

СОСТАВ И ЭВОЛЮЦИЯ ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ХРОМИТОВЫХ РУДАХ ИЛЬЧИРСКОГО ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян)

О.Н. Киселева, С.М. Жмодик, Б.Б. Дамдинов*, Л.В. Агафонов, Д.К. Белянин

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

* *Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба, Россия*

Представлены результаты исследования хромититов северной и южной пластин ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы). На основе новых и опубликованных данных рассмотрены черты сходства и различия рудных хромшпинелидов из хромититов северной и южной офиолитовых пластин, видовое разнообразие минералов ЭПГ и эволюция платинометалльной минерализации. Установлены новые, ранее неизвестные минералы ЭПГ в изученных хромититах.

В хромититах северной пластины рудные хромшпинелиды представлены средне- и низкоглиноземистыми разновидностями. В хромититах южной пластины установлены только среднеглиноземистые хромшпинелиды. Минералы платиновой группы (МПГ) в хромититах южной пластины представлены твердыми растворами Os-Ir-Ru, сульфидами и сульфоарсенидами этих металлов. В хромититах северной пластины встречаются те же минералы ЭПГ, но, кроме того, установлена разнообразная Rh-Pt-Pd-содержащая минерализация: Pt-Ir-Ru-Os, изоферроплатина с примесью Ir и ламеллами Os-Ir-Ru состава; в участках измененных хромититов обнаружено большое разнообразие низкотемпературных вторичных МПГ: Pt-Cu, Pt-Pd-Cu, PdHg, Rh₂SnCu, RhNiAs, PtAs₂, PtSb₂. Описаны формы нахождения минералов ЭПГ, многофазные сростания. Охарактеризованы взаимоотношения между твердыми растворами Os-Ir-Ru, лауритом, ирарситом, микроструктурные особенности твердых растворов ирарсит-осарсит-руарсит. Обнаружены зональные кристаллы Os-Ir-Ru состава. В зональных кристаллах в зоне, отвечающей по составу Os₈₂₋₉₉, наблюдаются включения Ni₃S₂, маркирующие зоны роста кристалла. Предполагаются различные источники платинометалльной минерализации для хромититов северной и южной пластин.

Выделены стадии минералообразования ЭПГ в хромититах Ильчирского офиолитового пояса. Включения Pt-Ir-Ru-Os и (Os, Ru)₂ в твердых растворах Os-Ir-Ru могут представлять собой реликты МПГ, образовавшихся в примитивной мантии. В ходе процессов частичного плавления пород верхней мантии сингенетично образованию хромититов формировались Os-Ir-Ru и Pt-Fe твердые растворы. На позднемаягматической стадии твердые растворы Os-Ir-Ru замещались сульфидами и сульфоарсенидами этих металлов. В ходе мантийного метасоматоза при воздействии восстановленных флюидов мантийного происхождения проходили процессы ремобилизации и переотложения ЭПГ с образованием минеральной ассоциации: гарутит (Ni,Fe,Ir), закаринит (RhNiAs), (Ir,Ni,Cu)₃S₃, Pt-Cu, Pt-Cu-Fe-Ni, Cu-Pt-Pd, Rh-Cu-Sn-Sb. Зональные кристаллы Os-Ir-Ru состава в хромититах северной пластины могут быть свидетельством возможности процессов растворения и переотложения первичных мантийных Os-Ir-Ru твердых растворов бисульфидными комплексами. Наиболее вероятно процессы ремобилизации ЭПГ происходили на этапе ранней серпентинизации при $T = 450\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 13\text{—}16\text{ кбар}$.

На корово-метаморфогенной стадии при тектонических перемещениях (обдукции) и смене восстановительных условий на окислительные происходит последовательное изменение хромшпинелида в феррихромит-хроммагнетит и активное участие метаморфогенного флюида, обогащенного коровыми компонентами. На этой стадии в условиях эпидот-амфиболитовой фации формируется ассоциация: орселит, маухерит, феррихромит, сперрилит.

Ассоциация минералов платиновой группы отражает различные стадии образования и преобразования хромититов и вмещающих их пород дунит-гарцбургитового комплекса от примитивной мантии до корово-метаморфогенных процессов.

Хромититы, хромшпинелиды, минералы платиновой группы, ремобилизация и переотложение ЭПГ.

COMPOSITION AND EVOLUTION OF PGE MINERALIZATION IN CHROMITE ORES FROM THE IL'CHIR OPHIOLITE COMPLEX (Ospa-Kitoi and Khara-Nur areas, East Sayan)

O.N. Kiseleva, S.M. Zhmodik, B.B. Damdinov, L.V. Agafonov, and D.K. Belyanin

Data are presented on chromitites from the northern and southern sheets of the Il'chir ophiolite complex (Ospa-Kitoi and Khara-Nur areas). The new and published data are used to consider similarities and differences between ore chrome-spinel from the chromitites of the northern and southern ophiolite sheets as well as the species diversity of PGE minerals and the evolution of Pt mineralization. Previously unknown PGE minerals have been found in the studied chromitites.

Ore chrome-spinel in the chromitites from the northern sheet occurs in medium- and low-alumina forms, whereas the chromitites from the southern sheet contain only medium-alumina chrome-spinel. The PGE minerals in the chromitites from the southern sheet are Os–Ir–Ru solid solutions as well as sulfides and sulfoarsenides of these metals. The chromitites from the northern sheet contain the same PGE minerals and diverse Rh–Pt–Pd mineralization: Pt–Ir–Ru–Os and isoferroplatinum with Ir and Os–Ir–Ru lamellae. Areas of altered chromitites contain a wide variety of low-temperature secondary PGE minerals: Pt–Cu, Pt–Pd–Cu, PdHg, Rh₂SnCu, Rh–NiAs, PtAs₂, and PtSb₂. The speciation of the PGE minerals and multiphase intergrowths is described. The relations of Os–Ir–Ru solid solutions with laurite and irarsite are considered along with the microstructure of irarsite–osarsite–ruarsite solid solutions. Zoned Os–Ir–Ru crystals have been found. Zone Os_{82–99} in these crystals contains Ni₃S₂ inclusions, which mark off crystal growth zones. Different sources of Pt mineralization are presumed for the chromitites from the northern and southern sheets.

The stages of PGE mineralization have been defined for the chromitites from the Il'chir ophiolite belt. The Pt–Ir–Ru–Os and (Os, Ru)S₂ inclusions in Os–Ir–Ru solid solutions might be relics of primitive-mantle PGE minerals. During the partial melting of the upper mantle, Os–Ir–Ru and Pt–Fe solid solutions formed syngenetically with the chromitites. During the late-magmatic stage, Os–Ir–Ru solid solutions were replaced by sulfides and sulfarsenides of these metals. Mantle metasomatism under the effect of reduced mantle fluids was accompanied by PGE remobilization and redeposition with the formation of the following assemblage: garutiite (Ni,Fe,Ir), zaccariniite (RhNiAs), (Ir,Ni,Cu)S₃, Pt–Cu, Pt–Cu–Fe–Ni, Cu–Pt–Pd, and Rh–Cu–Sn–Sb. The zoned Os–Ir–Ru crystals in the chromitites from the northern sheet suggest dissolution and redeposition of Os–Ir–Ru primary mantle solid solutions by bisulfide complexes. Most likely, the PGE remobilization took place during early serpentinization at 450–600°C and 13–16 kbar.

During the crustal metamorphic stage, tectonic movements (obduction) and a change from reducing to oxidizing conditions were accompanied by the successive transformation of chrome-spinel into ferrichromite–chrome–magnetite with the active participation of a metamorphic fluid enriched in crustal components. The orcelite–maucherite–ferrichromite–sperryllite assemblage formed in epidote-amphibolitic facies settings during this stage.

The PGE mineral assemblage reflects different stages in the formation of the chromitites and dunite-harzburgite host rocks and their transformation from primitive mantle to crustal metamorphic processes.

Chromitites, chrome-spinel, PGE minerals, PGE remobilization and redeposition

ВВЕДЕНИЕ

Хромититы офиолитовых комплексов, в особенности высокохромистые разновидности, часто содержат платинометалльную минерализацию с преобладанием платиноидов Os, Ir, Ru [Crocket, 2002], выделяемых в тугоплавкие элементы платиновой группы (ЭПГ), в отличие от легкоплавких ЭПГ (Pt, Rh, Pd) [Barnes et al., 1985]. В настоящее время пространственная и генетическая связь хромитового оруденения и платинометалльной минерализации является общепризнанной [Дмитриенко, 1985; Zhou et al., 1996; Melcher et al., 1997]. Минералы тугоплавких ЭПГ — твердые растворы в системе Os–Ir–Ru обычно ассоциируют с высокохромистыми хромшпинелидами, образуя сростания с ними либо включения в них и представляют собой мантийные парагенезисы [Bird, Bassett, 1980; Дистлер и др., 1986]. В то же время современные исследования в области ремобилизации ЭПГ свидетельствуют о подвижности тугоплавких ЭПГ при изменении хромититов [Garuti, Zaccarini, 1997; Melcher et al., 1997; Proenza et al., 1999; Ahmed, Arai, 2003].

Ильчирский офиолитовый пояс в юго-восточной части Восточного Саяна обрамляет докембрийские образования Гарганской глыбы (микроконтинента) [Геология..., 1988; Кузьмичев, 2004]. В пределах офиолитовых пластин Ильчирского офиолитового пояса выявлено большое количество разномасштабных рудопроявлений хромититов, которые часто приурочены к участкам серпентинизированных дунитов и гарцбургитов [Глазунов, 1981].

