

**РУДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В УЛЬТРАМАФИТАХ
МАССИВА ОГНИТ, ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ, ВОСТОЧНЫЙ САЯН****Г. И. Шведов¹, А. Ю. Барков², О. И. Олешкевич³**¹ *Красноярский Филиал ООО "Норильскгеология", г. Красноярск*² *Череповецкий государственный университет*³ *ООО "УК "Интергео", г. Москва*

Поступила в редакцию: 25 июня 2015 г.

Аннотация: разнообразные ассоциации рудных минералов, в особенности видов минералов элементов группы платины, развиты в ультрамафитовом массиве Огнит (Мэдэк) неопротерозойского возраста в Восточно-Сибирской металлогенической провинции (Восточно-Саянская никеленосная провинция), Иркутская область, Восточный Саян. Первичные выделения сульфидов NI-CU (пентландит, халькопирит, троилит, кубанит) в различной степени подвергались ремобилизации в процессе серпентинизации ультрамафитов. Аваруит и самородная медь формировались из H₂-H₂O-содержащей флюидной фазы в результате реакций с первичным пентландитом и халькопиритом в условиях весьма низких уровней фугитивности кислорода и серы в системе. Обогащённость рудоформирующей среды AS способствовала довольно широко проявленной кристаллизации зёрен арсенидных минералов, включая каплевидные и субгедральные кристаллы орселита и маухерита. Установленные виды рудных минералов также включают обогащённые AG сплавы и соединения (самородное серебро, гессит, стромейерит), аурикуприд, алтаит, кобальтин, SE-содержащий галенит, шандит, паркерит и самородный висмут. Таким образом, восстановительные условия, характерные для массива Огнит, привели к образованию ряда природных сплавов и самородных элементов, включая графит на стадии аутометасоматического изменения рудоносных ультрамафитов.

Ключевые слова: рудные минералы, ультрамафит-мафитовые комплексы, неопротерозойские комплексы, Огнит, Восточно-Саянская никеленосная провинция, Восточно-Сибирская металлогеническая провинция, Восточный Саян, Россия.

**ASSOCIATIONS OF ORE MINERALS IN ULTRAMAFIC ROCKS
OF THE OGNIT COMPLEX, IRKUTSKAYA OBLAST, EASTERN SAYANS**

ABSTRACT: DIVERSE ASSEMBLAGES OF ORE MINERALS, ESPECIALLY SPECIES OF PLATINUM-GROUP MINERALS, ARE DEVELOPED IN THE OGNIT (MEDEK) ULTRAMAFIC COMPLEX OF NEOPROTEROZOIC AGE IN THE EAST SIBERIAN METALLOGENIC PROVINCE, EASTERN SAYANS. DURING SERPENTINIZATION, PRIMARY GRAINS OF BASE-METAL SULPHIDES (PENTLANDITE, CHALCOPYRITE, TROILITE, CUBANITE) WERE REMOBILIZED TO VARIOUS DEGREES. GRAINS OF AWARUITE AND NATIVE COPPER LIKELY FORMED FROM BEARING FLUIDS VIA REACTIONS INVOLVING PENTLANDITE AND CHALCOPYRITE, AT EXTREMELY LOW LEVELS OF SULPHUR AND OXYGEN FUGACITIES. THE INFERRED AS-ENRICHMENT IN THE ORE-FORMING ENVIRONMENT LIKELY PROMOTED THE FORMATION OF GRAINS OF VARIOUS AS-BASED SPECIES, INCLUDING DRUSENITE, ORCELITE, MAUCHERITE AND SUBHEDRAL CRYSTALS OF ORCELITE AND MAUCHERITE. THE OBSERVED SPECIES OF ORE MINERALS INCLUDE AG-ENRICHED ALLOYS AND COMPOUNDS (NATIVE SILVER, HESSITE, AND STROMEYERITE), AURICUPRIDE, COBALTITE, SE-BEARING GALENA, SHANDITE, PARKERITE, AND NATIVE BISMUTH. HIGHLY REDUCING CONDITIONS, CHARACTERISTIC OF THE OGNIT COMPLEX, THUS RESULTED IN THE CRYSTALLIZATION OF A VARIETY OF ALLOYS AND ELEMENTS, INCLUDING GRAPHITE AT A DEUTERIC STAGE OF ALTERATION.

