

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.324.35, 552.18 (571.53/55), 550.42, 552.311

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПЛАТИНОИДОВ
ИРИДИЕВОЙ ГРУППЫ НА РАННИХ СТАДИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ДОВЫРЕНСКИХ МАГМ (*Северное Прибайкалье, Россия*)

А.А. Арискин^{1,2}, Г.С. Николаев², Л.В. Данюшевский³, М. Фиорентини⁴,
Е.В. Кислов⁵, И.В. Пшеницын¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия

³ Centre for Ore Deposit and Earth Sciences (CODES), University of Tasmania, Hobart, TAS 7001, Australia

⁴ Centre for Exploration Targeting, School of Earth and Environment, ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems, University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley, 6009, Perth, Australia

⁵ Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба, Россия

Впервые представлено обобщение геохимических и минералогических данных, указывающих на важную роль кристаллизации Os-Ir-Ru фаз и фракционирования тугоплавких платиноидов на ранних стадиях эволюции исходных магм и примитивных кумулатов Йоко-Довыренского расслоенного массива (Северное Прибайкалье, Россия). Объектом исследования являлись два типа плагиоклазовых перидотитов из нижней части интрузива, различающиеся по пористости первичных оливиновых кумулатов: менее меланократовый (но более примитивный) тип I и более меланократовый тип II. Первые свидетельства присутствия Os-Ir-Ru фаз получены при исследованиях состава алюмохромита методом LA-ICP-MS в породах типа I и связаны с обнаружением включений тугоплавких платиноидов (Os, Ir, Ru). Последующий поиск при помощи методов электронной микроскопии позволил установить в алюмохромите из плагиоперидотитов обоих типов более 25 зерен лаурита и Ir-содержащего осмия.

В работе обсуждается значение геохимических соотношений Ru/Cr₂O₃ и Ir/Cr₂O₃ в породах для разделения ранних и более поздних стадий фракционирования элементов иридиевой группы. Сформулирован вывод, что более высокие значения отношений Ru/Cr₂O₃ и Ir/Cr₂O₃ в плагиоперидотитах I типа являются индикатором более высокой обогащенности алюмохромита включениями минералов тугоплавких платиноидов. Это согласуется с отнесением данных пород к фации наиболее примитивных и высокотемпературных ультрамафитов, связанных с исходной магмой, которая была в равновесии с оливином Fo₈₈ при температуре около 1290 °C. Установлено, что исходная довыренская магма была обеднена платиноидами иридиевой группы и родием еще на докамерной стадии, при отсутствии сигналов проявления ранней сульфидно-силикатной несмесимости.

Плагиоперидотит, исходная магма, алюмохромит, платиноиды иридиевой группы, фракционирование, лаурит, иридий осмий, Довырен.

GEOCHEMICAL EVIDENCE FOR THE FRACTIONATION OF IRIDIUM GROUP ELEMENTS
AT THE EARLY STAGES OF CRYSTALLIZATION OF THE DOVYREN MAGMAS
(*northern Baikal area, Russia*)

A.A. Ariskin, G.S. Nikolaev, L.V. Danyushevsky, M. Fiorentini, E.V. Kislov, and I.V. Pshenitsyn

We have first generalized geochemical and mineralogical data indicating the important role of crystallization of Os-Ir-Ru phases and fractionation of refractory iridium subgroup of PGE (IPGE) at the early stages of the evolution of parental magmas and primitive cumulates from the Yoko-Dovyren layered massif (northern Baikal area, Russia). The object of study was two types of plagioclase peridotites from the lower part of the intrusion, differing in the porosity of primary olivine cumulates: less melanocratic (but more primitive) type I and more melanocratic type II. Inclusions of refractory IPGE (Os, Ir, and Ru) discovered during LA-ICP-MS studies of aluminochromite from type I rocks are the first evidence for the presence of Os-Ir-Ru phases. Subsequent electron microscopy examinations revealed more than 25 grains of laurite and Ir-containing osmium in aluminochromite from plagioperidotites of both types.

Attention is focused on the importance of the Ru/Cr₂O₃ and Ir/Cr₂O₃ ratios in rocks for the separation of IPGE at early and late fractionation stages. The conclusion is drawn that the higher Ru/Cr₂O₃ and Ir/Cr₂O₃ ratios in type I plagioperidotites indicate higher enrichment of aluminochromite in inclusions of refractory IPGE minerals. This is consistent with the fact that these rocks are assigned to the most primitive high-temperature ultramafites genetically related to the parental magma, which was in equilibrium with olivine Fo₈₈ at ~1290 °C. We have established that the parental Dovyren magma was already depleted in IPGE and rhodium before its entrance into a chamber. No signs of early sulfide–silicate immiscibility have been detected.

Plagioperidotite, parental magma, aluminochromite, IPGE, fractionation, laurite, Ir-containing osmium, Dovyren

ВВЕДЕНИЕ

В Йоко-Довыренском расслоенном интрузиве (Северное Прибайкалье, Россия) представлено широкое разнообразие сульфидных руд и в разной степени минерализованных ультрамафитов и габброидов [Кислов, 1998; Толстых и др., 2008]. Главные типы малосульфидной минерализации включают: 1) горизонты оливиновых габбро и плагиоперидотитов с обособленными вкраплениями и гнездами сульфидно-силикатного материала в силлообразных телах придонной части массива, 2) слабоминерализованные плагиоперидотиты (80—90 % оливина) в зоне перехода к плагиоклазосодержащим дунитам [Ariskin et al., 2016] и 3) ЭПГ-минерализованные анортозиты и лейкогаббро в пограничной области между толщами троктолитов и оливиновых габбро [Дистлер, Степин, 1993; Орсов и др., 1995; Konnikov et al., 2000]. Крайне ограничена информация о других сульфидсодержащих горизонтах в габброидах верхней части интрузива [Толстых и др., 2008]. Недавно представлены свидетельства существования нового типа платинопалладиевой минерализации, ассоциирующей со шлирами сульфид-плагиоклаз-оливиновых агрегатов в низах троктолитовой зоны Йоко-Довыренского массива: этот участок разреза назван нами «Зоной Конникова» [Арискин и др., 2015; Kislov et al., 2016]. Отдельный интерес представляет зона прикровельных габброидов, содержащих до 5—7 мас. % сульфидов (рис. 1).

Причины проявления сульфидно-силикатной несмесимости и механизмы формирования малосульфидных горизонтов в породах Йоко-Довыренского массива (включая зоны ЭПГ-минерализации) остаются предметом дискуссий. Эти проблемы не решаются на основе только геологических наблюдений или минералогических исследований. Принципиальное значение имеет привлечение физико-химических методов изучения и описания сульфидно-силикатных систем. При этом одним из ключевых является вопрос о составе исходной (наиболее примитивной) несмесимой сульфидной жидкости, закономерностях ее фракционирования параллельно магматическому расплаву и составе продуктов кристаллизации на позднемагматической стадии. На эту достаточно сложную картину эволюции «закрытых по сере» магматических систем могут накладываться дополнительные сценарии, включающие реакцию сульфидов со свежими порциями базальтового расплава (возможно, ненасыщенного серой) или взаимодействие магм с вмещающими породами. В любом случае возможность физико-химических реконструкций первичного состава сульфидной жидкости и ее производных определяется наличием экспериментальных данных о разделении ЭПГ в системе сульфид—магматический расплав. Использование этой информации для интерпретации природных данных и построения геолого-петрологических моделей осложняется крайне высокими коэффициентами распределения тугоплавких платиноидов иридиевой группы (Os-Ir-Ru, температуры плавления 2700—2450 °C) и легкоплавких платиноидов платиновой группы (Rh-Pt-Pd, 1966—1555 °C) между сульфидом и силикатным расплавом. По экспериментальным данным, для Os и Ru эти значения варьируют от 3×10^4 до $\sim 10^6$, для Pt и Pd преимущественно в диапазоне 1.5×10^4 — 5.4×10^5 [Mungall, Brenan, 2014]. Эти константы показывают, что уже первые сульфидные капли практически полностью экстрагируют платиноиды из магматического расплава. Дальнейшая эволюция богатого платиноидами раннего сульфидного материала должна сопровождаться быстрым обеднением ЭПГ — как результат последовательного разбавления ранней сульфидной жидкости новообразованным сульфидом.

Эта особенность сульфидно-силикатных равновесий в закрытой магматической системе подразумевает взаимосвязь количества и состава сульфидной жидкости [Campbell, Naldrett, 1979; Leshner, Burnham, 2001]. Оба фактора имеют решающее значение при реконструкциях ранней (высокотемпературной) истории поведения ЭПГ в магматических камерах. Для последовательного описания этих соотношений необходимо максимально точное определение стадии кристаллизации, когда в продуктах эволюции исходной магмы (в частности, в затвердевающих кумулатах) началось отделение несмесимой сульфидной фазы. Решению этих задач посвящены публикации [Ariskin et al., 2016; Арискин и др., 2017]. Главным объектом исследований в этих работах явились наиболее примитивные породы Довырена, представленные пикродолеритом из зоны закалки и плагиоперидотитами подошвы массива.

В результате расчетов при помощи сульфидной версии модели КОМАГМАТ-5 [Ariskin et al., 2013] установлена недосыщенность исходной магмы сульфидной серой и обоснован вывод о начале сульфидной ликвации в «каше» кристаллов и остаточного расплава при температурах ниже 1240 °С (на этапе посткумулусной кристаллизации). Впервые получены оценки содержаний высоко- и умеренно халькофильных элементов (Cu, Pd, Re, Ag, Cd) в примитивной и производной сульфидных жидкостях. Ковариации этих расчетных концентраций продемонстрировали соответствие модельных и природных трендов, построенных по данным LA-ICP-MS исследований [Ariskin et al., 2016]. При этом были установлены корреляции между максимальными концентрациями элементов иридиевой группы в среднем сульфиде* с наличием двух Ir-Ru максимумов содержаний этих элементов в плагиоперидотитах (см. рис. 1). Оба этих максимума совпали с пиковыми содержаниями Cr₂O₃ в изученных образцах на фоне низких фоновых содержаний серы. Эти наблюдения привели к выводу, что поведение тугоплавких платиноидов в наиболее примитивных магмах и кумулатах контролировалось не только сульфидной, но и Os-Ir-Ru фазами, носителем которых может являться алюмохромит. Это предположение подтвердилось при пилотных LA-ICP-MS исследованиях состава шпинели [Ariskin et al., 2016]. Как результат была поставлена задача поиска Os-Ir-Ru фаз в довыренских перидотитах. Первые находки лаурита и Ir-осмия представлены А.А. Арискиным и др. [2016]. Последующие систематические исследования минералогии образцов из зоны перехода от плагиоклазовых перидотитов к плагиоклазосодержащим дунитам позволили идентифицировать более 25 включений лаурита (1—4 мкм) и Ir-Os сплавов (1—5 мкм) в алюмохромите [Спиридонов и др., 2018].