Ильчирский офиолитовый пояс традиционно рассматривался как перспективный для обнаружения платинометалльной минерализации (МПГ). В связи с этим были изучены хромититы всех известных рудопроявлений Оспино-Китойского и Харанурского массивов [Жмодик и др., 2000; Киселева и др., 2009, 2012 а,б,в]. В настоящей статье на основе новых и опубликованных данных рассмотрены черты сходства и различия рудных хромшпинелидов из хромититов северной и южной офиолитовых пластин, видовое разнообразие минералов ЭПГ и эволюция платинометалльной минерализации в хромититах. Установлены новые, ранее неизвестные минералы ЭПГ в хромититах ильчирского офиолитового комплекса. Химические особенности рудных хромшпинелидов, тренды изменения их составов, минеральный состав ЭПГ отражают условия образования хромититов и связанной с ней ЭПГ минерализации, а также источники рудного вещества на различных стадиях образования хромититов в офиолитах — от мантийных до корово-метаморфических.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью изучения минеральных взаимоотношений и вещественного состава минералов в хромитах и хромсодержащих породах готовились шлифы, аншлифы и цементированные препараты тяжелой фракции. Определение химического состава хромшпинелидов, минералов платиновой группы проводилось количественными методами рентгеноспектрального микроанализа на установке Camebax-Micro (хромшпинелиды, аналитик О.С. Хмельникова) и электронно-сканирующем микроскопе Tescan-MIRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой для количественного анализа Inca-Energy, в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН (платиноиды, аналитики Н.С. Карманов, М.В. Хлестов). Для определения химического состава минералов платиновой группы в качестве стандартов использованы чистые металлы. Относительная ошибка определений для Os = 0.36 мас. %, Ir = 0.38, Ru = 0.48, (Rh, Pt, Pd) = 0.13—0.17 мас. %. Изучение микроструктурных особенностей минералов также проводилось методами СЭМ и минераграфии (AxioScop A.1).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ГИПЕРБАЗИТОВЫХ МАССИВОВ

Оспино-Китойский и Харанурский массивы входят в состав Ильчирского офиолитового пояса юго-восточной части Восточного Саяна, имеющей покровно-складчатое строение [Добрецов и др., 1985; Геология..., 1988; Кузьмичев, 2004]. Они представляют собой тектонические пластины, условно разделенные на северную и южную с вулканогенно-черносланцевой перемычкой, представленной породами ильчирской (оспинской) свиты. В основании тел офиолитов располагаются породы гнейсоамфиболитовой формации Гарганской глыбы (NA-PP возраста), карбонатного (NP₂-C) и вулканогенно-осадочного (NP₂) комплексов. Геологическое и тектоническое строение этого района подробно рассмотрено в ряде работ [Лодочников, 1936; Шестопапов, 1938; Добрецов и др., 1985; Геология..., 1988; Федотова, Хаин, 2002; Жмодик и др., 2006; Кузьмичев, Ларионов, 2013]. Изучение петрологических и минералого-геохимических особенностей ультрабазитов Оспино-Китойского района проводилось в течение длительного времени [Пинус, Колесник, 1966; Сутурин, 1978; Анциферова, 2006].

К северной пластине отнесены Харанурский массив и гора Оспин-Улан-Сарьдаг Оспино-Китойского массива. К южной пластине отнесены голец Оспинский и гора Графитовая Оспино-Китойского массива (рис. 1).

Оспино-Китойский массив включает в себя гору Оспин-Улан-Сарьдаг, голец Оспинский, гору Графитовая (см. рис. 1, а) и представляет собой интенсивно деформированный пологозалегающий тектонический покров площадью более 200 км², расположенный в междуречье Оспы и Китоя. В южной части массива установлены все элементы офиолитовой ассоциации, находящиеся в сложных структурных взаимоотношениях [Геология..., 1988]. Массив сложен главным образом дунитами, гарцбургитами, часто серпентинизированными и углеродизированными [Шестопапов, 1938; Пинус, Колесник, 1966; Жмодик и др., 2004]. Ограниченно развиты лерцолиты, верлиты, жильные пироксениты. Широко представлены продукты метасоматического преобразования ультрабазитов – листвениты и родингиты, а также зоны тальк-карбонатных метасоматитов и регенерированных дунитов.

Харанурский гипербазитовый массив расположен в бассейне верхнего течения р. Урик. В плане он образует вытянутое на северо-восточном направлении тело общей площадью 33 км². Массив сложен в основном дунитами и гарцбургитами, которые по периферии сменяются серпентинитами. Широко распространены апогипербазитовые тальк-карбонатные породы [Пинус, Колесник, 1966] (см. рис. 1, б).

В 1964—1965 гг. на Оспино-Китойском массиве О.М. Глазуновым были проведены поисково-оценочные работы на хромит, дана геохимическая характеристика пород, выделены рудные зоны, рассмотрены генетические вопросы, связанные с хромититами [Сутурин, 1978; Глазунов, 1981].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Хромититы. В пределах офиолитовых пластин выявлено большое количество разномасштабных рудопроявлений хромититов, которые часто приурочены к участкам серпентинизированных дунитов и гарцбургитов [Сутурин, 1978; Жмодик и др., 2000; Анциферова, 2006]. Хромититы распространены в виде жил, прожилков, небольших линз. Текстуры руд изменяются от бедновкрапленных до массивных. Хромитовые руды имеют следующий минеральный состав: хромшпинелиды 10—80 %, силикаты 10—80 %, аваруит Ni₃Fe, МПП, Au₉₄₋₉₇, Ag₉₄₋₉₇, сульфиды, арсениды (Ni, Pb, Fe), сульфаты (Ba, Pb). Силикаты в хромититах представлены оливином и вторичными продуктами изменения, главным образом минералами группы серпентина, хлорита. Реже встречаются энстатит, авгит, диопсид, волластонит, амфибол и тальк, в двух образцах хромититов установлен апатит. Хромшпинелиды из хромититов северной и южной пластин обнаруживают дискретность химического состава (табл. 1). Выделены две группы хромшпинелидов. В хромититах северной пластины рудные хромшпинелиды представлены

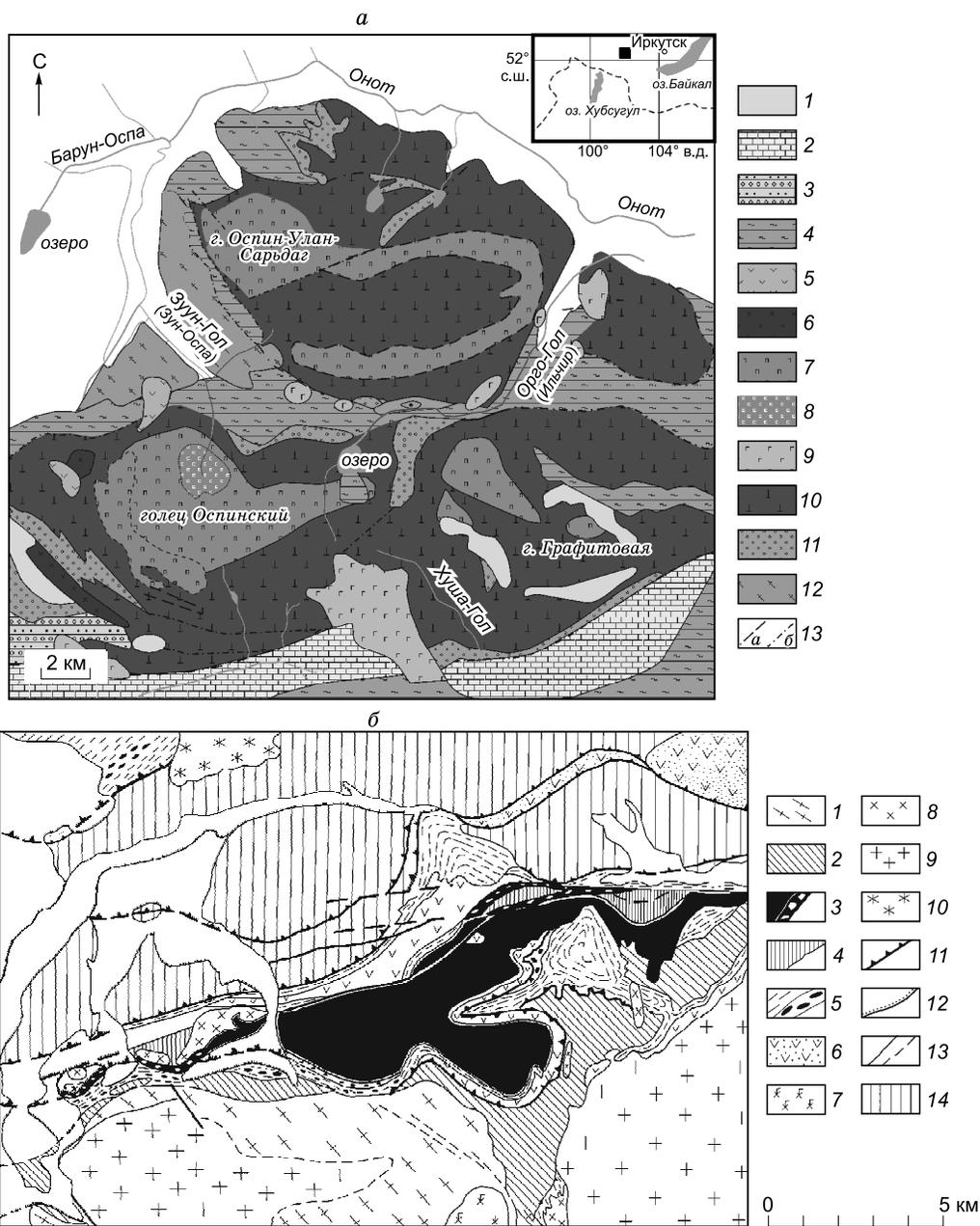


Рис. 1. Геологическое строение Осинно-Китойского, по [Глазунов, 1981] с дополнениями (а), и Харанурского [Сутурин, 1978] (б) массивов.

а — 1 — четвертичные отложения; 2 — горлыкская свита, известняки, доломиты, песчаники; 3 — боксонская свита, конгломераты, песчаники; 4 — оспинская свита, мраморы, углеродистые сланцы, эффузивы; 5 — неоген-четвертичные базальты; 6 — гранитоиды нерасчлененные; 7 — перидотиты; 8 — дуниты; 9 — габброиды; 10 — серпентиниты; 11 — листвениты; 12 — гранитогнейсы; 13 — тектонические нарушения: а — установленные, б — предполагаемые; б — 1 — гнейсы и диафориты Гарганской глыбы; 2 — карбонатные толщи монгошинской свиты (NP₂); 3 — ультрабазиты с меланжем; 4 — габбро и пироксениты офиолитов нерасчлененные; 5 — ильчирская свита с олистостромовыми горизонтами; 6 — островодужная вулканогенно-осадочная толща (оспинская свита); 7—9 — интрузивные образования субсунурского комплекса: 7 — габбро, диориты ранней фазы, 8 — диориты фазы II, 9 — тоналиты, плагииграниты; 10 — щелочные гранитоиды (PZ₂₋₃); 11 — надвиги; 12 — стратиграфические контакты; 13 — прочие геологические контакты; 14 — фосфатонесные карбонатные толщи боксонской серии.