KEY WORDS: ORE MINERALS, ULTRAMAFIC-MAFIC COMPLEXES, NEOPROTEROZOIC COMPLEXES, OGNIT, EAST SIBERIAN NICKEL PROVINCE, EAST SIBERIAN METALLOGENIC PROVINCE, EASTERN SAYANS, RUSSIA.

Введение

Пояс пироксенит-перидотит-дунитовых комплексов, включающий массивы Шумиха, Кингаш, Голумбей, Тартай, Огнит, Желос, Токты-Ой и Малый Задой,

которые ассоциируют с Йоко-Довыренским комплексом в Байкало-Патомской зоне (рис. 1а), являются рудоносными в отношении Cu-Ni, Cr и элементов группы платины (ЭПГ). Массивы локализованы у



Рис. 1 а. Обобщённая геологическая схема, показывающая местоположение массива Огнит среди родственных ему неопротерозойских ультрамафит-мафитовых комплексов Восточно-Сибирской металлогенической провинции (по данным [3] с незначительными изменениями): № 1 – докембрийский фундамент Сибирского кратона; № 2-6 – складчатые области рифейского и рифей-вендского возраста (№ 2 и 3), раннекаледонского возраста (№ 4) и позднекаледонского возраста (№ 5); № 3 – область Присяня, включающая террейны Кан и Алхадур; № 6 – покровные образования Западно-Сибирской плиты.

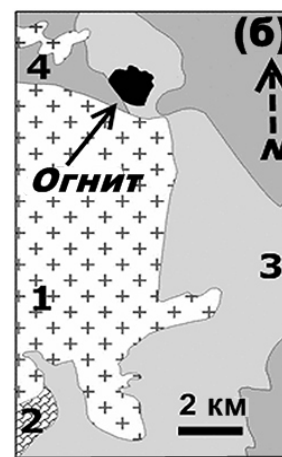


Рис. 1 б. Схематическая карта региональной геологии массива Огнит (по данным [2]): № 1 – граниты, сиениты и диориты ордовикского-раннедевонского возраста; № 2 – раннедевонские вулканогенные породы; № 3 – неопротерозойские метатерригенные породы; № 4 – неопротерозойские метавулканогенные и метаосадочные образования.

южного обрамления Сибирского кратона в Восточно-Сибирской металлогенической провинции [1–3]. Представительные изотопные возраста комплексов этого пояса варьируют в пределах 731–710 Ма, что сопоставимо с рядом датировок 725–710 Ма, опубликованных для района Франклин, Канада. Таким образом, отмечается вероятное соответствие значений радиометрических возрастов комплексов предполагаемому событию (около 750 Ма) распада суперконтинента Родиния в неопротерозойское время [3–5].

В настоящей статье, авторы ставят целью обсудить результаты детального исследования ассоциаций рудных минералов, включая минералы элементов группы платины (МЭПГ), некоторые редкие, а также неназванные соединения в перидотит-дунитовом массиве Огнит (рис. 1б). Полученные данные указывают на развитие двух контрастных ассоциаций МЭПГ. Первая, более ранняя ассоциация обнаруживает довольно тесные связи с первичными сульфидными Ni-Cu минералами и интерпретируется в качестве поздней магматической. Вторая ассоциация МЭПГ, тесно связанная с последующими процессами серпентинизации и карбонатизации вмещающих ультрамафитов, образовалась в высоковосстановительных условиях при значительно более низких температурах. Полученные результаты позволяют более полно охарактеризовать рудную минералогию массива Огнит. Следует отметить, что минерализация элементов группы платины (ЭПГ) в неопротерозойских комплексах в мире изучена не столь масштабно и детально, как в других типах платиноносных ультрамафит-мафитов, таких как раннепротерозойские расслоенные интрузии.