В данной работе представлены данные о содержаниях Os, Ir и Ru в ультраосновных породах и алюмохромите из ~30-метровой переходной зоны от плагиоперидотитов к плагиоклазосодержащим дунитам в Йоко-Довыренском расслоенном массиве (см. рис. 1). Эта информация используется для обсуждения раннего фракционирования платиноидов иридиевой группы в довыренской магме на стадии, предшествующей силикатно-сульфидной несмесимости.

СТРОЕНИЕ РАЗРЕЗА И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Изученный горизонт относится к наиболее мощной центральной части Йоко-Довыренского массива, где непосредственно в основании (руч. Большой) вскрываются закаленные габбронориты, они на протяжении 10—15 м сменяются пикритоидными габброноритами, которые из-за офитовой структуры основной массы были названы «пикродолеритами» [Кислов, 1998; Аришкин и др., 2009]. Последовательный тренд увеличения количества оливина вверх по разрезу находит выражение в появлении все более магнезиальных и сильномеланократовых габброноритов — вплоть до пироксеносодержащих плагиоклазовых перидотитов и практически беспироксеновых (<1—3 %) плагиоклазосодержащих дунитов. Мощность этой существенно перидотитовой толщи около 200 м (см. рис. 1). В перекрывающей этот горизонт зоне дунитов (общей мощностью около 970 м) содержание плагиоклаза снижается до 3—6 %. В верхней половине зоны дунитов (включающей ксенолиты апокарбонатных скарнов [Конников, 1986; Кислов, 1998]) начинают доминировать оливиновые (плюс шпинель) адкумулаты, в которых суммарное количество плагиоклаза и пироксена редко превышает первые проценты. Выше располагается зона троктолитов (~950 м), представленная переслаиванием мезократовых и меланократовых разностей, содержащих не более 1—3 % Cr_x при практически полном отсутствии ортопироксена. Лейкотроктолиты редки, их количество возрастает к верхам зоны, где троктолиты постепенно (через зону переслаивания) сменяются оливиновыми габбро и габброноритами. Мощность габброидной толщи составляет около 1050 м. Венчает разрез ~200-метровая зона пижонитсодержащих габбро** и кварц-гранофировых габброноритов (см. рис. 1). Непосредственный верхний контакт слагают мелкозернистые (закаленные) габбронориты, несколько менее магнезиальные, чем на нижнем контакте интрузива.

Терминология довыренских перидотитов. По формальным признакам большинство ультраосновных пород из подошвы массива (ниже дунитовой зоны) лежит вне канонического поля перидотитов, главным образом из-за значительного количества плагиоклаза (рис. 2). Последовательное (снизу вверх) накопление оливина приводит к широким вариациям магнезиальности этих пород, причем за наиболее меланократовыми разностями в литературе закрепились термины «плагиоклазовые лерцолиты» или «плагиоклазовые перидотиты» [Конников, 1986; Кислов, 1998]. Некоторые авторы придают этим породам смысл пироксен-плагиоклаз-оливиновых кумулатов, слагающих основание массива [Толстых и др., 2008]. Это противоречит очевидному тренду оливинового контроля на рис. 2. Учитывая традиции регионального описания и картирования Довырена, мы продолжаем пользоваться термином «плагиопе-

* Средневзвешенный состав сульфидной фазы, рассчитанный как аддитивная функция относительных пропорций и концентрации элементов в пирротине, пентландите (mss), халькопирите и кубаните (iss).

** Инвертированный пижонит диагностируется по появлению характерных «елочек» распада, представленных лаллелями клинопироксена в ортопироксене.

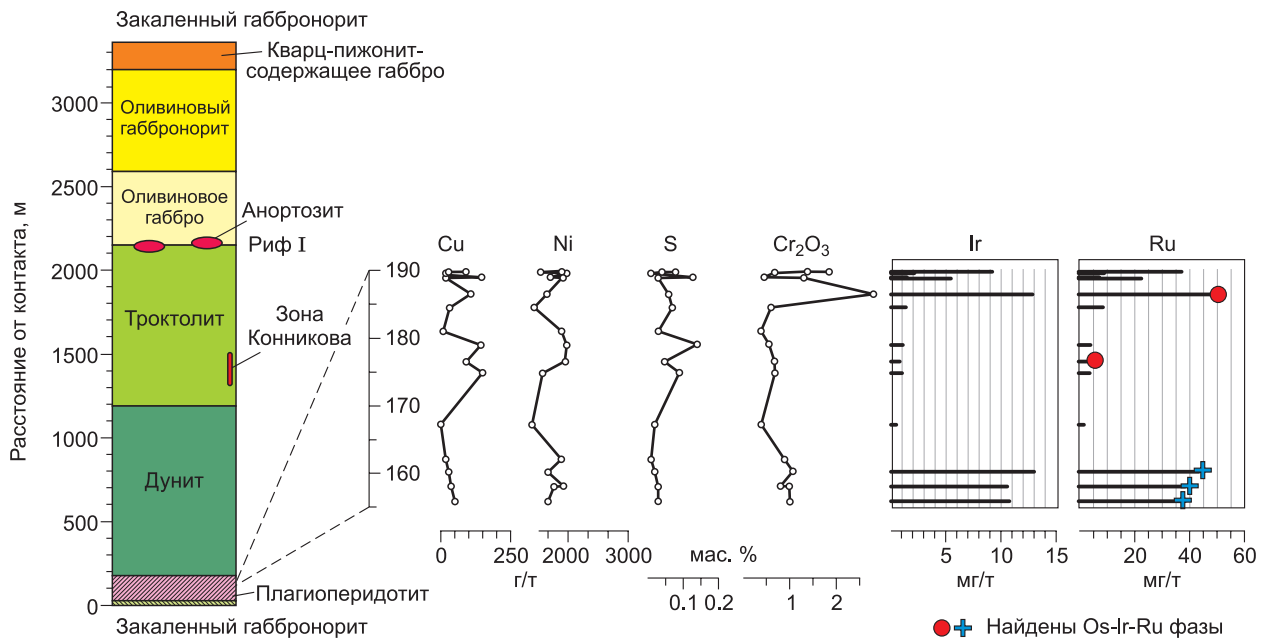


Рис. 1. Строение Йоко-Довыренского массива [Ariskin et al., 2016] и распределение серы, Cr_2O_3 , Cu, Ni, Ir и Ru в зоне перехода от плагиоперидотитов к плагиоклазосодержащим дунитам.

ридититы», подразумевая, что эти сильномеланократовые породы в действительности представляют оливиновые кумулаты в магмах, отвечавших оливиновым габброноритам [Ariskin et al., 2016; Арискин и др., 2017].

Для большинства плагиоперидотитов в низах ультрамафитовой толщи характерна широкая распространенность флогопита и крупные ойкокрсты ортопироксена — все более редкие по мере увеличения магнезиальности пород снизу вверх. Эти особенности служат главным картировочным признаком данного горизонта [Конников, 1986; Кислов, 1998]. Другая особенность — изменение пропорций плагиоклаза и пироксена. В нижней и средней частях плагиоперидотитовой зоны породы демонстрируют широкие вариации количества нормативного плагиоклаза (15—35 %, CIPW) и пироксена ($\text{Cr}_x + \text{Or}_x \sim 20\text{—}40\%$) при сохранении отношения Pl/Px примерно 1:1 или ниже (см. рис. 2). Подобные пропорции характерны также для пикродолеритов из зоны закаленного эндоконтакта (табл. 1), что позволяет отнести эти высокомагнезиальные породы к оливиновым кумулатам, в составе которых записана информация о составе исходной довыренской магмы [Ariskin et al., 2016].

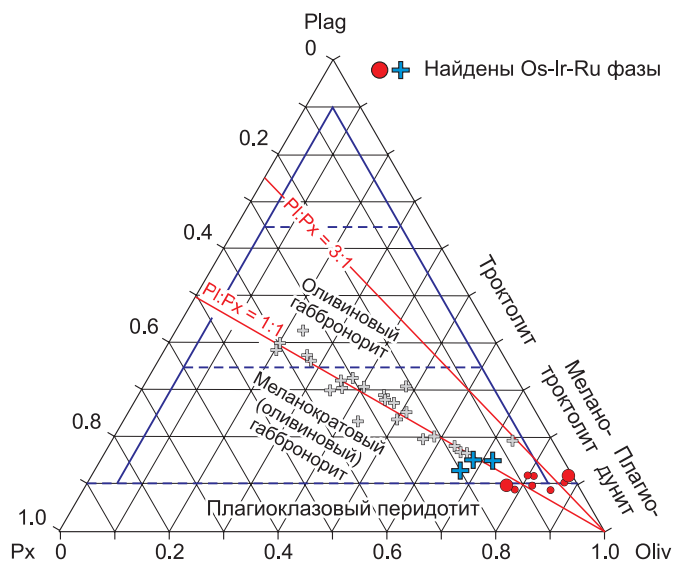


Рис. 2. Вариации состава оливиновых габброноритов и плагиоклазовых перидотитов подошвы Йоко-Довыренского массива.

Составы пород см. в [Ariskin et al., 2016] и табл. 2. Относительные пропорции минералов представляют результаты расчета нормативных составов пород (CIPW). Серые крестики формируют тренд последовательного увеличения количества оливина в системе — от закаленных габброноритов и пикродолеритов до сильномеланократовых оливиновых габброноритов или «плагиолерцолитов» [Кислов, 1998; Толстых и др., 2008; Арискин и др., 2009]. Красные значки — зона перехода от наиболее меланократовых разновидностей этих пород к плагиодунитам, характеризующихся резким понижением количества пироксена относительно плагиоклаза (см. текст). Более крупные символы представляют изученные образцы с Os-Ir-Ru минерализацией (см. табл. 1).

Таблица 1.