средне- и низкоглиноземистыми разновидностями. В хромититах южной пластины установлены только среднеглиноземистые хромшпинелиды. Согласно классификационной диаграмме [Павлов и др., 1968], рудные неизменные хромшпинелиды северной пластины отвечают алюмохромиту и хромиту; рудные неизменные хромшпинелиды южной пластины отвечают алюмохромиту (рис. 2, а). Далее хромититы, сложенные среднеглиноземистыми хромшпинелидами, будут обозначаться **хромититы I** северной и

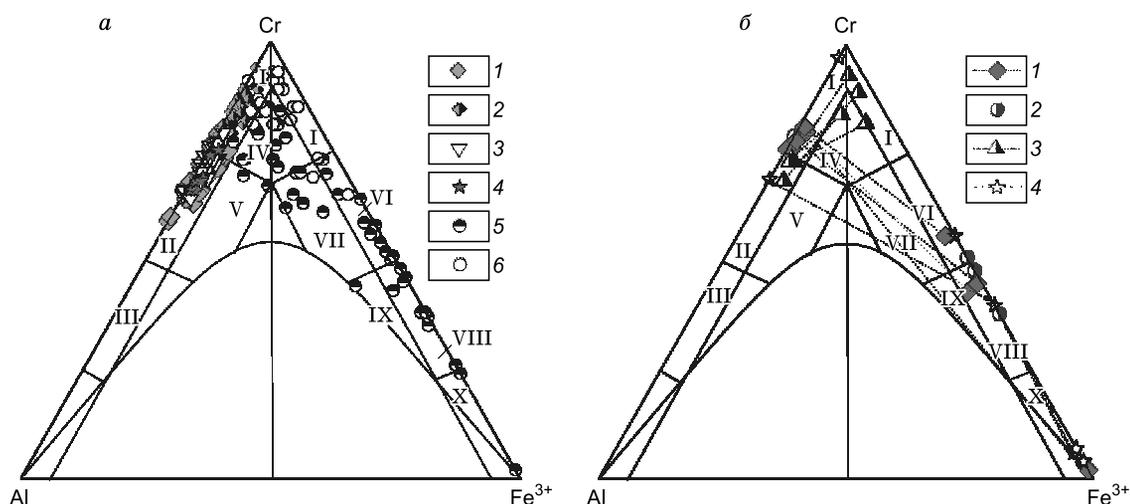


Рис. 2. Диаграмма составов хромшпинелидов из хромитовых руд (*а*), тренды изменения состава хромшпинелидов (*б*).

Поля составов: I — хромит, II — алюмохромит, III — хромпикотит, IV — субферрихромит, V — субферриалюмохромит, VI — феррихромит, VII — субалюмоферрихромит, VIII — хроммагнетит, IX — субалюмохроммагнетит, X — магнетит [Павлов и др., 1968]. *а* — 1, 2 — хромшпинелиды из хромитов I типа (1) и II типа (2) северной пластины; 3, 4 — хромшпинелиды из хромитов I типа (3) и I типа зоны углеродизированных гипербазитов (4) южной пластины; 5, 6 — измененные хромшпинелиды из хромитов северной (5) и южной (6) пластин; *б* — пунктирными линиями соединены составы в пределах одного зерна. 1—4 — хромшпинелиды: 1 — из хромитов северной пластины, 2 — срastания с арсенидами Ni, 3 — из хромитов южной пластины, 4 — из углеродизированных хромитов южной пластины.

южной пластин соответственно, а хромититы, сложенные низкоглиноземистыми хромшпинелидами, — хромититы II.

Изменение хромшпинелидов выражается в обогащении периферических участков и вдоль трещин Fe^{3+} и Mn и сильным обеднением Mg и Al, вплоть до образования практически безглиноземистых составов (см. рис. 2, *б*). В некоторых измененных хромшпинелидах отмечаются повышенные концентрации Ni (до 2 мас. %). На рис. 2, *б* отражены тренды варьирования составов в неизмененных участках зерен хромшпинелидов, в краевых и трещиноватых участках зерен. Стоит отметить более широкий диапазон изменения состава хромшпинелидов из хромитов северной ветви от субферрихромита до хроммагнетита.

Хроммагнетит установлен в виде мелких включений в рутении, орселите (Ni_5As_2) и в срastании с последним, а также в виде небольших ксеноморфных выделений в хлоритовом агрегате. В одном из образцов обнаружены включения оливин-хроммагнетитового срastания в апатите. В углеродизированном хромитите в хромшпинелиде можно наблюдать зоны, отвечающие по составу алюмохромит → хроммагнетит → магнетит (рис. 2, *б*; 3, *б*).

Минералы платиновой группы в хромититах. Исследуемые хромититы содержат повышенные концентрации ЭПГ. Они имеют отрицательный наклон хондрит-нормализованных кривых распределения ЭПГ, обусловленных обогащением тугоплавкими ЭПГ (Os, Ir, Ru). Кроме того, в северной пластине в некоторых образцах из хромитов II группы установлено обогащение Pt, Pd [Жмодик и др., 2000; Орсоев и др., 2001; Киселева и др., 2012а]. В тяжелой фракции и полированных пластинках исследованных хромитов северной и южной пластин установлены разнообразные минералы платиновой группы (рис. 4, табл. 2). Было выявлено значительное количество МПГ, условно отнесенных к вторичным.

В хромититах были обнаружены минералы, прежде всего, системы Os—Ir—Ru с микровключениями сульфидов, сульфоарсенидов и редко более сложных соединений: **Pt-Ir-Os-Ru** обнаружен в виде включений в зернах твердого раствора Os-Ir-Ru; **Os-Ir-Ru** твердые растворы — образуют индивидуализированные зерна таблитчатого габитуса размером 10—60 мкм (рис. 5, *а*), включения в хромшпинелидах 5—10 мкм и в срastаниях с ними. Согласно современной номенклатуре [Harris, Cabri, 1991], минералы соответствуют осмию, иридию, рутению (рис. 6). Твердые растворы замещаются ирарситом-осарситом-руарситом; **изоферроплатина (Pt_3Fe)** установлена в хромититах северной пластины и встречается двух типов — в виде включений в твердом растворе Os-Ir-Ru с примесью Ir (до 4 мас. %) и индивидуализированных зерен с ламеллями Os-Ir-Ru (см. рис. 5, *в*); **лаурит (RuS_2)** образует зерна таблитчатой и округлой формы; агрегаты ксеноморфных зерен в срastании с ирарситом, рутенарсенидом, осмием, рутением

Таблица 1. Выборочные составы хромшпинелидов из хромитов Оспино-Китойского и Харанурского массивов, мас. %

№ образца	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	V ₂ O ₅	ZnO	NiO	Сумма	Cr#	Al#	Mg#	Fe#
1	0.03	22.5	48.5	14.1	0.2	0.1	13.9	0.2	н.о.	н.о.	99.4	68.1	31.6	49.8	50.2
2	н.о.	12.0	58.5	13.5	2.2	н.о.	13.3	н.о.	»	»	99.5	80.4	16.6	49.6	50.4
3	»	11.5	59.2	18.7	1.5	»	9.8	»	»	»	100.7	82.0	15.9	34.4	65.6
4	0.04	12.7	55.4	19.1	2.1	0.5	8.5	0.2	0.2	0.1	98.8	78.9	18.1	30.7	69.3
5	н.о.	18.0	53.1	14.4	0.5	н.о.	13.4	0.2	н.о.	н.о.	99.6	74.2	25.2	48.3	51.7
6	0.05	12.7	58.5	12.5	1.9	»	13.9	н.о.	»	»	99.5	80.1	17.3	52.5	47.5
7	0.07	14.8	57.5	14.4	0.4	0.1	13.1	0.2	»	»	100.6	79.1	20.4	47.7	52.3
8	н.о.	13.7	60.0	13.1	1.4	н.о.	14.0	н.о.	»	»	102.2	79.9	18.2	51.6	48.4
9	0.03	6.9	64.2	14.6	0.6	0.1	12.1	0.1	»	»	98.5	89.6	9.6	45.3	54.7
10	н.о.	5.6	67.2	17.5	0.4	0.2	10.0	0.2	0.0	»	101.1	91.9	7.6	36.5	63.5
11	»	7.7	59.7	20.2	1.6	0.8	8.1	н.о.	н.о.	»	98.0	86.6	11.1	28.5	71.5
12	»	8.3	61.8	16.7	0.7	н.о.	11.0	»	»	»	98.4	87.4	11.7	39.7	60.3
13	»	10.5	59.4	23.1	0.4	»	6.9	»	»	»	100.3	84.5	15.0	23.1	76.9
14	»	8.8	57.8	24.2	1.6	»	5.7	»	0.7	»	98.8	84.8	12.9	18.9	81.1
15	»	6.8	65.4	20.1	0.6	»	8.6	»	н.о.	»	101.5	89.9	9.3	30.1	69.9
16	»	9.1	62.6	17.4	0.5	»	10.5	»	»	»	100.2	86.6	12.6	37.7	62.3
17	»	0.0	33.4	18.5	38.9	1.0	3.8	»	»	1.0	96.6	46.2	0.0	16.8	83.2

Примечание. 1—4 — хромититы I, северная пластина: 1 — полосчатые в гарцбургите, 2 — густо вкрапленные в серпентините, 3 — серпентинизированный гарцбургит, 4 — массивные в дуните; 5—8 хромититы I, южная пластина: 5, 6 — густо вкрапленные: 5 — в дуните, 6 — в серпентините, 7, 8 — массивные в серпентините; 9—17 — хромититы II, северная пластина: 9 — рябчиковые, 10 — густо вкрапленные в серпентините, 11—17 — массивные: 11, 14, 15, 17 — в серпентините, 12 — в дуните; 13, 14, 16 — небольшой обломок сливного хромитита; 17 — включение в рутении. Содержание Fe₂O₃ рассчитывалось исходя из стехиометрии хромшпинелидов; Mg# = 100·Mg/(Mg + Fe²⁺); Cr# = 100·Cr/(Cr + Al); Al# = 100·Al/(Al + Cr); Fe# = Fe²⁺/(Fe²⁺ + Mg); н.о. — содержание элемента ниже предела обнаружения.

(см. рис. 5, л); **ирарсит-осарсит-руарсит ((Ir, Os, Ru)AsS)** образуют зерна от идиоморфных до ксеноморфных и каймы по периферии Os-Ir-Ru твердых растворов (см. рис. 5, а). Эти соединения представлены серией твердых растворов (рис. 7), относящихся преимущественно к ирарситу; присутствует руарсит. В некоторых случаях твердые растворы осарсита, ирарсита, руарсита образуют мирмекитовые сростания между (Os, Ru)AsS и IrAsS. Для ирарситов из хромитов северной ветви характерна постоянная примесь Pt (4—10 мас. %); **рутенарсенит (RuAs)** — зерно ксеноморфной формы размером 7 мкм встречено в сростании с лауридом.