Аналитические данные были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и

энергодисперсионного анализа (ЭДС), с использованием систем “MIRA 3 LMU (Tescan Ltd.)” и “INCA Energy 450+ XMax 80”, в институте «Геологии и Минералогии» СО РАН, г. Новосибирск. В целом, минералы ЭПГ и другие рудные минералы (например, рис. 2–5) образуют довольно мелкие выделения и сростания ($\leq 1-10$, до 50 мкм). Условия проведения анализов следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.6 нА; выбор метода и условий рационален, так как в ходе анализа СЭМ/ЭДС, как известно, минимизируются объёмы возбуждаемого вещества. Линия L и химически чистые элементы были использованы в качестве стандартов для Pd, Rh, Ru, Ag, Sn, Sb и Ge (соединения PtAs₂ и HgTe для As и Te). Линия K и чистые элементы использованы для Fe, Cu, Ni и Co (FeS₂ для S). Линия M (или линия L в соответствующих случаях) и чистые элементы использованы для Pt, Ir, Os, Bi и Au. Полученные спектры обрабатывались автоматически. Применялась нормализация результата (к 100 %) в тех случаях, когда сумма анализа оказывалась низкой вследствие недостаточности объёма анализируемой фазы (как правило, в случае зёрен $\leq 1-3$ мкм). Атомные соотношения в нормализованных результатах сохраняются, однако, неизменными.

Геология, аутометасоматические изменения и рудная минерализация

В современном эрозионном срезе массив Огнит представляет собой округлое в плане тело диаметром около 1 км (рис. 1б). Сложен он преимущественно ультраосновными породами, варьирующими от дуни-та до плагиоклаз-содержащего перидотита, с разной степенью их серпентинизации и карбонатизации [1, 2]. Вмещающие комплекс породы представлены неопротерозойскими метатерригенными образованиями,

а также контактирующими с ними неопротерозойскими метавулканогенными и метаосадочными породами (рис. 1б). В породах массива локально отмечаются достаточно высокие содержания Ni (до 1,1 %), в особенности, в минерализованном дуните (35–38 % MgO), содержащем повышенные уровни Pt (0,55 г/т) и Pd (0,9 г/т) [1].

Зоны вкрапленного сульфидного Ni-Cu оруденения содержат пентландит в качестве основного сульфидного минерала, а также варьирующие количества халькопирита, троилита и кубанита. В целом, суммарная доля сульфидной минерализации составляет от 1 до 3 объём.%, соответствуя малосульфидному типу. Характерные примеры текстур сульфидных сростаний даны на рис. 2а-в. Как отмечалось, сульфидное оруденение развито в серпентинизированных ультрамафитах, в которых, соответственно, основными вторичными породообразующими минералами являются **минералы группы серпентина**. Десять образцов последних проанализированы (СЭМ/ЭДС) в разных текстурных формах и ассоциациях; выявлены значительные вариации в содержании Mg (28,9–42,9 % MgO). Представительный состав в этом ряду: MgO 37,51,

FeO 2,25, SiO₂ 38,7 %, соответствует формуле $(Mg_{2.90}Fe_{0.10})(Si_{2.00}O_5)(OH)_4$ (на основе 7 атомов кислорода на формульную единицу, а.ф.е.). Аналитические данные выявили наличие двух видов кальциевых амфиболов: **актинолита**, $(Ca_{1.86}Na_{0.22})(Mg_{3.83}Fe^{2+}_{0.70}Fe^{3+}_{0.26}Al_{0.17}Ti_{0.04})_{\Sigma 5.0}(Si_{7.55}Al_{0.45})_{\Sigma 8.0}O_{22}(OH)_2$ и **чермакита**, $(Na_{0.41}K_{0.07})_{\Sigma 0.5}(Ca_{1.72}Na_{0.28})_{\Sigma 2.0}(Mg_{2.36}Fe^{2+}_{1.26}Fe^{3+}_{0.66}Al_{0.66}Ti_{0.06})_{\Sigma 5.0}(Si_{6.35}Al_{1.65})_{\Sigma 8.0}O_{22}(OH)_2$ (на основе O=23 а.ф.е.), по всей вероятности, сформированные в результате полного замещения пироксена. В ассоциацию вторичных минералов также входит **клинохлор**: $(Mg_{5.07}Fe_{0.23})Al_{1.0}(Al_{0.29}Cr_{0.16}Si_{3.26}O_{10})(OH)_8$ (O=14 а.ф.е.); довольно широко развиты **карбонаты**, в особенности кальцит (<2 % MgO и FeO) и доломит.