**Петрохимические характеристики и содержания благородных металлов
в пикродолеритах из зоны закалки и плагиоклазовых перидотитах**

Образец	<i>h</i> , м	ЛОК	Pl/Px CIPW	S, мас. %	Cr ₂ O ₃ , мас. %	Ir	Ru	Rh	Pd	Pt	Au
Пикродолериты из зоны закалки на нижнем контакте интрузива											
DV30-1	0.4	Fo ₈₈	1.01	0.05	0.17	1.07	3.13	0.75	8.44	7.12	1.52
DV30-4	5.4	Fo ₈₈	1.10	0.09	0.69	8.42	28.2	3.94	22.4	18.2	1.47
Сильномеланократовые оливиновые габбронориты (плагиоперидотиты I типа)											
13DV547-10	156	Fo ₈₈	0.93	0.03	1.00	10.8	38.1	3.38	5.76	12.6	1.07
13DV547-12	157	н.д.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
09DV501-7	158	Fo ₈₈	1.16	0.03	1.00	10.6	38.1	3.80	5.52	11.8	0.81
13DV547-16	160	Fo ₈₈	0.66	0.02	1.07	13.0	43.8	5.34	16.4	32.7	0.63
Переслаивание плагиоперидотитов I типа и переходных к плагиодунитам											
13DV547-31	167	Fo ₈₆	1.65	0.02	0.42	0.51	2.03	0.23	2.25	0.40	0.40
13DV547-35	175	??	0.75	0.09	0.69	0.95	3.68	2.05	35.3	14.6	1.58
13DV547-37	177	Fo ₈₈	0.76	0.05	0.68	0.85	4.04	1.59	26.90	10.50	1.77
13DV547-47	179	Fo ₈₈	1.18	0.14	0.56	1.06	4.52	2.36	41.3	11.6	1.55
13DV547-53	185	??	1.57	0.07	0.61	1.45	7.97	3.25	47.4	8.34	0.74
Плагиодуниты (плагиоперидотиты II типа)											
13DV547-59	186	н.д.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13DV547-60	187	Fo ₈₆	16.1	0.06	2.78	12.8	49.9	19.0	39.0	59.5	1.70
13DV547-62	189	Fo ₈₆	4.77	0.03	1.31	5.46	22.3	8.12	14.9	23.6	0.75

Примечание. *h* — расстояние от нижнего контакта массива, содержания ЭПГ и золота даны в мг/т (лаборатория GEOLABS, Онтарио, Канада). Пределы обнаружения составляют: сера — 0.003 мас. %, Cr₂O₃ — 0.002 мас. %; для благородных металлов (мг/т) — Ir (0.01), Ru (0.08), Rh (0.04), Pd (0.12), Pt (0.17), Au (0.4). Петрографические типы даны с учетом расчетов нормативного состава (CIPW). ЛОК — линия оливинового контроля на рис. 4; ?? — без четкой привязки к петрохимическому тренду, н.д. — нет данных. Полу жирным шрифтом выделены образцы, детально рассмотренные в этой работе.

Первичные соотношения плагиоклаза и пироксена резко меняются в верхней части плагиоперидотитового горизонта (начиная с уровня ~170 м), где большинство пород содержит не более 9—12 % полевшпатового компонента при возрастании отношения Pl/Px примерно от 1.5 до 5 и даже 16 (см. табл. 1). На рис. 2 составы этих пород отклоняются от главного тренда оливинового контроля в направлении поля биминеральных меланократовых троктолитов. Из-за резкого снижения количества пироксена (<4—6 %) такие пироксенсодержащие плагиоклазовые перидотиты объединялись ранее под собирательным термином «плагиодуниты», который применялся для пачки пород переходных к плагиоклазсодержащим дунитам (более 90 % оливина), см. [Кислов, 1998; Арискин и др., 2009, 2017]. В данной публикации мы также продолжаем пользоваться этим не вполне однозначным термином (см. табл. 1).

Малосульфидная минерализация в плагиодунитах подробно описана в [Ariskin et al., 2016]. Вкрапления сульфидов (наряду с плагиоклазом) выполняют здесь поровое пространство между зернами кумулюсного оливина. Сульфидные фазы представлены мелкими (обычно 0.1—0.3 мм) полиминеральными агрегатами или более крупными (до 1 мм), но редкими зернами, сложенными ассоциацией пирротина, пентландита (продукт кристаллизации mss с широкими вариациями отношения Fe:Ni) и халькопирита. Пентландит резко преобладает (до 80—95 %). Включения сульфидов не обнаружены в оливине, но присутствуют в зернах интеркумулюсного алюмохромита. Это подчеркивает более позднее проявление сульфидно-силикатной несмесимости в кумулатах при более низких температурах исходной довырской магмы [Арискин и др., 2017]. В плагиоперидотитах изученного горизонта количество сульфидов заметно ниже (см. распределение серы на рис. 1), при этом отмечается присутствие мелких (до 20—50 мкм) овальных включений сульфидов в матрице интеркумулюсного плагиоклаза, реже в реакционных каемках ортопироксена вокруг зерен оливина [Ariskin et al., 2016]. Возможно, что эти включения являются сигналом начала сульфидной несмесимости *in situ* — в поровом пространстве затвердевающих оливиновых кумулатов. В ряде случаев в интеркумулусе установлены срастания более крупных зерен сульфидов с флогопитом.

Семь представительных образцов были использованы для поиска признаков присутствия Os-Ir-Ru фаз в алюмохромите. Они характеризуют оба главных типа плагиоперидотитов и переходные раз-

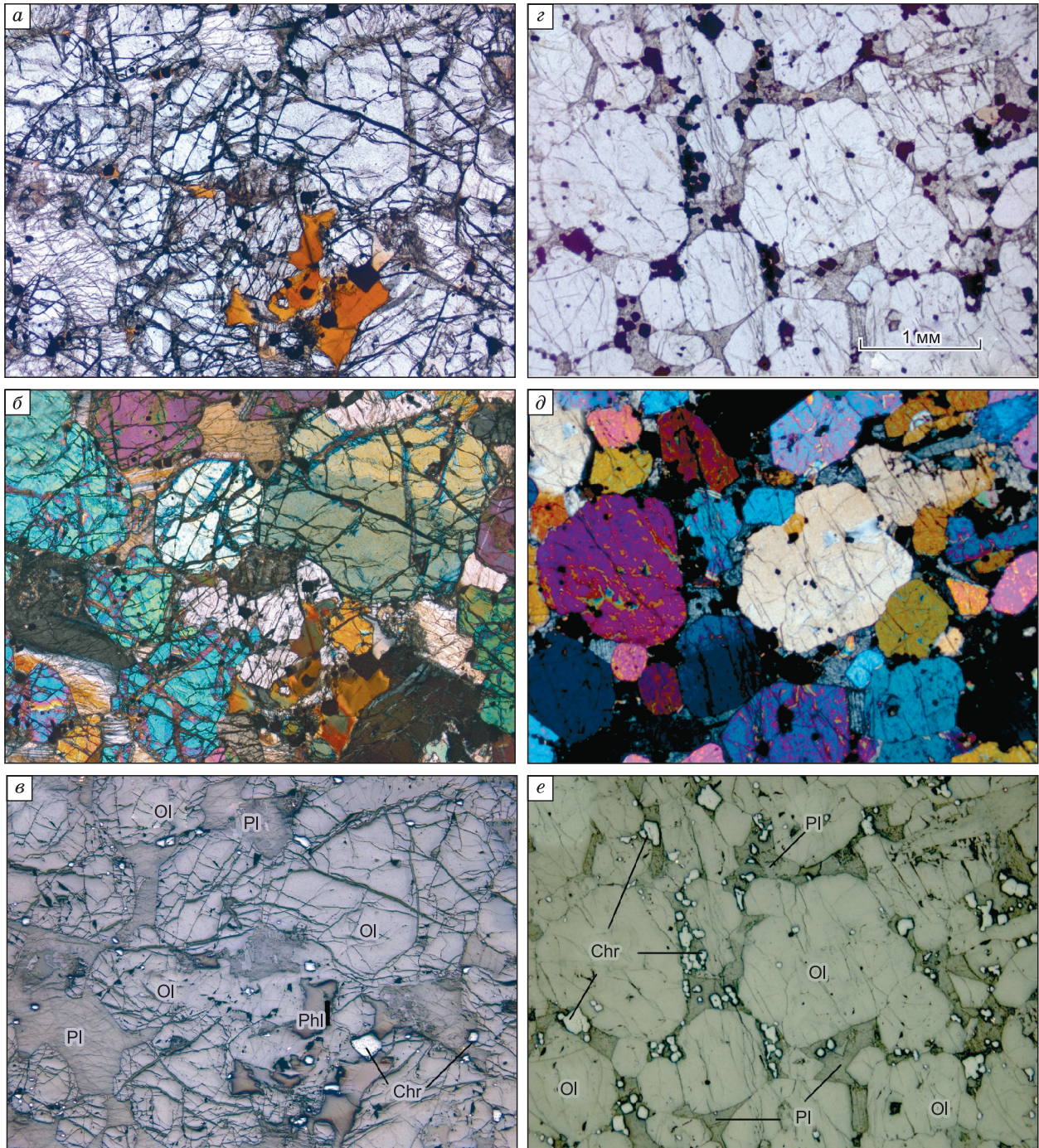


Рис. 3. Микрофотографии шлифов представительных плагиоперидотитов.

a–в: петрографический тип I (обр. 09DV501-7); *г–е:* петрографический тип II (плагиодунит 13DV547-60). Сверху вниз при увеличении $\times 2.5$ в проходящем свете: *a, г* — николи параллельны; *б, д* — николи скрещены; *в, е* — в отраженном свете.