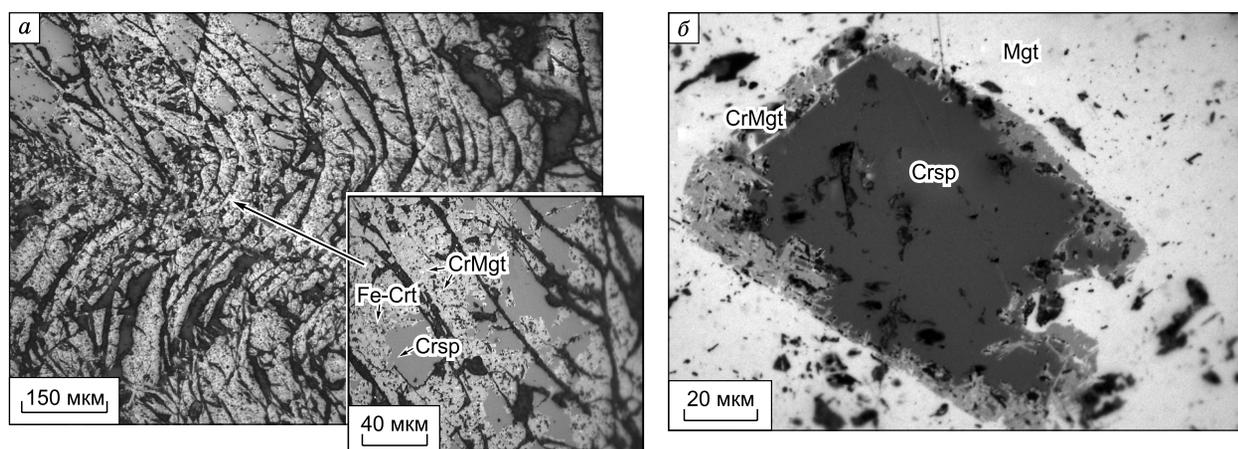


Рис. 3. Характер изменения хромшпинелидов.

а — деформационные микротрещины агрегатов зерен хромшпинелидов, на врезке показано изменение состава хромшпинелида в деформационных участках; б — характер изменения хромшпинели в углеродизированном хромитите (микрофото в обратнорассеянных электронах). Crsp — хромшпинель, Fe-Crt — феррихромит, CrMgt — хроммагнетит, Mgt — магнетит.

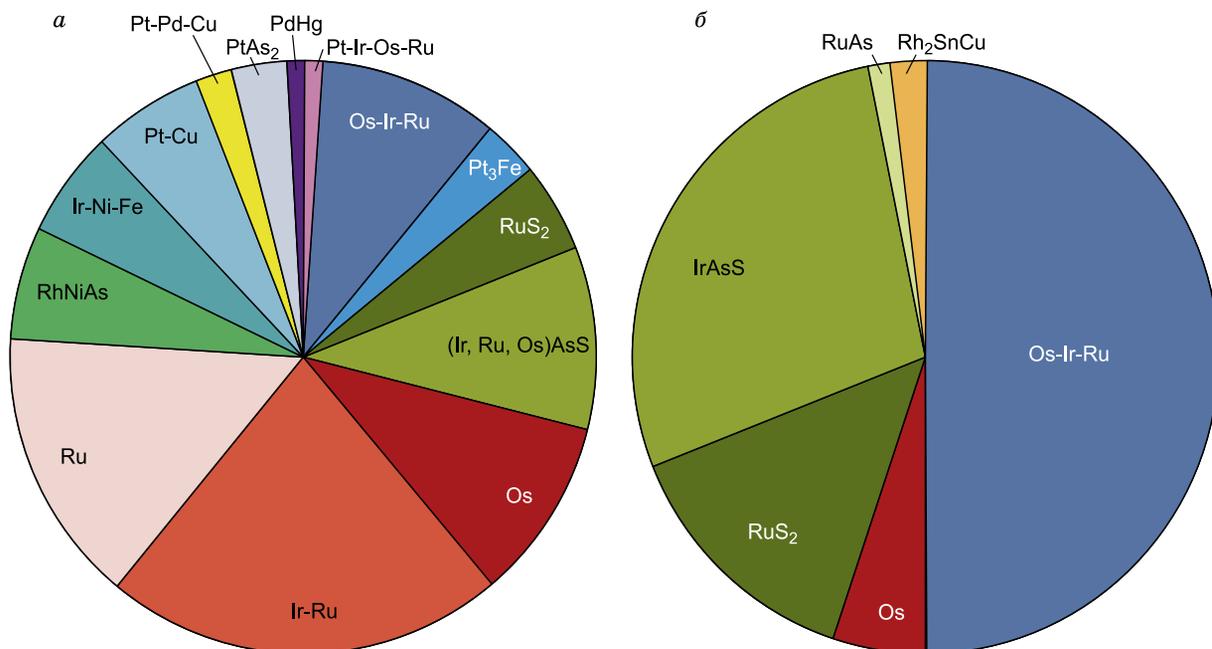


Рис. 4. Платинометалльная ассоциация:

a — в хромититах северной пластины (новые данные); *б* — в хромититах южной пластины офиолитов [Жмодик и др., 2000, 2008; Кисилева и др., 2009].

В участках измененных хромититов северной пластины в серпентин-хлоритовом матрице в тесной ассоциации с сульфидами и арсенидами Ni, Fe (пентландит, хизлевудит, орселит), аваруитом (Ni_3Fe), феррихромитом, хроммагнетитом, а также с амфиболом тремолит-актинолитового ряда и апатитом установлено большое разнообразие низкотемпературных вторичных МПГ различного состава. Химические составы и микрофотографии приведены в табл. 2, рис. 5.

Осмий, рутенистый иридий, рутений встречаются в виде выделений округлой и неправильной формы в лаурите, ирарсите; (Os^0 , Ru^0) образуют полифазные сростания (см. рис. 5, *u—l*). Реликты самородного Os обнаружены в хизлевудите и аваруите.

Особенный интерес представляют **зональные кристаллы (Os-Ir-Ru)** состава, обнаруженные в значительных количествах в хромититах северной пластины. Химический состав этих фаз отражен на рис. 6, табл. 2. Минералы с размерами от 10 до 50 мкм встречаются в виде зональных кристаллов: I зона (внутренняя) представлена осмием (содержание Os составляет 93—97 мас. %); II зона имеет состав Ir-Ru, в которых Ir = 22—60 мас. %, Ru = 35—73 мас. %; III — по составу отвечает рутению (73—97 мас. %) (см. рис. 5, *z—e*; табл. 2). В осмии наблюдаются мельчайшие включения хизлевудита (Ni_3S_2), маркирующие зоны роста кристалла, а также лаурита и ирарсита (см. рис. 5, *z*). В сростании с внешней зоной рутения отмечается закаринит (RhNiAs). Фаза Ir-Ru, по-видимому, в ряде случаев растворялась, и формировались новообразования аналогичного состава, но с микровключениями осмия. В рутении установлены включения хроммагнетита и орселита (см. рис. 5, *d*). На рис. 5, *e* наблюдается обратная картина — в орселите с колломорфной микротекстурой обнаружены включения зональных кристаллов Os-Ir-Ru состава.

Гарутит (Ir,Ni,Fe) является весьма распространенным минералом. Образует отдельные зерна ксеноморфной формы. В ряде случаев гарутит образует многофазные сростания с минералами: Os-Ir-Ru зональными кристаллами, **купроникельиридситом** ($\text{Ir}_{1.4}\text{Ni}_{0.39}\text{Cu}_{0.36}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_3$), неназванной фазой состава Pt-Cu-Sb, орселитом, серпентином (см. рис. 5, *ж*). Размер зерен варьирует от 15 до 40 мкм. Часто содержит эмульсионные выделения Os_{82-99} (см. рис. 5, *з*) или включения Ir-Ru. Химический состав гарутита довольно стабилен (см. табл. 2), с характерными примесями Pt (2—6 мас. %), Cu (0—0.7 мас. %). Гарутит относится к гексагональной полиморфной модификации самородного Ni и является конечным членом твердого раствора: гарутит (Ir,Ni,Fe)—гексаферрум (Fe,Os,Ru,Ir) [McDonald et al., 2010]. Соединение (Ir,Ni,Cu,S) — недосыщенная серой фаза, близкая по составу купроникельиридситу (купроиридсит (CuIr_2S_3) без Ni), обнаружена в сростании с фазами состава: Os_{82-99} , Ir-Ru, (Ir,Ni,Fe,Pt), (Ru,Ir)As (см. рис. 5, *к*). Соединение **Rh₂SnCu** — неназванная фаза состава Rh-Pd-Sn-Cu в хлорит-серпентиновом

Химические составы минералов платиновой группы (мас. %)