Магнетит присутствует в разных формах и ассоциациях: как ангедральные зёрна, первичные зёрна с элементами субидiomорфных очертаний (рис. 2г), а также выделения вторичного происхождения, сформированные в процессе наблюдаемого замещения и десульфуризации первичного пентландита (рис. 4д, е). **Хромит**, в изученных авторами ультрамафитах, совсем не редок в качестве аксессуара. В работе [1], сообщаются следующие обобщённые вариации состава

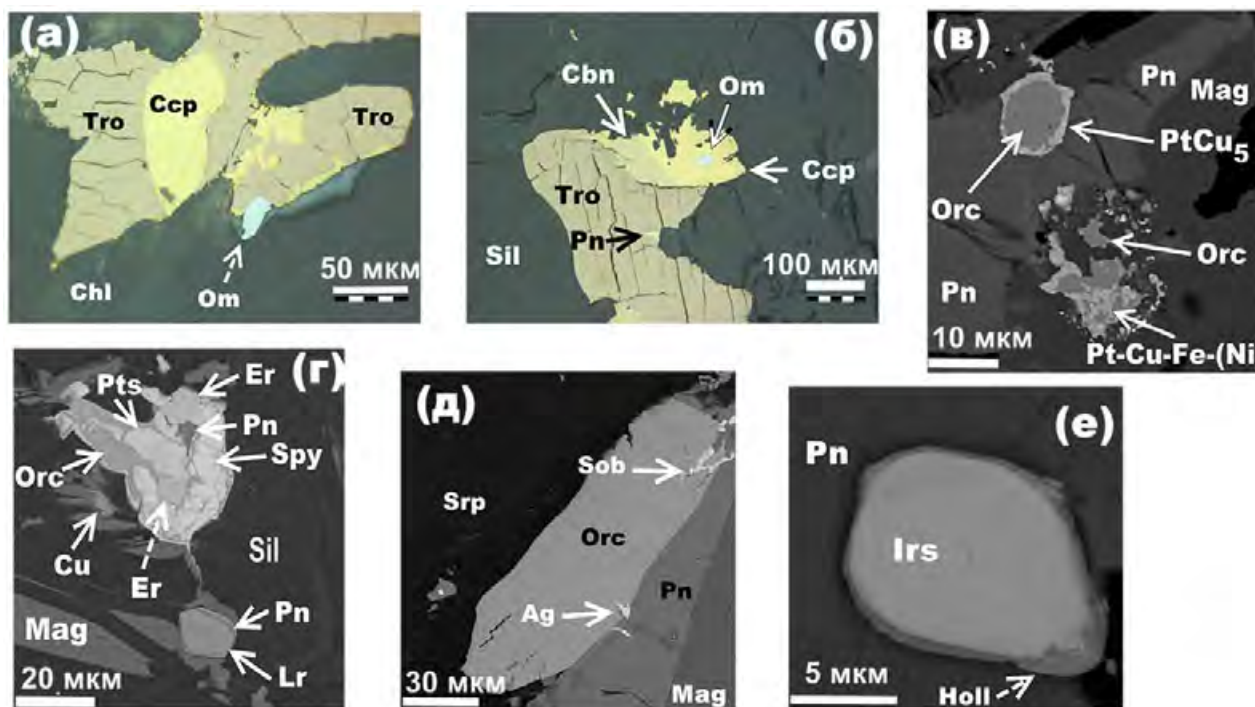


Рис. 2 а. Зерно омеиты (Om), локализованное у границы троилита (Tro) с минералом группы хлорита (Chl); Ccp: ассоциирующий халькопирит, частично замещающий троилит. Рис. 2 б. Морфология сульфидного зерна, сложенного троилитом (Tro), халькопиритом (Ccp), кубанитом (Cbn) и пентландитом (Pn: ламели в троилите), расположенного среди нерудного минерала, вероятно вторичного силиката (Sil). Рис. 2 в. Каплевидное включение орселита (Orc) в пентландите (Pn) в ассоциации с магнетитом (Mag), который содержит микро-агрегаты орселита (Orc) и сплава Pt, Cu, и Fe (обозначен «Pt-Cu-Fe-Ni»). Сплав состава PtCu₅ формирует тонкую кайму по каплевидному зерну орселита. Рис. 2 г. Округлое полиминеральное зерно рудных минералов, состоящее из орселита (Orc), эрлихманита (Er), платарсита с высоким содержанием Ru-Os (Pts), сперрилита (Spr) и пентландита (Pn). Символ Lr означает лаурит; Cu самородная медь; Sil вторичный силикатный минерал. Рис. 2 д. Довольно крупное субгедральное зерно орселита (Orc), ассоциирующее с пентландитом (Pn), магнетитом (Mag) и минералом группы серпентина (Srp). Символы Sob и Ag относятся к субмикронным включениям соболевскита и сплава Ag, соответственно. Рис. 2 е. Зерно ирарсита (Irs), окружённое весьма тонкой каймой холлингвортита (Holl), образующее включение в пентландите (Pn). Рис. 2 а, б: микрофотографии в отражённом свете; Рис. 2 в-е: изображения в обратнорассеянных электронах.