ности (см. табл. 1) и демонстрируют экстремумы содержаний Ig и Ru в изученных породах (см. рис. 1). Самые нижние образцы (09DV501-7, 13DV547-10, -12 и -16; тип I) относятся к крайне меланократовым оливиновым габброноритам, которые представляют кумулаты повышенной пористости, и по сравнению с вышележащими плагиоперидотитами содержат меньше кумулусного оливина (по норме 70—75 мас. %), больше пойкилитового плагиоклаза и заметные количества флогопита (рис. 3, *a–в*). Эти породы демонстрируют нижний максимум повышенных содержаний Ig и Ru на фоне необычно высоких содержаний Os и Ru в крайне редких вкраплениях мелких сульфидов [Ariskin et al., 2016]. Образец 13DV547-

Таблица 2. Представительные составы пикродолеритов и плагиоперидотитов двух генетических типов, выделенных на рис. 4 по трендам оливнинового контроля

Компонент	Тренд Fo ₈₈						Тренд Fo ₈₆	
	DV30-1	DV30-4	547-10	501-7	547-16	547-37	547-60	547-62
SiO ₂ , мас. %	50.36	45.39	42.88	42.32	42.80	41.88	38.66	40.18
TiO ₂	0.56	0.36	0.13	0.20	0.13	0.09	0.12	0.10
Al ₂ O ₃	11.94	7.10	4.78	4.21	4.11	3.18	3.86	3.42
Fe ₂ O ₃	10.23	11.21	11.96	12.16	12.07	12.24	14.04	13.83
MnO	0.18	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19
MgO	14.9	26.78	35.10	35.16	35.52	38.18	38.33	39.67
CaO	8.04	5.02	3.13	2.98	2.64	2.92	2.00	2.03
Na ₂ O	1.76	0.80	0.39	0.37	0.26	0.18	0.08	0.14
K ₂ O	0.76	0.59	0.08	0.29	0.11	0.09	0.12	0.11
P ₂ O ₅	0.10	0.06	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr ₂ O ₃	0.17	0.69	0.99	0.98	1.05	0.67	2.75	1.31
П.п.п.	0.85	1.8	1.06	0.99	1.61	0.25	0.16	0.04
Сумма	99.85	99.96	100.68	99.87	100.49	99.87	100.32	101.03
Cu, г/т	71	50	51	38	28	90	108	20
Ni	559	1366	1672	1768	1665	1951	1645	1907

Примечание. Номера плагиоперидотитов представляют серии 13DV547 и 09DV501 (см. табл. 1).

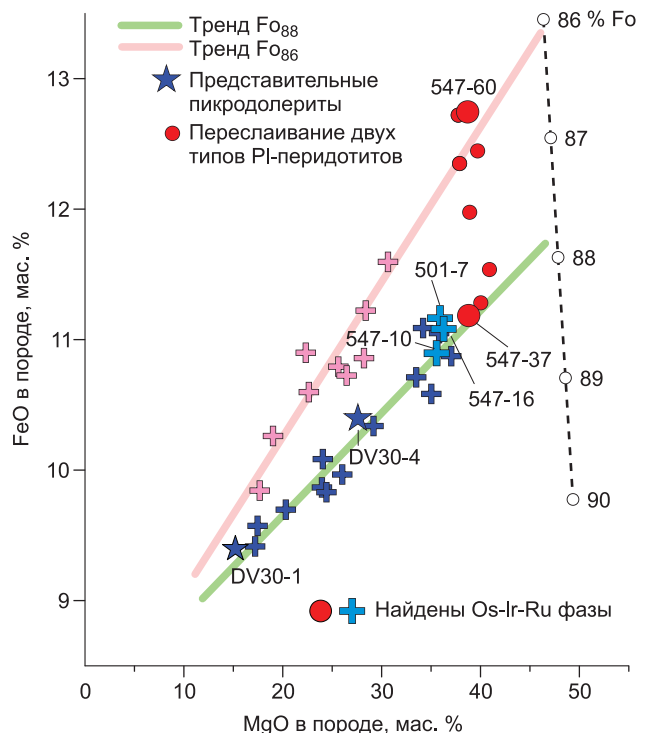
37 представляет относительный минимум содержаний тугоплавких платиноидов в зоне перехода к плагиодунитам (см. рис. 1), а плагиодуниты 13DV547-59, -60 и -62 относятся ко второму (верхнему) Ir-Ru максимуму, который коррелирует с несколько повышенными содержаниями Pd и Pt (см. табл. 1).

Для всех плагиоперидотитов на стратиграфическом уровне 167—189 м от нижнего контакта массива характерна более плотная упаковка кристаллов оливина (до 85—90 %) и пониженное количество плагиоклаза; содержание флогопита в них резко снижается (см. рис. 3, z-e). В классических плагиодунитах 13DV547-60 и -62 отмечается заметное обогащение алюмохромитом и, как результат, Cr₂O₃ (табл. 2).

Физико-химические отличия образцов. Важная особенность изученных пород связана с их генетической интерпретацией. Ранее установлено, что составы пикродолеритов и плагиоперидотитов придонной части массива на диаграмме FeO—MgO подразделяются на две контрастные группы (рис. 4) [Ariskin et al., 2016]. Первую составляют породы из зоны закалки (закаленный габбронорит и пикродолериты) и примерно половина образцов плагиоклазовых перидотитов. Точки состава этих пород ложатся вдоль линии оливнинового контроля, указывающей на состав оливина в исходном ку-

Рис. 4. Два тренда оливнинового контроля, построенные на основании данных о составах закаленных пород и плагиоклазовых перидотитов из нижней части Йоко-Довыренского массива.

Составы пород см. в [Ariskin et al., 2016] и табл. 2. Синие и голубые символы (тренд Fo₈₈, зеленая линия) характеризуют наиболее высокотемпературную магму и кумулаты (~1290 °C). Представительные пикродолериты отвечают двум образцам, приведенным в табл. 1. Розовые крестики и линия (тренд Fo₈₆) характеризуют составы пород, кристаллизовавшихся из относительно низкотемпературных кумулатов при T < 1240 °C. Крупные голубые кресты на тренде Fo₈₈ отвечают плагиоперидотитам I типа на стратиграфическом уровне 156—160 м. Красные символы относятся к породам в зоне переслаивания и перехода плагиоклазовых перидотитов разных типов к плагиодунитам (см. табл. 1).



мулате $\sim\text{Fo}_{88}$ (см. рис. 4). Составы остальных плагиоперидотитов формируют тренд в направлении более железистого оливина $\sim\text{Fo}_{86}$. Таким образом, плагиоперидотиты I петрографического типа в генетическом отношении подразделяются на две группы составов, представляющих тренды накопления оливина разной магнезиальности. Плагиоперидотиты II типа (плагиодуниты) соответствуют только тренду Fo_{86} .

Различия в составе исходного оливина указывают на разнородность материала, из которого формировалась придонная часть довыркенской магматической камеры. Эта гетерогенность выражается в том, что исходные магмы — это смеси оливина и магматического расплава, различающиеся по составу оливина (Fo_{86} и Fo_{88}), магнезиальности и температуре расплавов [Ariskin et al., 2016]. Верхний предел температуры довыркенской магмы в равновесии с оливином Fo_{88} оценен как ~ 1290 °C [Арискин и др., 2017]. Для интерпретации результатов важно, что три образца плагиоперидотитов I типа из табл. 1 (см. голубые крестики на рис. 1, 2 и 4) представляют наиболее высокотемпературные оливиновые кумулаты. В эту же группу по петрохимическим критериям попадает обр. 13DV547-37 (см. табл. 2) из зоны переслаивания плагиоперидотитов I типа и переходных к плагиодунитам пород (см. табл. 1). Составы плагиодунитов 13DV547-60 (см. рис. 4) и -62 указывают на более низкую температуру магматического расплава, вероятно, выше 1200 °C, но ниже 1250 °C [Арискин и др., 2009].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Аналитические исследования включали определение составов шпинели (главные элементы + тугоплавкие платиноиды), изучение состава включений минералов платиновой группы в шпинели и определение валовых составов пород, включая содержания ЭПГ.

Микрозондовые исследования состава алюмохромистой шпинели и минералов ЭПГ проводились в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ и в Центральной научной лаборатории Тасманийского университета (Хобарт, Австралия). В первом случае использовался электронный микроскоп JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом («JEOL», Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max-N50 («Oxford Instruments», Великобритания). В Тасманийском университете применялся электронный микроанализатор SX-100 (только главные элементы в шпинели). Стандарты и образцы измеряли в режиме сфокусированного зонда: в МГУ при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока электронного зонда 10 нА и постоянном времени 5 с; в Тасмании — при 15 кВ и 30 нА. Для оптимизации профилей эмиссионных линий характеристического излучения элементов в качестве эталонов в МГУ использовались стандарты металлов, стехиометричных оксидов и сульфидов; в Тасмании — международный стандарт хромита USNM 117075 из Новой Каледонии [Jarosewich et al., 1980].

Учитывая, что диаметр электронного зонда составлял при этом от 100 до 300 нм, диаметр области эффективной эмиссии вторичного рентгеновского излучения не превышал 1.0 — 1.5 мкм. Это соотносится с размером зерен минералов ЭПГ, изученных в лаборатории локальных методов исследования вещества [Спиридонов и др., 2018]. При заданных условиях дисперсия измеренных концентраций главных элементов (более 10 мас. %) не превышает половины отн. %, а пределы обнаружения для всех анализируемых элементов составляют 0.03 — 0.08 мас. %. В Тасманийском университете точность измерения содержания главных элементов в шпинели оценивается в 2 отн. %.

LA-ICP-MS исследования состава шпинели. Концентрации Fe, Ni, Co, Cr, Mg, Al, Ti и тугоплавких платиноидов (Os, Ir, Ru) в алюмохромите были определены методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы при лазерной абляции препаратов (LA-ICP-MS) в Центре исследований рудных месторождений при Тасманийском университете (CODES, г. Хобарт, Австралия). Аналитическое оборудование включало микрозонд с лазерной абляцией ASI Resolution S-155, на котором используются 193 -нанометровый эксимерный лазер Coherent CompexPro и квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7700s. Размер лазерного пучка составлял 22 — 40 мкм при частоте импульсов 5 Гц в атмосфере чистого гелия. Аэрозоль с продуктами испарения доставлялся к масс-спектрометру He-Ag газовым носителем. Каждый анализ включал измерения фона в течение 30 с, за которым следовал этап фиксации сигналов при включенном лазере (60 с). Концентрации тугоплавких платиноидов измеряли на массах ^{189}Os , ^{193}Ir , ^{99}Ru и ^{101}Ru . В качестве калибровочных стандартов использовали STDGL2b2 и NiS-3 [Danuyshvsky et al., 2011; Gilbert et al., 2013]. Расчет концентраций проводился по стандартной процедуре [Longerich et al., 1996] с помощью разработанного в лаборатории программного обеспечения. В качестве внутренних стандартов применяли металлическое железо и никель. Уровень интерференции ArNi^+ и ArCo^+ на рутении контролировался при абляции чистых металлов — Ni и Co [Guillong et al., 2011]; соответствующие поправки вносили во все анализы. Пределы обнаружения для ^{189}Os , ^{193}Ir , ^{99}Ru и ^{101}Ru сильно варьируют в случае каждого конкретного измерения: для представленных в табл. 3 результатов они составляют в среднем около 5 мг/т для осмия и иридия и порядка 10 мг/т для обладающих меньшей атомной массой изотопов рутения.