№ образца	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Pb	Sn	Sb	Hg	S	As	Сумма	Кристаллохимическая формула	Форма нахождения
1	11.3	28.3	17.6	4.2	35.8	—	1	0.2	—	—	—	0.1	—	—	—	98.5	$Pt_{0.29}Ru_{0.28}Ir_{0.23}Os_{0.09}Rh_{0.07}Fe_{0.03}Ni_{0.01}$	Включение в Os-Ir-Ru
2	46.7	38.9	14.5	н.о.	н.о.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.1	$Os_{0.42}Ir_{0.34}Ru_{0.24}$	Индивидуализированные зерна
3	25	54.3	10.8	2.1	7.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.6	$Ir_{0.49}Os_{0.23}Ru_{0.18}Pt_{0.07}Rh_{0.04}$	
4	45.2	36.9	14.6	0.3	1.5	—	0.7	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	99.5	$Ir_{0.49}Os_{0.23}Ru_{0.18}Pt_{0.07}Rh_{0.04}$	
5	12.3	34.2	49.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	2.6	—	99.9	$Ru_{0.67}Ir_{0.24}Os_{0.09}$	
6	—	—	—	—	89.4	—	8.6	—	1.4	—	—	—	—	—	—	99.4	$Pt_{2.6}Fe_{1.00}$	
7	29.5	53.4	5.8	1	8.7	—	0.5	0.2	0.1	—	—	0.1	—	—	0.7	100	$Ir_{0.5}Os_{0.28}Ru_{0.1}Pt_{0.08}Rh_{0.02}Fe_{0.02}Ni_{0.01}$	Сросток с Crsp
8	46.8	11.2	3.3	—	31.9	—	3.5	—	0.4	—	—	—	—	—	—	97.1	$Os_{0.73}Ir_{0.17}Ru_{0.1}$	Ламелли в Pt ₃ Fe
9	58.8	5.5	3.7	—	22.8	—	2.9	—	—	—	—	—	—	—	—	93.7	$Os_{0.83}Ru_{0.1}Ir_{0.08}$	
10	67.3	16.5	1.5	0.2	0.4	—	0.1	2.1	0.9	—	—	0.7	—	4.4	—	98.4	$Os_{0.69}Ir_{0.17}Ru_{0.03}Ni_{0.07}Cu_{0.03}$	Замещение ирарситом
11	38.3	31.6	3	0.1	0.6	—	0.1	0.1	0.3	—	—	0.1	—	24.9	1.1	100.2	$(Os_{0.51}Ir_{0.41}Ru_{0.1})S_2$	Включения в Os-Ir-Ru
12	—	6.2	54	—	—	—	—	1.4	—	—	—	—	—	31.2	1.8	94.6	$(Ru_{1.06}Ir_{0.06}Ni_{0.04})S_2$	Срастание с Os
13	47	3.7	26.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.7	—	97.5	$(Ru_{0.8}Ir_{0.06})S_2$	Включение в Os
14	—	—	61	—	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—	33.5	1.3	96.4	$(Ru_{1.13}Cu_{0.02})S_2$	
15	—	48.5	6.2	—	9.3	—	—	—	—	—	—	—	—	11.9	24.1	100	$(Ir_{0.73}Ru_{0.18}Pt_{0.15})S_{1.5}As$	Полифазные срастания
16	11.9	39.6	4.1	1.5	6	—	0.3	1.8	—	—	—	—	12	23	—	100.2	$(Ir_{0.6}Os_{0.18}Ru_{0.12}Pt_{0.1}Ni_{0.1})S_{1.22}As$	
17	24	45.1	1.2	1.6	—	—	—	0.5	—	—	—	—	9	18	—	99.4	$(Ir_{0.89}Rh_{0.06}Ru_{0.04}Ni_{0.03})S_{1.17}As$	Включение в Os
18	5.2	37.9	4.5	4.3	9.7	—	0	—	—	—	—	—	12.8	24.4	—	98.8	$(Ir_{0.54}Pt_{0.13}Ru_{0.12}Rh_{0.12}Os_{0.1})S_{1.2}As$	
19	1.6	0	43.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.8	33.6	—	93.8	$(Ru_{0.95}Os_{0.02})SAs$	Полифазные срастания
20	—	28.9	38.7	—	—	—	0.6	2.6	—	—	—	—	1.2	30.5	—	102.5	$(Ru_{0.86}Ir_{0.34}Ni_{0.1}Fe_{0.02})As_{0.9}S_{0.1}$	
21	—	—	48.6	—	—	—	—	6.9	—	—	—	—	—	43.2	—	98.7	$(Ru_{0.83}Ni_{0.2})As$	
22	—	—	—	—	41.8	—	—	3.3	—	—	—	55.3	—	—	—	100.4	$(Pt_{0.79}Ni_{0.21})Sb_{2.4}$	
23	—	2.2	0.7	0.6	53.5	—	—	—	—	—	—	—	0.6	40.3	—	97.9	$Pt_{1.00}As_2$	Срастание с ирарситом
24	94.1	—	—	—	—	—	—	4.5	—	—	—	—	—	—	—	98.6	$Os_{0.87}Ni_{0.13}$	
25	89.7	8.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98.5	$Os_{0.9}Ir_{0.1}$	Полифазные срастания
25/1	82.9	14.3	2.1	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	99.3	$Os_{0.82}Ir_{0.14}Ru_{0.04}$	
26	7.7	31.2	55.9	—	—	—	1	3.2	—	—	—	—	—	2.1	—	101.1	$Ru_{0.65}Ir_{0.19}Os_{0.05}Ni_{0.06}Fe_{0.02}As_{0.03}$	Включение в RhNiAs

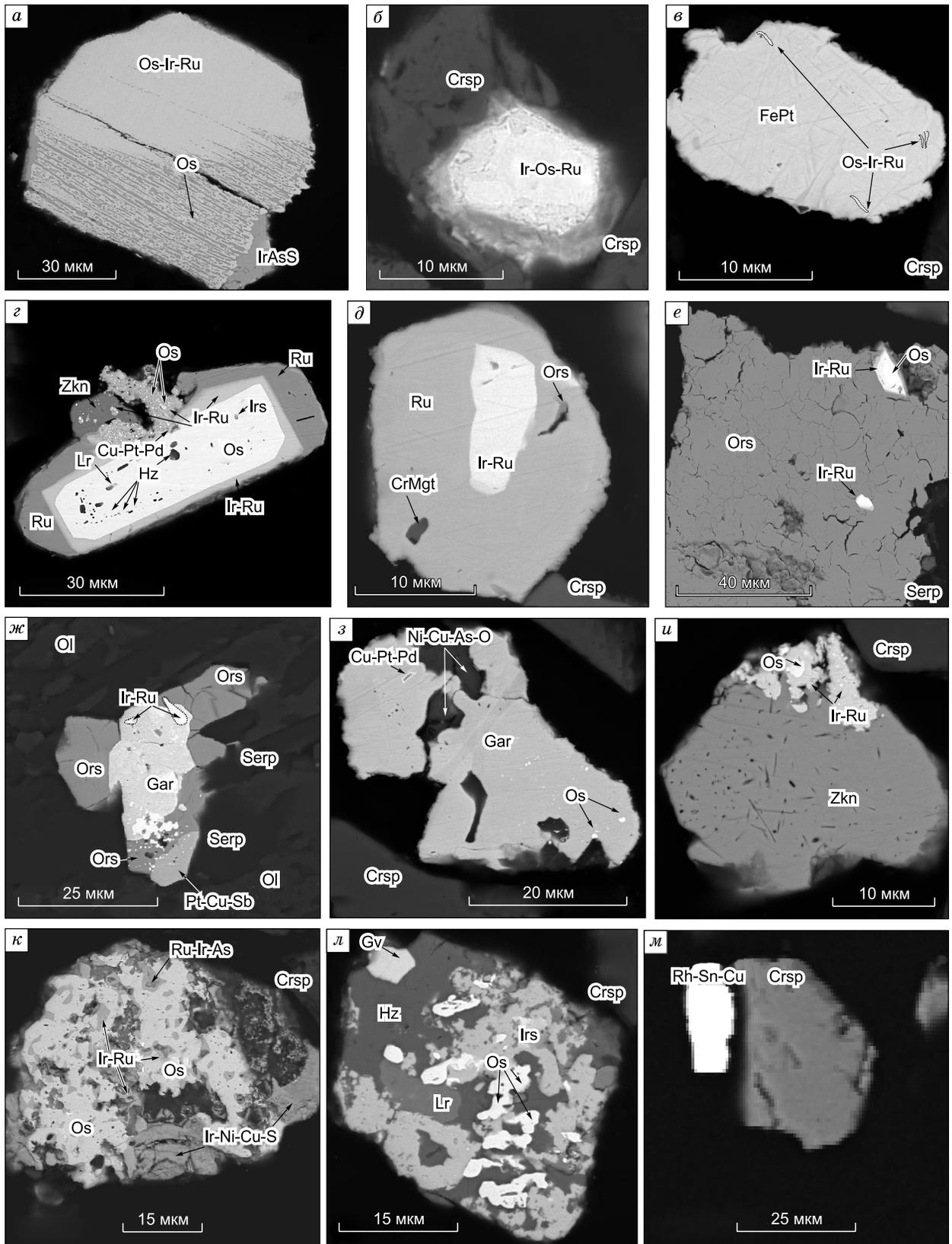


Рис. 5. Микрофотографии МПГ (изображения в обратнорассеянных электронах).

a — идиоморфное зерно твердого раствора Os-Ir-Ru, замещается ирарситом; *б* — сростание Os-Ir-Ru с хромшпинелидом; *в* — изоферроплатина с мельчайшими ламеллями Os-Ir-Ru; *г* — зональные кристаллы Os-Ir-Ru состава с микровключениями лаурита, ирарсита и хизлевудита по зонам роста; *д* — зональные кристаллы Ir-Ru состава с микровключениями орселита и хроммагнетита; *е* — микровключения зональных кристаллов Os-Ir-Ru состава в орселите с колломофной микроструктурой; *ж* — многофазное

матрикс. Образует мелкие ксеноморфной формы зерна размером от 5 до 25 мкм и единичные зерна прямоугольной формы 30×40 мкм (см. рис. 5, *м*). Встречается в индивидуальных зернах и в сростании с Ir-Pt-содержащим аваруитом. Химический состав Rh_2SnCu приведен в табл. 2. Аналогичное соединение обнаружено в хромититах Зетфорд Майнс [Corrivaux, Laflamme, 1990]. Минерал в классификационной системе не зарегистрирован, по формульному соотношению элементов соответствует родиевому аналогу кабриита Pd_2SnCu . **Закаринит (RhNiAs)** образует ксеноморфные выделения размером 10 до 25 мкм в сростании с зональными фазами состава Os-Ir-Ru (см. рис. 5, *з, и*). Химический состав приведен в табл. 2. Минерал открыт в 2012 г. А. Вымазаловой [Vyamazalova et al., 2012], но был описан ранее как неназванная фаза в хромититах офиолитовых комплексов: Маяри-Баракоа (Восточная Куба) [Gervilla et al., 2005], в хромититах Лома Перуера (Доминиканская Республика) [McDonald et al., 2010] и в районе Нейриз (Южный Иран) [Jannessary et al., 2012].

Pt-Cu фаза переменного состава. По стехиометрии фазы отвечают формуле $PtCu_{3-5}$, и одно зерно, богатое Cu, расположенное за точкой теоретического состава $PtCu_5$, соответствует $PtCu_{9.5}$. Эти фазы образуют отдельные, ксеноморфные, угловатой формы зерна размером 10—20 мкм, иногда находятся в сростании с Ru_{93-97} , подробное описание этой фазы приводится в работе Д.А. Орсоева с соавторами [Орсоев и др., 2001]. Известно синтетическое соединение $PtCu_3$ [Schubert, 1955]. Гиверсит ($PtSb_2$) — зерно кубического габитуса размером около 10 мкм — обнаружен в сростании с хизлевудитом в многофазном агрегате (см. рис. 5, *л*). Неназванная фаза состава **Cu-Pt-Pd** установлена в виде микровключения размером около 3 мкм в пористой фазе Ir-Ru. В сростании с орселитом установлено соединение Pt-Cu-Sb (см. рис. 5, *ж*). По атомному соотношению главных компонентов это соединение имеет формулу $(Pt,Cu)_2Sb_{1.00}$. **Потарит (PdHg)** выявлен в единичных случаях, в форме мельчайших выделений не более 3 мкм в сростании с лауритом. **Сперрилит (PtAs₂)** образует ксеноморфные зерна 5—10 мкм в ассоциации с ирарситом и лауритом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По комплексу признаков (локализация в дунит-гарцбургитовом реститовом комплексе офиолитовой ассоциации, морфология рудных тел, химический состав рудных хромшпинелидов) изученные хромититы северной и южной офиолитовых пластин относятся к так называемому подиформному типу [Thayer, 1964]. Выявлен ряд особенностей и различий для хромититов северной и южной пластин. В северной пластине рудные хромшпинелиды в хромититах представлены магнезиальными и железистыми как средне-, так и низкоглиноземистыми разностями. В южной пластине рудные хромшпинелиды представлены только среднеглиноземистыми и более магнезиальными разностями. Также различны содержания элементов-примесей для этих двух групп хромшпинелидов, таких как TiO_2 , ZnO. Для второй группы хромшпинелидов типичен более широкий диапазон изменения $Fe^{2+\#}$. Однако для всех характерны низкие содержания Fe_2O_3 и высокая Cr#. Доля содержания вторичных силикатов (серпентин, хлорит) не влияет на глиноземистость и хромистость хромшпинелидов. В южной пластине (Хуша-Гольский участок) серпентиниты развиты очень широко, тем не менее хромшпинелиды там имеют среднеглиноземистый состав. Метаморфизм и гидротермальное изменение хромшпинелидов выражается в увеличении содержания Fe_2O_3 , ZnO, MnO [Allan, Dick, 1996; Proenza et al., 2004]. Присутствует и различие платинометалльной минерализации в хромититах северной и южной пластин, в первую очередь наличие Pt-содержащих минералов, которые практически отсутствуют в южной пластине, а также широкое развитие вторичных минералов ЭПГ в хромититах северной пластины.