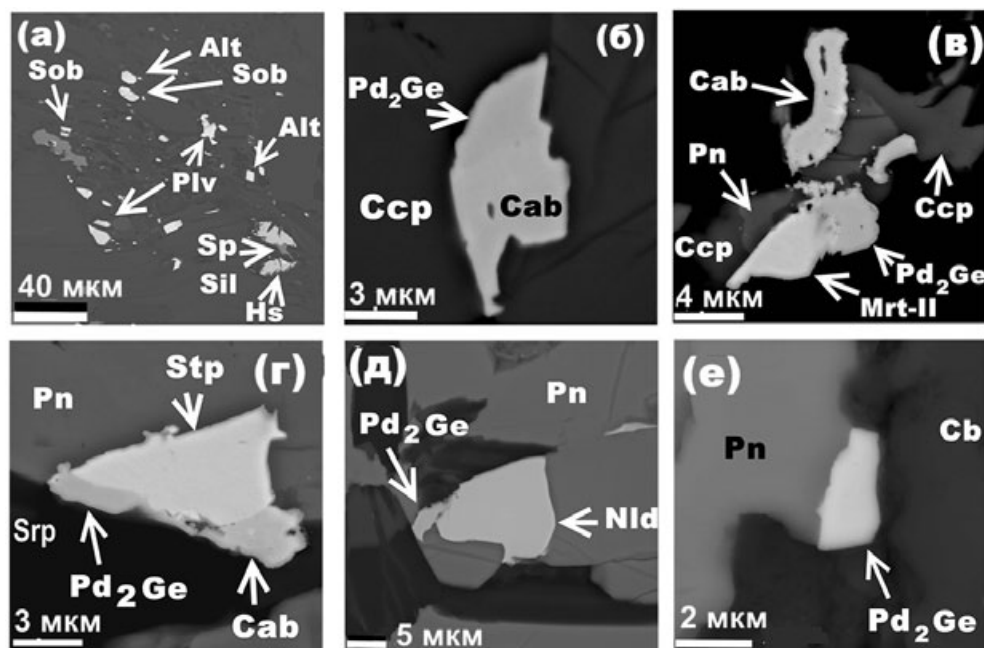


Рис. 3 а. Микро-агрегат зёрен соболевскита (Sob), паоловита(?) (Plv), гессита (Hs) и алтаита (Alt), которые сосредоточены во вторичном силикате (Sil). Рис. 3 б. Мельчайшее срастание Sb-содержащего кабриита или таймырита (Cab) и неназванного Pd_2Ge , ассоциирующие с халькопиритом (Ccp). Рис. 3 в. Прожилковидные зёрна Sb-содержащего кабриита, Cab (или таймырита), в ассоциации с мертиитом-II (и/или стибипалладинитом) и фазой Pd_2Ge . Рис. 3г. Фаза Pd_2Ge в срастании с мертиитом-II и/или стибипалладинитом (Stp), а также Sb-содержащим кабриитом или таймыритом (Cab). Pn пентландит, Srp член группы серпентина. Рис. 3д. Срастание налдреттита (Nld) и Pd_2Ge , расположенные у границы пентландита (Pn). Рис. 3е. Микровыделение фазы Pd_2Ge у границы зерна пентландита (Pn) и карбонатного минерала (Cb). Рис. 3 (а-е): изображения в обратнорассеянных электронах.

