; в, г — габбродиориты г. Аюдаг; сферолит, рассеянная микровкрапленность пирита (д) и обломочное зерно монацита (е) в мраморизованных известняках титонского яруса верхней юры. Изображение в упругоотраженных электронах

1,5 см. Кристаллы пирита также насыщены многочисленными полиминеральными микровключениями (20–150 мкм) и мономинеральными 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* (рис. 5, е) и *ксенотим* встречаются в единичных зернах размером 50–100 мкм. В обоих минералах присутствует широкий набор лантаноидов (табл. 2, 3, образец КР-5). В *апатите* зафиксирована небольшая примесь *Сl* (0,3 мас.%). Размеры удлиненных выделений *рутила* составляют ~20 мкм, в нем обнаружена примесь *V* (0,6 мас.%) и *Fe* (1 мас.%). В зерне циркона размером ~2 мкм установлен *Hf* (1,4 мас.%).

*Пиритовая минерализация* широко развита в верхнеюрских мраморизованных известняках титон-

ского яруса ( $J_3t$ ), наблюдается в основании массива Чатырдаг вблизи зоны Мраморного надвига, который подстилается зоной тектонического брекчирования [Юдин, 2011]. Визуально выделения пирита имеют форму сферолитов с радиально-лучистым строением размером 1,5–3 мм (рис. 2, б) или образуют розетковидные сростки кубических кристаллов. При электронно-микроскопических исследованиях выявлено, что сферолиты имеют зернистое внутреннее строение, а с поверхности зерна ограничены гранями гексаэдра (рис. 5, д). Кроме того, известняк обильно и довольно равномерно насыщен микроскопическими включениями пирита размером 20–30 мкм (рис. 5, д). Относительно крупные вкрапленники пирита размером от 3 мм до 100 мкм практически не содержат микровключений, в них установлены лишь единичные зерна кварца, альбита и апатита размером не более 10 мкм, что объясняется обедненностью

вмещающих известняков терригенной примесью. В известняке вблизи пирита обнаружены обломочные зерна апатита и монацита.

В *apatite* примесей не установлено. Зерно *монацита* размером ~5 мкм (рис. 5, *e*) кроме Се содержит другие лантаноиды и Th (табл. 2, образец ПК-5а/06). Анализ вмещающего известняка показал, что в нем в небольшом количестве (мас.%) присутствуют Si (1–2,6), Al (0,6–1,5), Mg (~0,4), Fe (~0,4). Таким образом, пирит в мраморизованных известняках характеризуется минимальным количеством микровключений, среди которых установлены единичные зерна кварца, альбита и апатита размером не более 10 мкм.

Состав минеральных микровключений в пирите из разных породных комплексов достаточно хорошо увязывается с составом элементов-примесей, установленных методом LA-ICP-MS. Микроассоциации включений, обнаруженных в пирите, в определенной мере отражают минеральный состав и геохимическую специализацию вмещающих его пород. Обращают на себя внимание практически одинаковый набор микровключений аксессуарных минералов в пирите плагиогранитов г. Кагель и габбродиоритов г. Аюдаг (монацит, ксенотим, апатит, циркон, рутил), а также их общая фосфатно-редкоземельная специализация, которая проявляется и в контактово-метасоматических роговиках в экзоконтакте плагиогранитов г. Кагель. Вместе с тем монацит и циркон плагиогранитов, в отличие от таковых в габбродиоритах, содержат примесь Th, реже U, а в апатите из габбродиоритов установлена примесь Cl.

В пирите осадочных комплексов и во вмещающих породах обнаружен практически идентичный набор устойчивых аксессуарных минералов — монацит, циркон, апатит, рутил, минералого-геохимические характеристики которых сопоставимы с таковыми в магматических породах. Микронные включения пирротина, халькопирита и сфалерита в пирите из экзоконтактной зоны плагиогранитов (г. Кагель) с породами таврической серии (T<sub>3</sub>-J<sub>1</sub>tv) косвенно указывают на возможность обнаружения сульфидной минерализации, что в свою очередь представляет собой большой интерес.

**Выводы.** 1. Дисульфиды железа из разных по генезису породных комплексов в центральной и восточной частях Горного Крыма представлены преимущественно пиритом и крайне редко пиритом с микровключениями марказита (или незавершенным фазовым переходом марказит—пирит). Пирит из осадочных комплексов разнообразнее по морфологии, строению и структурно-кристаллографическим особенностям, чем пирит из магматических комплексов, что отражает разные условия его формирования.