Стадии минералообразования ЭПГ в хромититах Ильчирского офиолитового пояса

Примитивная мантия. Фазы Pt-Ir-Os-Ru, ((Os, Ir)S₂), возможно, представляют собой реликты примитивных мантийных МПГ. Аргументом в пользу этого предположения является тот факт, что Pt и Os, Ir, Ru в природе образуют самостоятельные группы минералов в связи с крайне ограниченным изо-

сростание: гарутит — неназванная фаза ($Pt_{0.34}Cu_{0.3}Sb_{0.33}Ni_{0.03}$) — (Ir-Ru) — орселит — серпентин — оливин; *з* — гарутит с эмульсионными выделениями осмия, микровключениями Cu-Ru-Pd (ан. 33, см. табл. 2) и в сростании с фазой Ni-Cu-As-O (фаза Ni-Cu-As-O имеет состав (мас. %): Ni = 30—35, Cu = 3.5—5.2, Ir = 1, Os = 0—5, Fe = 0.8—2.2, Si = 2—5, As = 11—17, O = 32—34; *и* — сростание закаринита с фазой Ir-Ru (ан. 26, см. табл. 2), в которой, в свою очередь, наблюдаются эмульсионные выделения осмия; *к* — сростания пористых фаз: осмий — (Ir-Ru) — купроникельридсит; *л* — многофазное сростание: осмий — лаурит — ирарсит — гиверсит — хизлевудит; *м* — неназванная фаза Rh-Sn-Cu (ан. 38, см. табл. 2). FePt — изоферроплатина; Lr — лаурит; Irs — ирарсит; Gar — гарутит; Gv — гиверсит; Crsp — хромшпинелид; CrMgt — хроммагнетит; Hz — хизлевудит; Ors — орселит; Ol — оливин; Serp — серпентин, Zkn — закаринит.

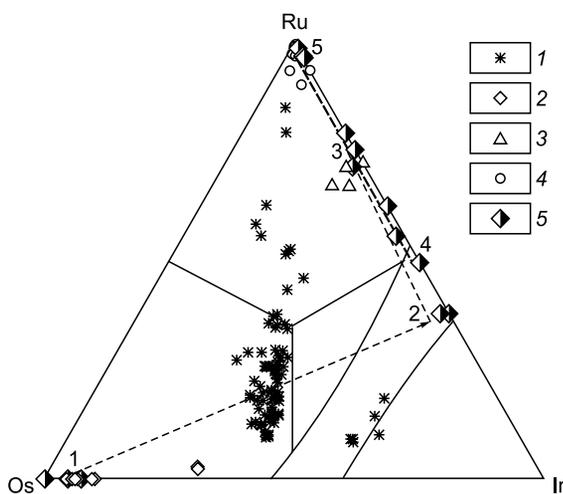


Рис. 6. Диаграмма составов минералов платиновой группы в системе Os—Ir—Ru.

1 — высокотемпературные твердые растворы Os-Ir-Ru северной и южной пластин; 2—5 — низкотемпературные вторичные соединения: 2 — реликты Os_{82-99} в Ni_3S_2 , Ni_3Fe и полифазные сростания; 3 — соединения Ir-Ru в сростаниях с Pt-Cu и полифазных сростаниях; 4 — включения самородного Ru в хизлеудите, аварите и сростания с последним; 5 — зональные кристаллы Os-Ir-Ru. 1—3, 4, 5 — точки составов зональных кристаллов.

манита требуется большая активность S, чем для RuS_2 [Barnes et al., 1985], что может быть реализовано в условиях недеплетированной мантии, а при парциальном плавлении сера уходит, и в рестите остаются комплексные сплавы Os-Ir-Ru, что мы и наблюдаем в хромититах истощенных дунит-гарцбургитовых комплексов [Barnes et al., 1985].

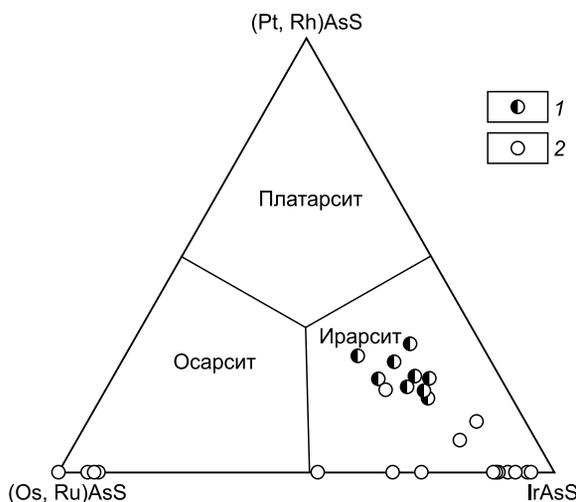
Деплетированная мантия, образование хромититов. Os-Ir-Ru и Pt-Fe представлены высокотемпературными твердыми растворами, согласно современной номенклатуре [Cabri, Feather, 1975; Harris, Cabri, 1991]. Известно, что при высоких температурах растворимость Ir в Os достигает 44 мас. % [Благородные металлы..., 1984], и Os, Ir, Ru образуют ряд твердых растворов с ограниченной смесимостью (см. рис. 6). Твердые растворы Os-Ir-Ru являются первичными, наиболее высокотемпературными образованиями мантийного происхождения. В мантийных высокобарических условиях первым кристаллизуется иридий осмий, расплав и твердые фазы насыщаются Ru, с образованием рутениевого тренда (см. рис. 6) [Bird, Bassett, 1980; Дистлер и др., 1986; Weiser, Bachmann, 1999; Tolstykh et al., 2002]. Включения изоферроплатины (Pt_3Fe) с примесью Ir в твердых растворах Os-Ir-Ru и индивидуальные зерна с ламеллями Os-Ir-Ru состава представляют первичные соединения, образованные на магматической стадии. Субсолидусная область для изоферроплатины соответствует $T = 835$ °C. Предполагается, что изоферроплатина образовалась после хромшпинелида, но, учитывая примеси тугоплавких платиноидов в изоферроплатине и присутствие ламеллей Os-Ir-Ru в изоферроплатине, температура образования была достаточно высокой.

Позднемагматическая (мантийная). Остаточные расплавы, богатые летучими, воздействуют и преобразуют высокотемпературные ассоциации с образованием лаурита, ирарсита, рутенарсенида.

Процессы ремобилизации и переотложения ЭПГ. Современные исследования в области ремобилизации ЭПГ свидетельствуют о подвижности тугоплавких ЭПГ в измененных хромититах [Garuti, Zaccarini, 1997; Melcher et al., 1997; Proenza et al., 1999; Ahmed, Arai, 2003; Tolstykh et al., 2009]. Формы выделений и ассоциации высоко- и низкотемпературных минералов позволяют предполагать вторичное происхождение (в ходе низкотемпературных постмагматических процессов) таких ассоциаций: гаргутит (Ni, Fe, Ir), закаринит ($RhNiAs$), $(Ir, Ni, Cu)S_3$, Pt-Cu, (Pt, Cu, Fe, Ni) , (Cu, Pt, Pd) , Rh_2CuSn , (Pt, Cu, Sb) . Выделение Os_{82-99} в гаргутите свидетельствует о переносе этих элементов во флюидной фазе. При осаждении Os в твердую фазу при низких температурах он не может входить в структуру новообразованной фазы с Ir и тем более с Ni, Fe, и как результат образуется фаза — $(Ni, Ir, Fe) + Os_{82-99}$. Образование Os_{82-99} , Ir-Ru, Ru_{93-97}

Рис. 7. Диаграмма составов сульфосенидов в системе Os—Ir—Pt.

1 — твердые растворы ирарсит-платарсит в хромититах северной пластины; 2 — твердые растворы ирарсит-осарсит в хромититах южной пластины.



возможно при реакциях десульфуризации совместно с формированием аваруита [Stockman, Hlava, 1984; El Ghorfi et al., 2008].

Наличие Pt-содержащих минералов в хромититах северной пластины могло быть связано с локальным насыщением серой расплава, из которого кристаллизовались обогащенные Pt, Pd сульфидные фазы, последние, в свою очередь, при постмагматических процессах растворялись [Fischer et al., 1988; Jannessary et al., 2012]. Как уже упоминалось выше, в хромититах северной ветви широко развиты феррихромит и хроммагнетит. Распространенность феррихромита не коррелируется со степенью серпентинизации, поскольку она широко проявлена как в северной, так и в южной ветвях. Низкие температуры процессов серпентинизации и восстановительные условия являются не самыми благоприятными факторами для формирования феррихромита [González-Jiménez et al., 2009]. Минимальная температура его образования около 500 °С [Mellini et al., 2005]. Феррихромит и хроммагнетит довольно часто встречаются в сростаниях с орселитом, а температура образования орселита ($Ni_{5-x}As_2$) и маухерита ($Ni_{11}As_8$) составляет 400—700 °С [Melcher et al., 1997; Ertseva, Tsybulov, 2002].

Для обогащенных Pt, Pd хромититов Клифф [Prichard, Lord, 1993; O'Driscoll et al., 2012] из шотландского офиолитового комплекса (Shetland Ophiolite Complex) описано широкое развитие феррихромита в тесной ассоциации с арсенидами Ni и арсенидами Pt, Pd. Обогащение Pt, Pd связывается с магматической гетерогенностью, на которую впоследствии были наложены два этапа метаморфогенного изменения: первый — серпентинизация, второй — последующие процессы со сменой восстановительных условий на окислительные, связанный с тектоническими перемещениями [Derbyshire et al., 2013].