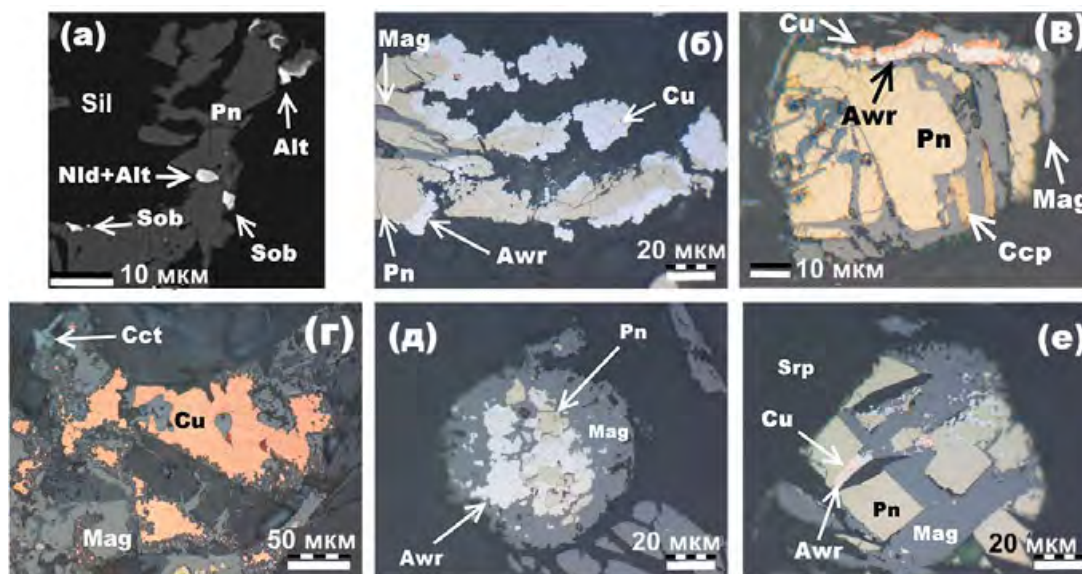


Рис. 4 а. Прожилок пентландита (Pn), «секущий» вторичный силикат (Sil) и сопровождающийся микрозёрнами МЭПГ: соболевскита (Sob) и налдреттита(?) (Nld), а также ассоциирующего алтаита (Alt). Рис. 4 б. Выделения аварюита (Awr) «облачной» морфологии, тесно ассоциирующие с пентландитом (Pn) и самородной медью (Cu). Символ Mag означает магнетит (вторичный). Рис. 4 в. Узкие, дифференцированные слои аварюита (Awr) и самородной меди (Cu), развивающиеся вдоль границ зёрен пентландита (Pn), вновь в характерной близости к прожилковидным выделениям вторичного магнетита (Mag); Ccp: ламели халькопирита. Рис. 4 г. Выделения самородной меди (Cu), ассоциирующие с магнетитом (Mag) и крайне незначительным халькозином (Cct). Рис. 4 д. Глобулярное зерно пентландита (Pn) и аварюита (Awr), присутствующие в качестве реликтов в ядре, которое окружается вторичным магнетитом (Mag). Рис. 4 е. Слегка округлое зерно пентландита (Pn), замещаемое магнетитом по ортогональным направлениям. В ассоциации присутствуют аварюит (Awr), самородная медь (Cu) и минерал группы серпентина (Srp: вмещающий). Рис. 4 (а-е): изображения в обратнорассеянных электронах.

хромита в комплексах восточно-Сибирской провинции: 30–45 % Cr_2O_3 и 18–43 % Al_2O_3 . В исследованных образцах также присутствует низко-Al разновидность хромита (<1 % Al_2O_3): $(\text{Fe}_{0.99}^{2+}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.07}(\text{Cr}_{1.04}\text{Fe}_{0.75}^{3+}\text{Ti}_{0.08}\text{Al}_{0.04}\text{V}_{0.02})_{\Sigma 1.93}\text{O}_4$.