Таблица 3.

Представительные составы алюмохромита, не содержащего и содержащего включения Os-Ir-Ru фаз

Компонент	13DV547-10		09DV501-7		13DV547-60	13DV547-12	13DV547-37
	Алюмохромит						
	без включений [данная работа]					с включениями [Спиридонов и др., 2018]	
	1	2	3	4	5	6	7
Cr ₂ O ₃	44.54	44.52	41.92	44.72	45.91	46.41	47.09
Al ₂ O ₃	19.07	18.30	22.25	17.16	20.17	17.42	17.25
Fe ₂ O ₃	4.42	3.35	2.86	3.56	1.58	2.81	0.49
FeO	21.95	24.58	21.87	24.01	22.54	23.64	25.46
MnO	0.23	0.28	0.27	0.32	0.54	0.41	0.25
MgO	8.99	7.35	9.34	7.56	8.06	7.49	6.90
NiO	0.09	0.14	0.08	0.13	—	0.13	0.08
TiO ₂	0.99	1.44	1.16	1.71	0.46	1.14	1.98
Сумма	100.28	99.95	99.77	99.16	99.26	99.45	99.50
Cr#	0.610	0.620	0.558	0.636	0.604	0.618	0.645
Mg#	0.422	0.348	0.432	0.360	0.389	0.354	0.321

Примечание. Данные получены: 1—4 — в Центральной научной лаборатории Тасманийского университета (Хобарт, Австралия); 5—7 — в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Включения: 6 — Ir-осмия, 7 — лаурита. Показатели состава: Cr# = Cr/(Cr+Al), Mg# = Mg/(Mg + Fe²⁺).

Валовые составы пород (см. табл. 2) изучены в лаборатории GEOLABS (Sudbury, Ontario, Canada, www.mndm.gov.on.ca/sites/default/files/2017_geo_labs_brochure.pdf). Содержания главных элементов (Cu и Ni) получены по стандартным методикам XRF-анализа. Концентрации золота были определены методом ICP-MS после гидролитического разложения проб в царской водке; концентрации Ir, Ru, Rh, Pt и Pd определялись методом ICP-MS в продуктах пробирной экстракции (пределы обнаружения см. в примечании к табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Состав алюмохромита. Для всего плагиоперидотитового горизонта (см. рис. 1) характерен широкий диапазон содержаний Cr₂O₃ (~0.5—3 мас. %) с максимальным количеством шпинели в обр. 13DV547-60 — до 6—7 об. % (см. рис. 3, *z-e*). Минералогическое описание и особенности составов шпинели с включениями Os-Ir-Ru фаз приведены в работе [Спиридонов и др., 2018]. Дополнительный массив полученных нами микрозондовых данных для интервала 155—162 м от контакта массива включает 26 составов. В табл. 3 эти представительные составы для плагиоперидотитов I типа (13DV547-10 и 09DV501-7) сопоставляются с составом шпинели из плагиодунита 13DV547-60. Эти данные указывают на достаточно устойчивый состав алюмохромита, содержащего в среднем (по полной выборке 40 анализов) 17.6±2.0 мас. % Al₂O₃ и 44.6±2.7 мас. % Cr₂O₃. Показатели хромистости Cr# и магнезиальности Mg# алюмохромита также варьируют в узких пределах ~0.63±0.03 и 0.35±0.05 соответственно. Существенных различий между составами шпинели, содержащей (см. табл. 3, составы 6 и 7) и не содержащей минералы ЭПГ, не обнаружено.

Распределение Os, Ir и Ru в алюмохромите. Содержания этих элементов были определены методом LA-ICP-MS в 46 зернах шпинелида из двух образцов: 13DV547-10 (*n* = 12) и 09DV501-7 (*n* = 34).

Таблица 4.

Концентрации платиноидов иридиевой группы в алюмохромите

Образец	Кол-во зерен	Тугоплавкие платиноиды, мг/т			
		¹⁸⁹ Os	¹⁹³ Ir	⁹⁹ Ru	¹⁰¹ Ru
13DV547-10	12	14.8 ± 4.2 (3)	7.0 ± 3.6 (8)	37.5 ± 8.4 (4)	27.1 ± 12.0 (4)
09DV501-7	28	16.8 ± 8.6 (11)	8.3 ± 4.1 (12)	45.0 ± 28.1 (5)	24.6 ± 1.8 (3)

Примечание. Для обр. 09DV501-7 выбраны зерна алюмохромита без явных включений Os-Ir-Ru фаз. Верхние индексы при названиях элементов обозначают атомные массы изотопов. В скобках указано число зерен с содержаниями ЭПГ выше предела обнаружения. Пределы обнаружения см. в тексте.

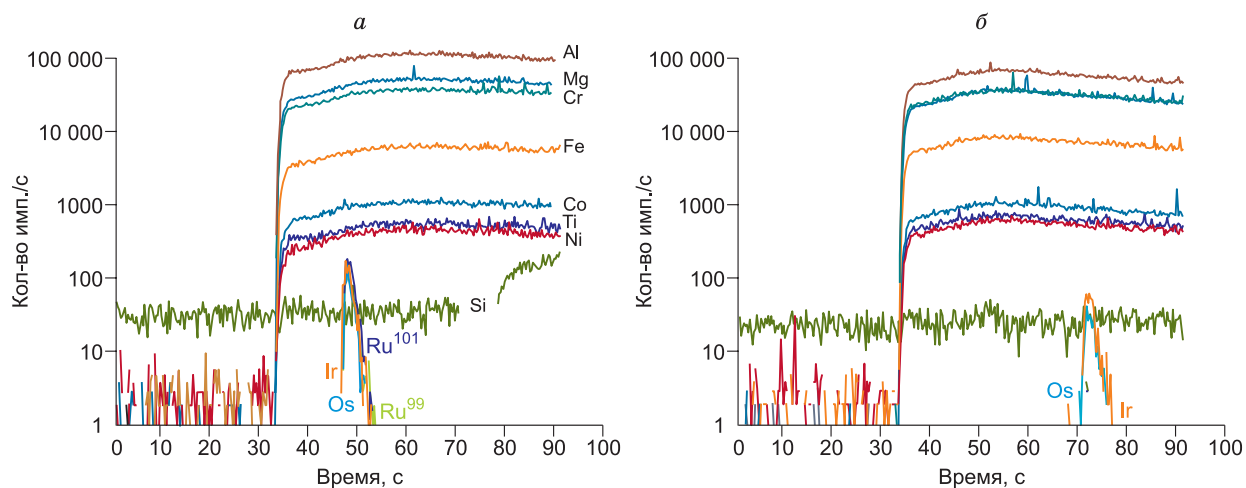


Рис. 5. Примеры LA-ICP-MS измерений состава алюмохромита, указывающие на присутствие Os-Ir-Ru (а) и Os-Ir (б) включений (данные для изобр. 09DV501-7).

В первом случае измерения показали достаточно однородное распределение Os, Ir и Ru в алюмохромите (табл. 4); признаков включений Os-Ir-Ru фаз не обнаружено. При изучении зерен алюмохромита изобр. 09DV501-7 в шести случаях были установлены пиковые сигналы присутствия Os-Ru и Os-Ir фаз (рис. 5), при этом отмечена более высокая дисперсия содержаний этих платиноидов в кристаллах шпинели, не содержащих подобных включений (см. табл. 4). Временной интервал пиковых сигналов обычно не превышал 3—5 с, что указывало на субмикронный размер этих образований.

Диагностика минералов тугоплавких платиноидов проводилась в образцах 09DV501-7, 13DV547-16, -37, -59 и -60. Особенностью этих пород являются хотя и повышенные (по сравнению с другими плагиперидотитами), но в целом низкие содержания рутения (до ~50 мг/т) и иридия (10—13 мг/т) (см. табл. 1). Иными словами, мы пытались найти прямые свидетельства ранней кристаллизации Os-Ir-Ru фаз при крайне низкой вероятности встретить зерна соответствующих минералов на поверхности аншлифов диаметром ~2.5 см [Арискин и др., 2016]. Для повышения эффективности такого

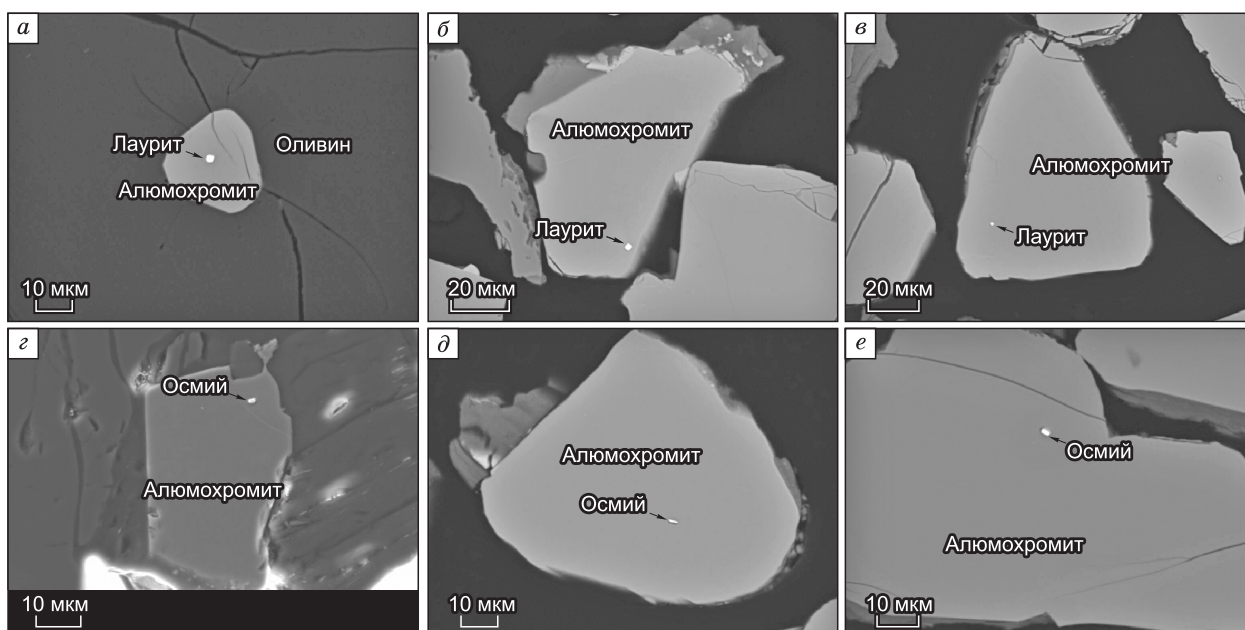


Рис. 6. Включения Os-Ir-Ru фаз в алюмохромите из плагиперидотитов Йоко-Довыренского массива:

а и с — в образцах пород 13DV547-59 и -16; б, в, д, е — в хромитовом концентрате 13DV547-37.