2. Дисульфиды железа из магматических и осадочных комплексов широкого возрастного диапазона (K<sub>1</sub>h-E<sub>2</sub><sup>2</sup>l) присущ одинаковый элементный состав, что обусловлено существенным влиянием тектонического фактора и связанных с ним гидротермальных и петрогенно-водных растворов, циркулировавших по вновь возникшим тектоническим трещинам. Пирит из интрузивных комплексов характеризуется одинаковым элементным составом примесей и близкими значениями их содержания, что косвенно свидетельствует о существовании единого магматического очага в пределах центральной части (Лозовская зона) Горного Крыма.

3. Установлены геохимические группы пирита (A, B, C и D), которые являются маркерами генетического происхождения дисульфидов железа и вмещающих породных комплексов. Геохимическая специализация дисульфидов железа из разных породных комплексов в центральной и восточной частях Горного Крыма и их различное структурное состояние хорошо согласуются с геотектонической историей развития этого региона и со временем становления его структуры, сформированной в основном в киммерийскую тектоническую эпоху и переработанной на альпийском этапе [Милеев и др., 2006, с. 23].

4. В пирите из осадочных комплексов и из вмещающих пород обнаружен практически идентичный набор устойчивых аксессуарных минералов — монацит, циркон, апатит, рутил, минералого-геохимические особенности которых сопоставимы с таковыми в магматических породах. Состав минеральных микровключений достаточно хорошо увязывается с составом элементов-примесей в пирите из разных породных комплексов, установленных методом LA-ICP-MS. Ассоциации минеральных микровключений отражают минеральный состав и геохимическую специализацию вмещающих пород. Распределение элементов-примесей в пирите и пирите с микровключениями марказита из разных породных комплексов Горного Крыма наряду с минеральными ассоциациями микровключений — уникальный маркер их генезиса.

5. Дисульфиды железа с минералого-геохимической точки зрения можно рассматривать как конечные продукты геохимической эволюции породных комплексов: они косвенно отражают геохимический фон вмещающих их осадочных и магматических пород. Горный Крым представляет собой единую геохимическую провинцию, сформировавшуюся в течение мезозойско-кайнозойского этапа при значительном влиянии тектонического фактора, действие которого проявилось на определенных этапах геологического развития региона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Авакян А.А.* Внутреннее строение пирита в связи с некоторыми законами метасоматического минералообразования // Докл. АН Арм. ССР. 1970. Т. 50, № 3. С. 154–157.

*Алексеев В.А.* Минералого-геохимические особенности и изменения геохимических систем со сверхкларковыми содержаниями металлов // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития). М.: РИЦ ВИМСа, 2002. С. 5–6.

*Алпатов В.В.* Морфология кристаллов пирита как показатель эволюции среды минералообразования // Кристаллогенез и минералогия. СПб., 2001. С. 11–13.

*Викулов А.Г., Седаева К.М., Викулова Е.Ф.* Пирит угленосных отложений Донбасса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. 171 с.

Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма / Ред. О.А. Мазарович, В.С. Милеев. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 168 с.

*Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А.* Киммерийская и альпийская тектоника Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2006. Т. 81, вып. 3. С. 22–33.

*Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А.* Тектоника и геодинамическая эволюция Горного Крыма // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2009. Т. 84, вып. 3. С. 3–21.

*Пашнина К.С.* Пирит в гидротермальных и магматических образованиях Крыма // Вестн. Института геологии Коми науч. центра УрО РАН. 2008. № 6. С. 10–11.

*Прохоров В.Г.* Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию). Красноярск: Красноярское книж. изд-во, 1970. С. 90–169 (Тр. СНИИ-ГИМС; Вып. 102).

*Седаева К.М., Майорова Т.П., Устюгова К.С.* Пирит осадочных комплексов Горного Крыма // Збірник матеріалів міжнародної наукової конференції «Соучасні проблеми літології осадкових басейнів України та суміжних територій». Київ, 2010. С. 68–70.

*Седаева К.М., Светов С.А., Майорова Т.П., Устюгова К.С.* Пирит и марказит как индикаторы этапов истории геологического развития Горного Крыма // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований: Мат-лы 9-го Уральского литол. сов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2012. С. 156–158.

*Щербина В.В.* Сульфидные минералы и их геохимические индикаторы // Геохимия. 1976. № 10. С. 1451–1461.

*Юдин В.В.* Симферопольский меланж // Докл. РАН. 1993. Т. 333, № 2. С. 250–252.

*Юдин В.В.* Геодинамика Крыма. Симферополь: ДИАЙ-ПИ, 2011. 336 с.

*Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

Поступила в редакцию  
11.03.2013