Пентландит, основной сульфидный минерал оруденения, неизменно содержит заметную примесь Co (1,1–1,4, среднее 1,2 мас. %). Его составы сравнительно обогащены Fe. Значения отношения $(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Fe}$ (атом. %) варьируют от 0,7 до 1,1, со средним значением 0,90, по результатам анализов 13 зёрен. Наблюдаемый ряд составов пентландита (в значениях а.ф.е.): Fe 4,18–5,19 (среднее 4,67), Ni 4,57–3,24 (4,02), Co 0,08–0,18 (0,15), ΣME 8,73–9,04 (8,91), S 7,96–8,22 (среднее 8,06). **Халькопирит** стехиометричен (CuFeS_2), с весьма незначительной примесью Ni в некоторых составах. Изученный **троилит** – фактически чистый моносulfид состава близкого к идеальному $\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.00}$, i.e. Fe 63,5, S 36,5, сумма 100,0 мас.%. Представительный состав **кубанита**: Cu 23,8, Fe 43,1, S 36,0, сумма 102,9 мас.% соответствует формуле $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{2.04}\text{S}_{2.97}$ ($\Sigma=6$ а.ф.е.). **Хизлевудит** (Ni_3S_2) относится к поздним второстепенным минералам. Он формирует удлиненные зёрна, прожилки (до 0,1 мм) в сростании с пентландитом и магнетитом; его типовой состав: Ni 71,8, Fe 1,6, S 26,6, сумма 100,0 мас.%, отвечает формуле $(\text{Ni}_{2.94}\text{Fe}_{0.07})_{\Sigma 3.01}\text{S}_{2.00}$. **Халькозин** ($\text{Cu}_{1.99}\text{S}_{1.01}$) проявляется также как второстепенная вторичная фаза (рис. 4г).