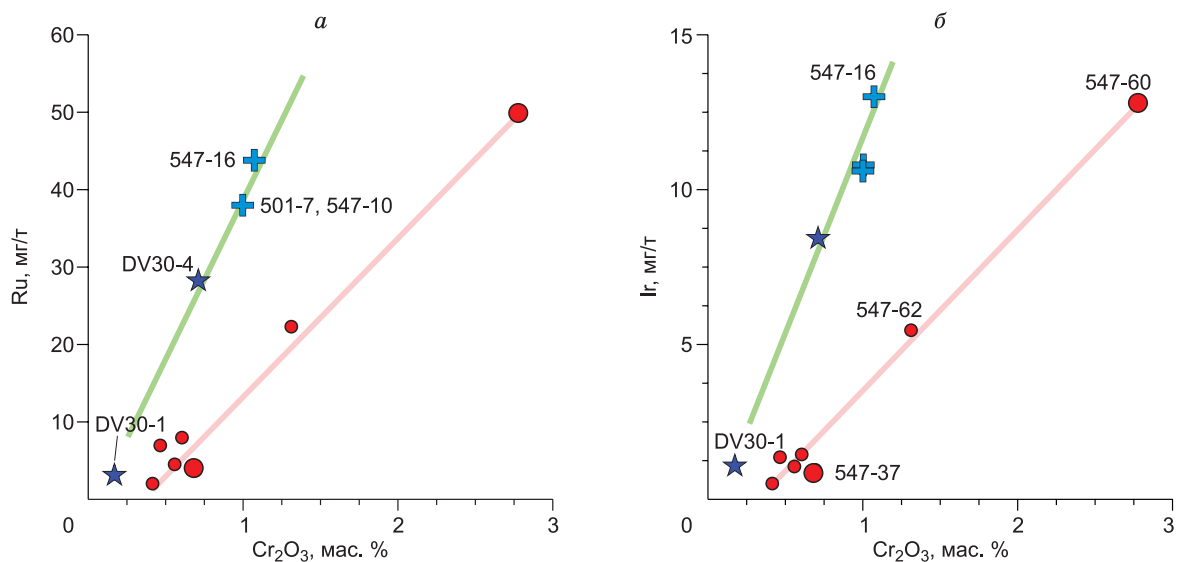


Рис. 7. Зависимость валовых содержаний Ru и Ir от Cr₂O₃ для изученных плагиоперидотитов.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

поиска в двух образцах (13DV547-37 и 13DV547-60) использовался искусственный концентрат зерен шпинели. Это позволило довести общее количество просмотренных зерен алюмохромита приблизительно до 10—12 тыс. В результате было установлено свыше 25 субмикронных минеральных включений в шпинели, из которых надежно диагностировано 10 зерен лаурита и 7 — Ir-содержащего осмия (рис. 6). Химические составы этих фаз представлены Э.М. Спиридоновым и др. [2018]. Средние характеристики лаурита и двух разновидностей осмия суммированы в табл. 4.

Распределение Ru и Ir в изученных образцах показаны на рис. 7 в зависимости от содержания в породах оксида хрома. Эти данные указывают на наличие двух трендов корреляции концентрации обоих платиноидов и Cr₂O₃. Наиболее сильные (практически линейные) зависимости характерны для пикродолеритов с нижнего контакта и плагиоперидотитов, которые относятся к высокотемпературному тренду Fo₈₈ (см. рис. 4). Из этой последовательности отклоняется только один образец из переходной зоны — 13DV547-37 (см. рис. 7). Все плагиоперидотиты из переходной зоны (см. табл. 1) и плагиодуниты также демонстрируют сублинейные (но менее пологие) зависимости, которые с долей условности можно отнести к генетическому ряду Fo₈₆ (рис. 4). Эти соотношения подчеркивают важную роль алюмохромита как главного минерала-носителя Os-Ir-Ru фаз. Природа установленных трендов, очевидно, связана с историей кристаллизации и аккумуляции алюмохромита и содержащихся в нем Os-Ir-Ru фаз на стадии внедрения довыренских магм и в ходе затвердевания первичных шпинель-оливиновых кумулатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основываясь на петрологических данных (см. рис. 4), геологический сценарий предполагает, что придонная часть довыренской камеры формировалась практически одновременными импульсами гетерогенных (преимущественно оливин + расплав) высокомагнезиальных магм (тренд Fo₈₈, см. рис. 4) и продуктов их частичной кристаллизации (тренд Fo₈₆). При этом примитивные пикродолериты и плагиоперидотиты демонстрируют более высокую степень накопления тугоплавких платиноидов при тех же содержаниях Cr₂O₃ (см. рис. 7). Необходимо также объяснить относительно пологий наклон зависимостей содержаний Ru и Ir в промежуточных плагиоперидотитах и плагиодунитах от содержания оксида хрома (см. рис. 7). Шпинелевый контроль этих соотношений сомнений не вызывает: проблема состоит в необходимости разделить последствия вероятной аккумуляции алюмохромита в субизотермических условиях (в равновесии с магмой одного состава) и эффекты возможной кристаллизации шпинели и минералов тугоплавких платиноидов в температурном интервале от наиболее примитивных (в равновесии с оливином Fo₈₈ при ~1290 °C) до более фракционированных расплавов (оливин Fo₈₆ при ~1250 °C и ниже). Эта ситуация осложняется возможным присутствием в плагиоперидотитах продуктов сульфидно-силикатной несмесимости, поскольку именно в основании горизонта плагиодунитов отмечается значимое возрастание содержаний серы, никеля, меди и легких платиноидов [Ariskin et al., 2016].

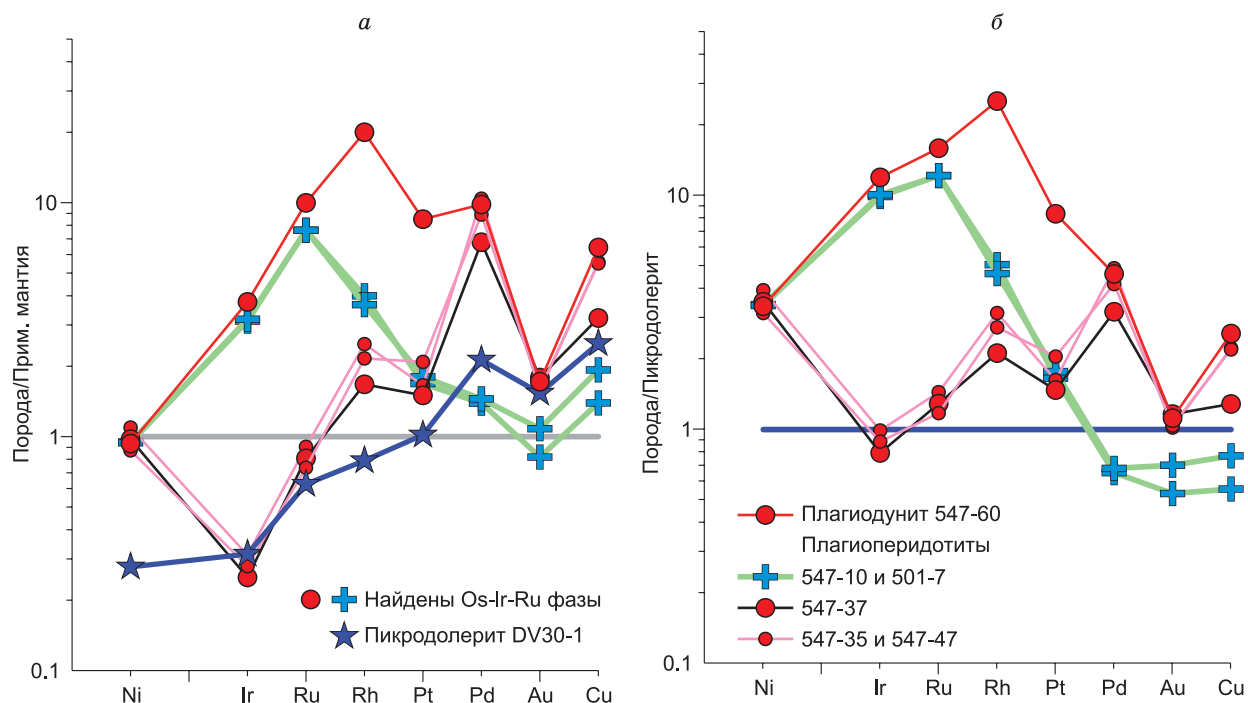


Рис. 8. Спайдер-диаграммы по результатам нормирования представительных составов пикродолеритов и плагиоперидотитов на состав мантии (а) и состав обр. DV30-1 (б).

Содержания благородных металлов, Cu и Ni см. в табл. 1 и 2; состав мантии согласно [Barnes, Maier, 1999]. Усл. обозн. см. на рис. 4 и 7.

Традиционный подход к решению этих вопросов связан с интерпретацией спайдер-диаграмм, построенных на основе нормирования содержания ЭПГ в породах на состав мантии или углистых хондритов [Barnes, Ripley, 2016]. На рис. 8 показаны несколько нормированных составов, представляющих зону закалки (обр. DV30-1, см. табл. 1), обогащенные Ir и Ru примитивные плагиоперидотиты (09DV501-7 и 13DV547-10), три промежуточных состава и плагиодунит 13DV547-60. Главное, что показывают такие данные, — это характеристики исходной магмы (которую аппроксимирует пикродолерит) относительно канонического мантийного резервуара [Barnes, Maier, 1999]. В частности, очевидно заметное обеднение довыренской магмы тугоплавкими платиноидами и родием на фоне относительного обогащения палладием и медью. Подобные соотношения указывают на то, что примитивный источник довыренских кумулатов испытал определенное фракционирование Ir и Ru на докамерной стадии при отсутствии значимых сигналов выделения сульфидов в области магмогенерации или по мере подъема и полибарической кристаллизации исходных магм.