Подобную модель можно использовать и для объяснения обогащенности Pt, Pd в хромититах северной ветви. Первый этап изменения первичных Pt-содержащих фаз и, по-видимому, первичных Os-Ir-Ru фаз происходил на этапе ранней серпентинизации, вероятно, в мантийных условиях при $T = 450—600$ °С, $P = 13—16$ кбар [Рингвуд, 1981; Слущкий и др., 1984]. При участии глубинных восстановленных флюидов (H_2 , CH_4 , CO) растворялись Pt-содержащие сульфиды с формированием сульфидов Ni, Fe и интерметаллических соединений типа Pt-Cu, (Pt,Cu,Fe,Ni), (Ir,Pd,Cu), (Pt,Pd,Cu). Глубинные восстановленные щелочные флюиды могли привести несовместимые для мантии элементы (Ti, Pb, Cu, P, F, Cl) [Перельман, 1989], на что указывает присутствие титаномагнетита и ильменита в углеродизированных хромититах южной пластины, а также шэндита и апатита. Второй этап изменения Pt-содержащих фаз связан с тектоническими перемещениями (обдукцией) и повышением f_{O_2} в процессах корово-метаморфогенно-метасоматического преобразования ультрамафитов и хромититов с участием As, Sb, Sn во флюидной фазе.

Зональные зерна Os-Ir-Ru состава. Проблеме образования неомогенных (зональных) Os-Ir твердых растворов посвящен ряд работ [Cousins, 1973; Cabri, Harris, 1975]. В одних случаях неомогенные твердые растворы Os-Ir-Ru интерпретируются как образования, возникшие в неравновесных условиях в ходе первичной кристаллизации. Особенность данной зональности заключается в увеличении либо уменьшении содержания Os, Ir от центра зерна к его краю при постоянном содержании Ru [Cabri, Harris, 1975]. Находки концентрически-зональных кристаллов Os-Ir-Ru состава обнаружены среди аллювиальных отложений р. Ко (северо-западная часть Восточного Саяна) [Глотов и др., 1990; Кривенко и др., 1990; Толстых, 2004]. В этих зернах наблюдается концентрическое расположение фаз: осмий (Os = 94.7 мас. %) — рутениридосмин — осмий — рутенистый иридий. Согласно интерпретации Н. Д. Толстых [2004], такая зональность также обусловлена неравновесной кристаллизацией. Расплав, взаимодействуя с ранее выделившимся Os, не до конца реагирует с новыми порциями расплава, обогащенного иридием и рутением и, соответственно, обрастает рутенистым иридием. Процессы неравновесной кристаллизации автор связывает с внедрением наиболее глубинного слабодифференцированного вещества мантии в оболочку земной коры на ранних этапах геологической истории Земли [Толстых, 2004].

Для зональных кристаллов Os-Ir-Ru из хромититов северной пластины мы предполагаем вторичное происхождение, обусловленное растворением и переотложением первичных магматических Os-Ir-Ru твердых растворов. На это указывает ряд признаков:

1) состав хромшпинелидов, ассоциирующих с зональными кристаллами, не отличается от состава хромшпинелидов хромититов, в которых эти кристаллы не установлены, этот факт не позволяет нам задействовать модель неравновесной кристаллизации из железистого слабодифференцированного расплава в близповерхностных условиях, как это предполагается для зональных кристаллов р. Ко;

2) тесная ассоциация зональных кристаллов Os-Ir-Ru с зонами изменения (хлорит-серпентиновым агрегатом), непунитом (Ni разновидность серпентина), низкотемпературными МПП;

3) самородный осмий (Os = 98—100 мас. %), иридий и рутений и рутенистый иридий (Ir = 43—54 мас. %, Ru = 45—50 мас. %) кроме зональных кристаллов образуют многофазные сростания губчатого облика с (Ir, Ni, Cu, S), (Ir, Ni, Fe), RuAs (см. рис. 5, κ), лауритом, ирарситом, хизлевудитом (см. рис. 5, л);

4) в одном из зональных зерен установлены выделения хизлевудита, маркирующие зоны роста кристалла (см. рис. 5, з).

В работе [Wood, 2002] говорится о теоретической возможности переноса Os, Ir, Ru флюидами в форме бисульфидных комплексов: Os (HS)₆²⁻, Ru (HS)₆³⁻, Ir (HS)₆³⁻ [Pittwell, 1965], хотя на данный момент для этих комплексов неизвестны какие-либо экспериментально измеренные термодинамические параметры. Предполагается, что при появлении в системе мышьяка и сурьмы, в присутствии которых растворимость ЭПГ падает, т.е. изменяется состав раствора, происходит отклонение системы от термодинамического равновесия и образование зональных кристаллов. Высвобождающаяся S из бисульфидных комплексов реагирует с никелем из вмещающих пород с образованием хизлевудита (включения хизлевудита по зонам роста, см. рис. 5, з). Благоприятными условиями для формирования бисульфидных комплексов являются рН от нейтральной до щелочной, высокое содержание восстановленной S, низкая f_{O_2} .

Следует отметить, что путь кристаллизации зональных Os-Ir-Ru соединений не противоречит диаграммам состояния в системах Os—Ir, Ir—Ru, здесь имеется в виду, что первым кристаллизуется Os, далее, если не происходит перитектическая реакция Os + Ir (неравновесные условия), то мы попадаем в поле кристаллизации Ir-Ru, и последним будет выделяться Ru [Благородные металлы..., 1984]. В наших кристаллах особенностью является полное отсутствие Os в рутенистом иридии и рутении.

Оценка температур образования зональных кристаллов проведена по включениям Ni_{3-x}S₂. Верхняя граница сосуществования Ni_{3-x}S₂—Ni₇S₆ и микровключений хроммагнетита в Ru₉₃₋₉₇ составляет 520—560 °C [Воган, Крейг, 1981; Mellini et al., 2005].

Корово-метаморфогенная стадия. При тектонических перемещениях (обдукции) и смене восстановительных условий на окислительные происходит последовательное изменение хромшпинелида в феррихромит-хроммагнетит (см. рис. 3, а) и активное участие метаморфогенного флюида, обогащенного коровыми компонентами. Температура образования Ni_{5-x}As₂, Ni₁₁As₈ — 400—700 °C; феррихромита — 500 °C; PtAs₂ — 670—710 °C, формирование этой ассоциации могло проходить в условиях эпидот-амфиболитовой фации ($T = 500—650$ °C, $P = 3.5—6.0$ кбар) [Derbyshire et al., 2012].

ВЫВОДЫ

Хромититы северной и южной офиолитовых пластин различаются по химическому составу слагающих их рудных хромшпинелидов, ассоциациям минералов платиновой группы.

Для хромититов северной пластины характерно совместное нахождение соединений в системе Os—Ir—Ru и Pt-содержащих минералов ЭПГ, в отличие от хромититов южной пластины, в которых присутствуют только Os-Ir-Ru минералы. Установлены новые, ранее не описанные соединения ЭПГ: RuAs, (Ir,Ni,Fe), (Ir,Ni,Cu)S₃, (Pt,Cu,Sb), Rh₂SnCu, RhNiAs, (Cu,Pt,Pd), PtAs₂, PtSb₂.

Предполагаются различные источники платинометаллической минерализации для хромититов северной и южной пластин. Ассоциация минералов платиновой группы отражает различные стадии образования и преобразования хромититов и вмещающих их пород дунит-гарцбургитового комплекса от примитивной мантии до корово-матаморфогенных процессов.

Зональные кристаллы Os-Ir-Ru состава в хромититах Ильчирского офиолитового пояса могут быть свидетельством возможности процессов растворения и переотложения первичных мантийных Os-Ir-Ru твердых растворов бисульфидными комплексами. В целом процессы ремобилизации и переотложения ЭПГ могли происходить при воздействии восстановленных флюидов мантийного происхождения, наиболее вероятно, на этапе ранней серпентинизации при $T = 450—600$ °C, $P = 13—16$ кбар.

Преобразование хромшпинелидов в феррихромит → хроммагнетит → магнетит происходило при смене восстановительных условий на окислительные (в ходе обдукции) с образованием арсенидов Ni, PtAs₂, PtSb, PdHg в условиях эпидот-амфиболитовой фации ($T = 500—650$ °C, $P = 3.5—6.0$ кбар).

Работа выполнена при поддержке программы НИР, РФФИ (грант 12-05-01164), НШ-7201.2012.5, ОНЗ-5.1.

ЛИТЕРАТУРА

Анциферова Т.Н. Петролого-минералогические особенности гипербазитов Оспинского массива: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 2006, 27 с.

Благородные металлы. Справочник / Ред. Е.М. Савицкий. М., Metallurgia, 1984, 592 с.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., Мир, 1981, 575 с.

Геология и метаморфизм Восточного Саяна / Под ред. Н.Л. Добрецова, В.И. Игнатовича. Новосибирск, Наука, 1988, 192 с.

- Глазунов О.М.** Геохимия и рудоносность габброидов и гипербазитов. Новосибирск, Наука, 1981, 192 с.
- Глотов А.И., Майорова О.Н., Кривенко А.П., Лаврентьев Ю.Г.** Первые данные о составе платиноидных минералов из аллювиальных отложений Восточного Саяна // Докл. АН СССР, 1990, т. 312, № 6, с. 1433—1437.
- Дистлер В.В., Крячко В.В., Лапутина И.П.** Эволюция парагенезиса платиновых металлов в альпинотипных гипербазитах // Геология рудных месторождений, 1986, № 5, с. 16—33.
- Дмитренко Г.Г., Мочалов А.Г., Паланджян С.А., Горячева Е.М.** Химические составы породообразующих и акцессорных минералов альпинотипных ультрамафитов Корякского нагорья. Ч. 2. Минералы платиновых элементов. Магадан, СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1985, 69 с.
- Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Медведев В.Н., Скляров Е.В.** Офиолиты и олистостромы Восточного Саяна // Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии. Новосибирск, Наука, 1985, с.34—57.
- Жмодик С.М., Агафонов Л.В., Миронов А.Г., Очиров Ю.Ч., Жмодик А.С., Карманов Н.С., Цимбалист В.Г.** Уникальная платинометаллическая и никелевая минерализация в офиолитах Оспино-Китойского района (Восточный Саян) // ДАН, 2000, т. 373, № 1, с. 73—77.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В., Жмодик А.С., Павлов А.Л., Мороз Т.Н., Айриянц Е.В., Куликов Ю.И., Боровиков А.А., Пономарчук В.А., Дамдинов Б.Б.** Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика, 2004, т. 45(2), с. 228—243.
- Жмодик С.М., Постников А.А., Буслов М.М., Миронов А.Г.** Геодинамика Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса в неопротерозое—раннем палеозое, закономерности формирования и локализации благороднометалльного оруденения // Геология и геофизика, 2006, т. 47(1), с. 183—197.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С.** Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса) / Ред. Н.Л. Добрецов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2008, 304 с.
- Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.** Благороднометаллическая и никелевая минерализация в хромититах Оспино-Китойского района (Восточный Саян) // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Материалы Третьей Международной конференции. Екатеринбург. Т. 1. ИГГ УрО РАН, 2009, с. 216—218.
- Киселева О.Н., Агафонов Л.В., Цимбалист В.Г.** Распределение элементов платиновой группы и генезис ультрабазитов, хромитовых руд Оспино-Китойского и Харанурского массивов (Восточный Саян) // Изв. Иркут. ун-та. Сер. наук о Земле, 2012а, т. 5, с. 157—175.
- Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.** Хромитовые руды офиолитов Восточного Саяна (Оспино-Китойский и Харанурский районы) // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и их минерагения: материалы IV Международной конференции и III Молодежной школы-семинара. Улан-Удэ, Изд-во «Экос», 2012б, с. 76—80.
- Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.** Платинометаллическая минерализация в хромитовых рудах офиолитов Восточного Саяна (Оспино-Китойский и Харанурский районы) // Современные проблемы геохимии: материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. Т. 3. Иркутск, Изд-во Института географии СО РАН, 2012в, с. 55—58.
- Кривенко А.П., Глотов А.И., Толстых Н.Д.** Состав платиновых минералов и вопросы платиноносности Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск, 1990, 27 с. (Препринт/ИГиГ СО АН СССР; № 5).
- Кузьмичев А.Б.** Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М., Пробел-2000, 2004, 192 с.
- Кузьмичев А.Б., Ларионов А.Н.** Неопротерозойские островные дуги Восточного Саяна: длительность магматической активности по результатам датирования вулканокластики по цирконам // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (1), с. 45—57.
- Лодочников В.Н.** Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие. М., ЦНИГРИ, 1936, 831 с. (Тр. ЦНИГРИ, вып. 38).
- Орсоев Д.А., Толстых Н.Д., Кислов Е.В.** Минерал состава PtCu₃ из хромититов Оспино-Китойского гипербазитового массива (Восточный Саян) // ЗВМО, 2001, ч. СXXX, № 4, с. 61—71.
- Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И.** Хромиты Кемпирсайского плутона. М., Наука, 1968, 197 с.
- Перельман А.И.** Геохимия. М., Высшая школа, 1989, 528 с.