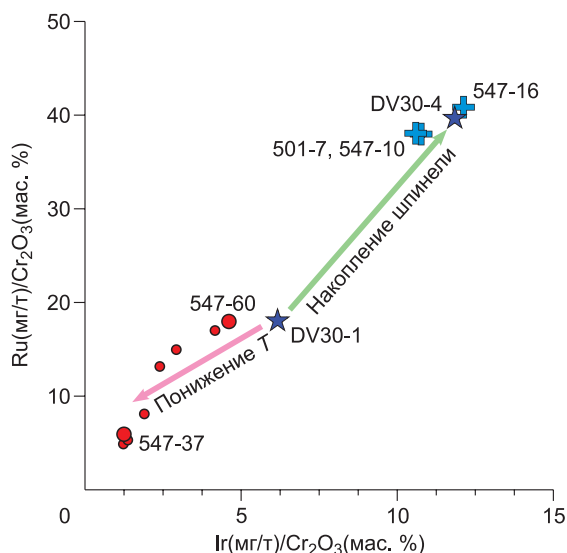
Существенное (примерно на порядок) обогащение плагиодунита Rh, Pt, Pd и Cu соотносится с выводом о небольшом накоплении сульфидов в кумулатах из этой части стратиграфического разреза Йоко-Довыренского массива [Ariskin et al., 2016]. При этом нормированные характеристики Ir и Ru в примитивных плагиоперидотитах и плагиодуните (см. рис. 8, а) практически идентичны в противоположность контрастным трендам, показанным на рис. 7.

Более наглядно эти соотношения проявлены на графике, построенном путем нормирования составов пород на состав примитивного пикродолерита DV30-1 из зоны закалки (см. рис. 8, б). Однако и эта диаграмма не отвечает на вопрос о природе геохимических трендов, представленных на рис. 7. Можно лишь отметить, что содержания Ir и Ru в переходных к плагиодунитам плагиоперидотитах не сильно отличаются от состава пикродолерита, одновременно демонстрируя небольшое обогащение Rh, Pt, Pd и Cu. Ситуация с поведением тяжелых платиноидов проясняется, если концентрации Ir и Ru нормировать не на мантийный или магматический источник, а на содержание Cr_2O_3 , которое определяется составом и количеством в породе шпинели.

Эти данные приведены на рис. 9 и демонстрируют сублинейный тренд положительной корреляции нормированных параметров для пикродолеритов и всех плагиоперидотитов. Генетическая трактовка довыренских ультрамафитов как шпинель-оливиновых кумулатов в относительно примитивной и более фракционированной магмах позволяют разделить этот единый тренд на две составляющих. Пер-

Рис. 9. Соотношения валовых содержаний Ru и Ir, нормированных на концентрацию оксида хрома в изученных плагиоперидотитах.

Усл. обозн. см. на рис. 4, 7 и 8.



вый субтренд включает гамму пород от пикродолерита DV30-1 до более магнезиального состава DV30-4 (см. рис. 4) и трех примитивных плагиоперидотитов, образующих компактную группу с максимальными значениями Ru/Cr₂O₃ и Ir/Cr₂O₃. Образец DV30-1 отобран в 40 см от контакта и при содержании MgO около 15 мас. % (см. рис. 4) должен представлять реалистичную оценку состава пикритоидной магмы с относительно небольшим количеством кристаллов оливина [Арискин и др., 2017]. Поэтому остальные породы этого ряда следует рассматривать как наиболее высокомагнезиальные примитивные кумулаты (см. табл. 2), сильно обогащенные оливином и алюмохромитом. Таким образом, верхняя часть генерального тренда на рис. 9 представляет тренд накопления алюмохромита, содержащего включения лаурита и Ru-Ir-Os сплавов, сопряженного с накоплением оливина.

Нижняя часть генерального тренда, маркированная на рис. 9 красными значками (плагиоперидотиты переходной зоны и плагиодуниты), по-видимому, также представляет результат в разной степени аккумулярованного алюмохромита (см. табл. 1, рис. 3, z-e). Причем пониженные отношения Ru/Cr₂O₃ и Ir/Cr₂O₃ в этих породах можно рассматривать как свидетельство пониженной обогащенности алюмохромита включениями минералов тугоплавких платиноидов по сравнению с примитивными плагиоперидотитами близкой магнезиальности (см. табл. 2). Этот вывод соответствует трендам, показанным на рис. 7.

Следует отметить, что соотношения Ru/Cr₂O₃ и Ir/Cr₂O₃ в плагиодуните 13DV547-60, максимальном обогащенном алюмохромитом и Cr₂O₃ (2.78 мас. %), практически идентичны таковым для пикродолерита DV30-1 (см. рис. 9), наиболее обедненного Cr₂O₃ (0.17 мас. %, см. табл. 1) из всех рассмотренных пород. Мы полагаем, что это прямое следствие аккумуляции в плагиодунитах относительно бедного Os-Ir-Ru включениями алюмохромита из более фракционированного и обедненного тяжелыми платиноидами расплава (по сравнению с исходной довырской магмой). Эти заключения приводят к выводу о продолженной кристаллизации Os-Ir-Ru-содержащей шпинели и фракционировании тугоплавких платиноидов на внутрикамерном этапе затвердевания исходных шпинель-оливиновых кумулатов. Этот условный «тренд понижения температуры» обозначен на рис. 9 розовой стрелкой.

Происхождение микровключений минералов тяжелых платиноидов. Прямые свидетельства присутствия Os-Ir-Ru фаз в алюмохромите связаны с идентификацией включений тугоплавких платиноидов по данным LA-ICP-MS исследований (см. рис. 5) и подкреплены надежной диагностикой зерен лаурита и Ir-Os-Ru сплавов (см. рис. 6 и табл. 5). Природа этих включений остается неопределенной. Альтернативные точки зрения включают возможность непосредственной кристаллизации лаурита и иридиевого осмия из магматического расплава или локальный распад твердого раствора шпинели, обогащенной платиноидами иридиевой группы [Barnes et al., 2016].

По мнению Э.М. Спиридонова с соавторами [2018], присутствие лаурита и Ir-осмия в плагиоперидотитах Довырена предполагает недосыщенность сульфидной серой исходной магмы в период массовой кристаллизации алюмохромита и оливина, а наличие сростаний этих фаз, судя по экспериментальным данным в работе [Brenan, Andrews, 2001], указывает на температуры их сокристаллизации не выше

Таблица 5. Средние составы включений лаурита и иридийсодержащего осмия в алюмохромите из плагиоперидотитов

Минерал	n	Os	Ir	Ru	Pt	S
Лаурит	10	11.1 ± 7.4	4.8 ± 0.8	47.9 ± 6.1	—	36.2 ± 1.5
Ir-осмий I	4	64.6 ± 6.7	30.3 ± 4.5	5.1 ± 2.3	—	—
Ir-осмий II	3	57.6 ± 0.5	28.7 ± 1.5	3.4 ± 2.1	10.2 ± 0.5	—

Примечание. При расчетах использованы первичные составы минералов тугоплавких платиноидов, представленные в работе [Спиридонов и др., 2018] с учетом данных [Арискин и др., 2016]. Составы приведены к 100 мас. %.

1250 °С. Это не противоречит выводам [Ariskin et al., 2016; Арискин и др., 2017] о начале сульфидной несмесимости на стадии посткумулясной кристаллизации межзернового расплава примитивных кумулатов и оценкам вероятных температур кристаллизации довыренских магм.

Однако такой подход трудно согласовать с ясно выраженным шпинелевым контролем геохимических трендов Ru и Ir (см. рис. 7 и 9) и полным отсутствием видимых включений лаурита и Ir-осмия в силикатных минералах, прежде всего в оливине. Это позволяет на равных рассматривать возможность изоморфного концентрирования тугоплавких платиноидов алюмохромитом, кристаллизующимся на раннемагматической стадии. Данная гипотеза базируется на экспериментальных данных, демонстрирующих высокие коэффициенты распределения Ru и Ir между хромовой шпинелью и расплавом, которые варьируют от 40 до 200 при умеренных значениях летучести кислорода в температурном интервале 1400—1500 °С (см. дискуссию [Brenan et al., 2012; Barnes et al., 2016]). Косвенным свидетельством являются заметно более высокие концентрации тяжелых платиноидов в фенокристах шпинели из вулканических пород и небольших силлов по сравнению с составами хромита крупных расслоенных интрузивов [Page, Barnes, 2016].

Докамерная и внутрикамерная шпинель. Соотношения Ru и Ir (см. рис. 7 и верхнюю часть тренда на рис. 9) оставляют мало сомнений, что исходная довыренская магма содержала интрателлурический алюмохромит, обогащенный платиноидами иридиевой группы, будь то твердый раствор или минеральные включения. При этом шпинелевый коллектор в плагиоперидотитах естественно разделить на две группы, включающие первичный (образовавшийся на докамерной стадии) и интеркумулясный (кристаллизовавшийся в камере) алюмохромит.

Крутой наклон трендов зависимости содержаний Ru и Ir от Cr_2O_3 и максимальные отношения $\text{Ru}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ свидетельствуют об обогащенности первичной шпинели из примитивных плагиоперидотитов элементами иридиевой группы. Это согласуется с высокой долей недиагностированных Os-Ir-Ru образований, обнаруженных в обр. 09DV501-7 при исследованиях состава шпинели с использованием LA-ICP-MS анализа (6 наблюдений в 34 изученных кристаллах). В пяти случаях эти сигналы были получены для включений шпинели в оливине и только в одном — для интеркумулясного алюмохромита. Интересно, что 4 из пяти включений шпинели в оливине характеризовались пиками Os и Ir (вероятно Ir-осмий, см. рис. 5, б) и только однажды установлено повышенное содержание Ru (лаурит?). При минералогических исследованиях также обнаружено только одно зерно лаурита в алюмохромитовом включении в оливине — из плагиодунита 13DV547-59 (см. рис. 5, а). Все остальные находки лаурита и Ru-Ir-Os сплавов в плагиоперидотитах относятся к интеркумулясному хромиту. По этой причине, несмотря на широкий диапазон наблюдаемых составов лаурита и иридиевого осмия [Спиридонов и др., 2018], разделить первичный и внутрикамерный алюмохромит на имеющемся материале не представляется возможным.