- Пинус Г.В., Колесник Ю.Н.** Альпинотипные гипербазиты юга Сибири. М., Наука, 1966, 203 с.
- Рингвуд А.Е.** Состав и строение Земли. М., Наука, 1981, 113 с.
- Слуцкий А.Б., Хитаров Н.И., Ходырев О.Ю.** Устойчивость серпентина и талька в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при высоких давлениях по данным термографического анализа // *Геохимия*, 1984, № 3, с. 314—322.
- Сутурин А.Н.** Геохимия гипербазитов Восточного Саяна. Новосибирск, Наука, 1978, 141 с.
- Толстых Н.Д.** Минеральные ассоциации платиноносных россыпей и генетические корреляции с их коренными источниками: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, ИГМ СО РАН, 2004, 33 с.
- Федотова А.А., Хаин Е.В.** Тектоника юга Восточного Саяна и его положение в Урало-Монгольском поясе. М., Научный мир, 2002, 176 с.
- Шестопапов М.Ф.** Ультраосновной массив Китайских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения // *Труды Центральной научно-исследовательской лаборатории камней и самоцветов Госстреста «Русские самоцветы»*. Сборник работ по камням-самоцветам, 1938, вып. 4, с. 84—100.
- Ahmed A.H., Arai S.** Platinum-group minerals in podiform chromitites of the Oman ophiolite // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41, p. 597—616.
- Allan J.F., Dick H.J.B.** Cr-rich spinel as a tracer for melt migration and melt-wall rock interaction in the mantle: Hess Deep, LEG 147 // *Proc. ODP, Sci. Results*, 147 / Eds. C. Mével, K.M. Gillis, J.F. Allan, P.S. Meyer. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1996, p. 157—170.
- Barnes S.J., Naldrett A.J., Gorton M.P.** The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas // *Chem. Geol.*, 1985, v. 53, p. 303—323.
- Bird J.M., Bassett W.A.** Evidence of deep mantle history in terrestrial osmium-iridium-ruthenium alloys // *J. Geophys. Res.*, 1980, v. 85, p. 5461—5470.
- Cabri L.J., Feather C.E.** Platinum-iron alloys: a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys // *Canad. Miner.*, 1975, v. 13, № 2, p. 117—126.
- Cabri L.J., Harris D.C.** Zoning in Os-Ir alloys and the relation of the geological and tectonic environment of the source rocks to the bulk Pt: (Pt + Ir + Os) ratio for placers // *Canad. Miner.*, 1975, v. 13, p. 266—274.
- Corrivaux L., Laflamme J.H.G.** Mineralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford Mines, Quebec // *Canad. Miner.*, 1990, v. 28, p. 579—595.
- Cousins C.A.** Notes on the geochemistry of the platinum-group elements // *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 1973, v. 76, № 1, p. 77—81.
- Crocket J.H.** Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum — group elements* / Ed. L.G. Cabri // Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2002, Spec. vol. 54, p. 193—197.
- Derbyshire E.J., O'Driscoll B., Lenaz D., Gertisser R.** Compositionally heterogeneous podiform chromitite in the Shetland Ophiolite Complex (Scotland): implications for chromitite petrogenesis and late-stage alteration in the upper mantle portion of a supra-subduction zone ophiolite // *Lithos*, 2013, v. 162—163, p. 279—300.
- O'Driscoll B., Day J.M.D., Walker R.J., Daly J.S., McDonough W.F., Piccoli P.M.** Chemical heterogeneity in the upper mantle recorded by peridotites and chromitites from the Shetland Ophiolite Complex, Scotland // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 333—334, p. 226—237.
- Ertseva L.N., Tsybulov L.B.** On transformations of iron, nickel, and cobalt arsenides and sulfoarsenides under thermal treatment in various media // *Rus. J. Appl. Chem.*, 2002, v. 75, p. 1585—1593.
- Fischer J.M., Amosse J., Leblanc M.** PGE distribution in some ultramafic rocks and minerals from the Bou-Azzer ophiolite complex (Morocco) // *Geo-platinum* / Eds. H.M. Prichard, P.J. Potts, J.F.W. Bowles, S.J. Cribb. 1988, p. 199—210.
- Garuti G., Zaccarini F.** In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitites of the Vourinos Complex, Greece // *Canad. Miner.*, 1997, v. 35, p. 611—626.
- Gervilla F., Proenza J.A., Frei R., Gonzalez-Jimenez J.M., Garrido C.J., Melgarejo J.C., Meibom A., Diaz-Martinez A.E.R., Lavaut W.** Distribution of platinum-group elements and Os isotopes in chromite ores from Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba) // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 150, p. 589—607.
- El Ghorfi M., Melcher F., Oberthur T., El Boukhari A., Maacha L., Maddi A., Mhaili M.** Platinum group minerals in podiform chromitites of the Bou Azzer ophiolite, Anti Atlas, Central Morocco // *Miner. Petrol.*, 2008, v. 92, p. 59—80.
- González-Jiménez J.M., Kerestedjian T., Proenza J.A., Gervilla F.** Metamorphism on chromite ores from the Dobromirski Ultramafic Massif, Rhodope Mountains (SE Bulgaria) // *Geol. Acta*, 2009, v. 7, p. 413—429.

Jannessary M.R., Melcher F., Lodziak J., Meisel T.C. Review of platinum-group element distribution and mineralogy in chromitite ores from southern Iran // *Ore Geol. Rev.*, 2012, v. 48, p. 278—305.

Harris D.C., Cabri L.J. Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision // *Canad. Miner.*, 1991, v. 29, p. 231—237.

McDonald A.M., Proenza J.A., Zaccarini F., Rudashevsky N.S., Cabri L.J., Stanley C.J., Rudashevsky V.N., Melgarejo J.C., Lewis J.F., Longo F., Bakker R.J. Garutiite, (Fe, Ni, Ir), a new hexagonal polymorph of native Ni from Loma Peguera, Dominican Republic // *Eur. J. Miner.*, 2010, v. 22, p. 293—304.

Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T.V., Stumpfl E.F. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite // *J. Petrol.*, 1997, v. 38, p. 1419—1458.

Mellini M., Rumori C., Viti C. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of 'ferritchromit' rims and chlorite aureoles // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 149, p. 266—275.

Pittwell L.R. Thiometallates of the group-eight metal // *Nature*, 1965, v. 207, p. 1181—1182.

Prichard H., Lord R. An overview of the PGE concentrations in the Shetland Ophiolite Complex // *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 1993, v. 76, p. 273—294.

Proenza J., Gervilla F., Melgarejo J.C., Bodinier J.L. Al- and Cr-rich chromitites from the Mayari-Baracoa Ophiolitic Belt (Eastern Cuba): consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotite in suprasubduction mantle // *Econ. Geol.*, 1999, v. 94, p. 547—566.

Proenza J.A., Ortega-Gutiérrez F., Camprubí A., Trittlac J., Elías-Herrera M., Reyes-Salas M. Paleozoic serpentinite-enclosed chromitites from Tehuizingo (Acatlán Complex, southern Mexico): a petrological and mineralogical study // *J. South Amer. Earth Sci.*, 2004, v. 16, p. 649—666.

Schubert K., Kiefer B., Haufler R. Über einige metallisch ordnungsphasen mit grossen periode // *Z. Metallkunde*, 1955, v. 46, p. 692—715.

Stockman H.V., Hlava P.F. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from Southwestern Oregon // *Econ. Geol.*, 1984, v. 79, p. 491—508.

Thayer T.P. Principal features and origin of podiform chromite deposits, and some observations on the Guleman-Soridag distinct, Turkey // *Econ. Geol.*, 1964, v. 59, p. 1497—1524.

Tolstykh N., Krivenko A., Sidirov E., Laajoki K., Podlipsky M. Ore mineralogy of PGM placer in Siberia and the Russian Far East // *Ore Geol. Rev.*, 2002, v. 20, p. 1—25.

Tolstykh N., Sidorov E., Kozlov A. Platinum-group minerals from the Olkhovaya-1 placers related to the Karaginsky ophiolite complex, Kamchatsky Mys peninsula, Russia // *Canad. Miner.*, 2009, v. 47, № 5, p. 1057—1074.

Vymazalova A., Laufek F., Drabek M. Zaccarinite, RhNiAs, a new platinum-group mineral from Loma Peguera, Dominican Republic // *Canad. Miner.*, 2012, v. 50, p. 1321—1329.

Weiser T.W., Bachmann H.G. Platinum-group minerals from the Alkora River Area, Papua New Guinea // *Canad. Miner.*, 1999, v. 37, p. 1131—1145.

Wood S.A. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with application to ore deposits // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements* / Ed. L.J. Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2002, spec. vol. 54, p. 211—249.

Zhou M-F., Robinson P., Malpas J., Li Z. Podiform chromites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle // *J. Petrol.*, 1996, v. 37, p. 3—21.

*Поступила в редакцию
18 июня 2013 г.*