ВЫВОДЫ

Впервые представлены содержания тугоплавких (Os, Ir, Ru) и легкоплавких (Pt, Pd) платиноидов в ультраосновных породах из ~30-метровой переходной зоны от плагиоперидотитов к плагиоклазсодержащим дунитам в Йоко-Довыренском расслоенном массиве (см. табл. 1). На этой основе проведено обобщение геохимических и минералогических данных, указывающих на важную роль кристаллизации Os-Ir-Ru фаз и фракционирования платиноидов иридиевой группы на ранних стадиях эволюции исходных магм и примитивных кумулатов этого крупного интрузива. Показано, что наиболее примитивные пикродолериты и плагиоперидотиты (отвечающие исходной магме типа Fo_{88} [Ariskin et al., 2016]) проявляют более высокую степень накопления тугоплавких платиноидов при тех же содержаниях Cr_2O_3 . Для плагиоперидотитов с композиционными характеристиками магмы типа Fo_{86} (включая плагиодуниты) характерен относительно пологий наклон зависимостей содержаний Ru и Ir от содержания оксида хрома. Оба геохимических тренда демонстрируют отчетливый шпинелевый контроль (см. рис. 7 и 9) — как результат аккумуляции алюмохромита в магматических расплавах в диапазоне температур примерно от 1290 °С (в равновесии с оливином Fo_{88}) до ~1250 °С и ниже (в равновесии с оливином $\sim\text{Fo}_{86}$). На основе анализа отношений $\text{Ru}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в породах сделан вывод о более высокой степени обогащенности иридием и рутением относительно высокотемпературной шпинели (см. рис. 9). Более низкотемпературный шпинелевый коллектор характеризуется пониженным содержанием этих элементов. Это указывает на продолжение фракционирования Os-Ir-Ru-содержащей шпинели в камере на стадии, предшествующей началу силикатно-сульфидной несмесимости в исходных шпинель-оливиновых кумулатах.

Сопоставление спайдер-диаграмм, построенных по принципу нормирования составов изученных ультрамафитов на вероятный состав мантии [Barnes, Maier, 1999] и состав закаленного пикродолерита с нижнего контакта, приводит к выводу, что исходная довыренская магма была обеднена платиноидами иридиевой группы и родием еще на докамерной стадии при отсутствии сигналов проявления ранней сульфидно-силикатной несмесимости.

Полученные данные подчеркивают генетическое значение исследований включений минералов ЭПГ в шпинели — как главном минерале-носителе платиноидов иридиевой группы (Os, Ir, Ru) при дифференциации мафит-ультрамафитовых магм [Barnes, Fiorentini, 2008; Locmelis et al., 2011; Page, Barnes, 2016]. Методический аспект исследования включает демонстрацию возможности поиска и идентификации включений лаурита и Ir-Ru-Os сплавов в шпинели даже при относительно низких содержаниях в породах Cr_2O_3 (~1—3 мас. %) и рутения (~5—50 мг/т).

Аналитические исследования в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ проводились с использованием электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета (аналитики Н.Н. Коротаева и В.О. Япаскурт). Мы выражаем признательность рецензентам — А.С. Мехоношину и Т.В. Светлицкой — за внимательное прочтение рукописи и ряд ценных замечаний. Авторы благодарны Э.М. Спиридонову за продуктивные дискуссии по проблемам ЭПГ-минерализации ультрамафитов.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 16-17-10129 и частично Тасманийским университетом (Хобарт, Австралия) в виде стипендии на проведение совместных научно-исследовательских работ. Статья проходит под номером 987 в Ведущем ARC центре изучения флюидных систем от ядра до коры, Перт, Австралия (<http://www.ccfs.mq.edu.au>).

ЛИТЕРАТУРА

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Николаев Г.С., Орсов Д.А., Бармина Г.С., Бычков К.А. Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации // *Геохимия*, 2009, № 5, с. 451—480.

Арискин А.А., Николаев Г.С., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Малышев А.В., Бармина Г.С. Новый тип малосульфидной ЭПГ-минерализации в примитивных троктолитах Йоко-Довыренского расслоенного массива // *Материалы XII Всероссийского петрографического совещания (Петрозаводск-2015)*, 2015, с. 289—291.

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Николаев Г.С., Кислов Е.В., Япаскурт В.О. Новые типы ЭПГ-минерализации в троктолитах и плагиодунитах Йоко-Довыренского массива // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕ-СЭМПГ-2016)*. М., ГЕОХИ РАН, 2016, т. 1, с. 26.

Арискин А.А., Бычков К.А., Николаев Г.С. Моделирование микроэлементного состава сульфидной жидкости в кристаллизующейся базальтовой магме: развитие концепции R-фактора // *Геохимия*, 2017, № 5, с. 453—462.

Дистлер В.В., Степин А.Г. Малосульфидный платиноносный горизонт Йоко-Довыренского расслоенного гипербазит-базитового интрузива (Северное Прибайкалье) // *ДАН*, 1993, т. 328, № 4, с. 498—501.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 1998, 265 с.

Конников Э.Г. Дифференцированные гипербазит-базитовые комплексы докембрия Забайкалья. Новосибирск, Наука, 1986, 127 с.

Орсов Д.А., Кислов Е.В., Конников Э.Г., Канакин С.В., Куликова А.Б. Закономерности размещения и особенности состава платиноносных горизонтов Йоко-Довыренского расслоенного массива (Северное Прибайкалье) // *ДАН*, 1995, т. 340, № 2, с. 225—228.

Спиридонов Э.М., Арискин А.А., Кислов Е.В., Коротаева Н.Н., Николаев Г.С., Пшеницын И.В., Япаскурт В.О. Лаурит и иридий осмий плагиоклазовых лерцолитов расслоенного Йоко-Довыренского гипербазит-базитового интрузива, Северное Прибайкалье // *Геология рудных месторождений*, 2018, т. 60, № 3.

Толстых Н.Д., Орсов Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э. Благороднометалльная минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск, Параллель, 2008, 193 с.

Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt // *Econ. Geol.*, 2013, v. 108, № 8, p. 1983—2003.

Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V., Nikolaev G.S., Fiorentini M.L., Gilbert S., Goe-mann K., Malyshev A. Cu-Ni-PGE fertility of the Yoko-Dovyren layered massif (Northern Transbaikalia, Russia): thermodynamic modeling of sulfide compositions in low mineralized dunite based on quantitative sulfide mineralogy // *Miner. Deposita*, 2016, v. 51, p. 993—1011.

Barnes S.-J., Fiorentini M.L. Iridium, ruthenium and rhodium in komatiites: evidence for alloy saturation // *Chem. Geol.*, 2008, v. 257, p. 44—58.

Barnes S.-J., Maier W.D. The fractionation of Ni, Cu, and the noble metals in silicate and sulphide liquids // Geological Association of Canada Short Course Notes, 1999, v. 13, p. 69—106.

Barnes S.-J., Ripley E.M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Rev. Miner. Geochem., 2016, v. 81, p. 725—774.

Barnes S.-J., Page P., Prichard H.M., Zientek M.L., Fisher P.C. Chalcophile and platinum group element distribution in the Ultramafic series of the Stillwater Complex, Mt, USA — implications for processes enriching chromite layers in Os, Ir, Ru, and Rh // Miner. Deposita, 2016, v. 51, p. 25—47.

Brenan J.M., Andrews D.R.A. High-temperature stability of laurite and Ru–Os–Ir alloy and their role in PGE fractionation in mafic magmas // Canad. Miner., 2001, v. 39, № 2, p. 341—360.

Brenan J.M., Finnigan C.F., McDonough W.F., Homolova V. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: the importance of ferric iron // Chem. Geol., 2012, v. 302, p. 16—32.

Campbell I.H., Naldrett A.J. The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides // Econ. Geol., 1979, v. 74, № 6, p. 1503—1506.

Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley J.M.G. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects // Geochem. Explor. Environ. Anal., 2011, v. 11, p. 51—60.

Gilbert S., Danyushevsky L., Robinson P., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Pearson N., Savard D., Norman M., Hanley J. A comparative study of five reference materials and the Lombard meteorite for the determination of the platinum-group elements and gold by LA-ICP-MS // Geostand. Geoanal. Res., 2013, v. 37, p. 51—64.

Guillong M., Danyushevsky L., Waelle M., Raveggi M. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples // J. Anal. Atom. Spec., 2011, v. 26, p. 1401.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslett., 1980, № 4, p. 43—47.

Kislov E., Ariskin A., Danyushevsky L., Goemann K., Nikolaev G., Malyshev A. PGE-mineralogy of the Main Reef and sulfide-poor troctolite from the Yoko-Dovyren massif (Northern Baikal region) // Minerals, rocks and fluids: alphabet and words of planet Earth (Book of abstracts of 2nd European mineralogical conference, Rimini, Italy, 11—15 Sept 2016), 2016, p. 571.

Konnikov E.G., Meurer W.P., Neruchev S.S., Prasolov E.M., Kislov E.V., Orsoev D.A. Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, eastern Siberia, Russia // Miner. Deposita, 2000, v. 35, p. 526—532.

Leshner C.M., Burnham O.M. Multicomponent elemental and isotopic mixing in Ni-Cu-(PGE) ores at Kambalda, Western Australia // Canad. Miner., 2001, v. 39, № 2, p. 421—446.

Locmelis M., Pearson N.J., Barnes S.J., Fiorentini M.L. The role of chromite in the fractionation of ruthenium — new insights from in-situ laser ablation ICP-MS analysis // Geochim. Cosmochim. Acta, 2011, v. 75, p. 3645—3661.

Longerich H.P., Jackson S.E., Gunther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // JAAS, 1996, v. 11, p. 899—904.

Mungall J.E., Brenan J.M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 125, p. 265—289.

Pagé P., Barnes S.-J. The influence of chromite on osmium, iridium, ruthenium and rhodium distribution during early magmatic processes // Chem. Geol., 2016, v. 420, p. 51—68.

*Рекомендована к печати 20 октября 2017 г.
А.Э. Изохом*

*Поступила в редакцию 21 апреля 2017 г.,
после доработки — 11 октября 2017 г.*