Орселит ($\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$) обнаруживает сравнительное разнообразие текстурных форм, образуя довольно крупные субидiomорфные кристаллы (рис. 2д), округлые включения и микро-агрегаты (рис. 2в). Представительный состав: Ni 67,0, As 34,9, сумма 101,9 мас.%, приводит к эмпирической формуле (в расчёте на As=2 а.ф.е.): $\text{Ni}_{4.90}\text{As}_{2.00}$, с довольно небольшой степенью вакансии атомов в позиции никеля. **Маухерит** ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) распространён незначительно. В одном из сростаний было обнаружено субгедральное ~50-микронное зерно, зона ядра в котором сложена маухеритом, тогда как периферия образована орселитом; минерал группы серпентина является для них вмещающим (рис. 5а). Состав маухерита достаточно необычен, обладая весьма высоким содержанием кобальта: Ni 44,8, Co 8,4, Fe 0,6, As 47,0, S 0,5, сумма 101,3 мас.%, формула $(\text{Ni}_{9.30}\text{Co}_{1.74}\text{Fe}_{0.13})_{\Sigma 11.17}(\text{As}_{7.64}\text{S}_{0.19})_{\Sigma 7.83}$. Судя по характеру зональности, кобальтистый маухерит здесь является первичным и более ранним, а орселит, вероятно, формировался в результате метасоматического замещения маухерита в процессе серпентинизации. В свою очередь, авторами статьи наблюдалось формирование каймы маухерита по сперилиту ($\text{Pt}_{1.0}\text{As}_{1.9}$), в небольшом зерне (<10 мкм) среди серпентина. **Кобальтин-герсдорфит** редок. Субгедральный кристалл размером около 10 мкм, локализованный в троилите фактически идеального состава $\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.00}$ (СЭМ/ЭДС), содержит: Co 20,9, Ni 8,5, Fe 6,3, As 46,0, S 18,3, сумма 100,0 мас.%; его формула имеет вид $(\text{Co}_{0.59}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 1.02}\text{As}_{1.03}\text{S}_{0.95}$ (на основе суммы

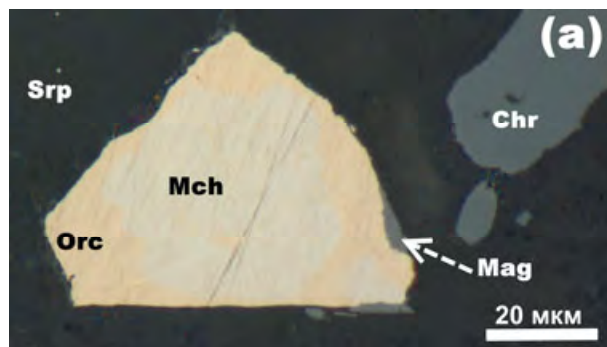


Рис. 5 а. Субгедральное зерно маухерита (Mch), присутствующего в центральной, ядерной части, частично замещаемое по периферии орселитом (Orc). Символ Chr означает хромит; Mgt магнетит; Srp минерал группы серпентина (вмещающий).

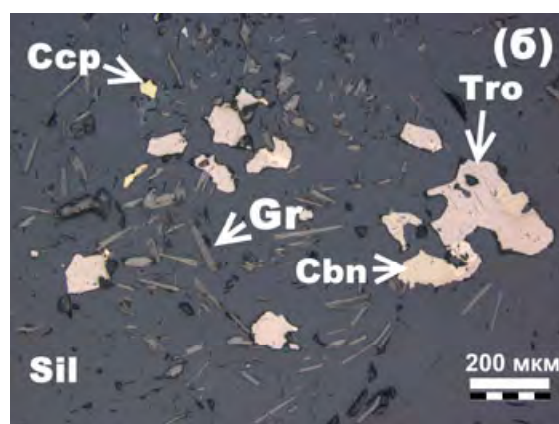


Рис. 5 б. Многочисленные пластинчатые выделения графита (Gr), с тенденцией их округлого в плане распределения, в ассоциации с мелкими зёрнами троилита (Tro), включающие ламеллы пентландита, зёрнами кубанита (Cbn) и халькопирита (Csp). Вмещающий минерал: вторичный силикат (Sil). Рис. 5а, б: микрофотографии в отражённом свете.

3 а.ф.е.).

Во время исследования были проанализированы более десятка зёрен **алтаита** (PbTe) и **гессита** (Ag_2Te). Эти теллуриды развиты довольно широко, имея, однако, как и другие рудные фазы, довольно малые размеры выделений (типично <10 мкм). Состав алтаита: Pb 64,0, Te 38,5, сумма 102,5 мас.%, соответствует формуле $\text{Pb}_{1.01}\text{Te}_{0.99}$. Состав гессита: Ag 62,5, Te 37,5, сумма 100,0 мас.%, также стехиометричен и близок к идеальному: $\text{Ag}_{1.99}\text{Te}_{1.01}$. Зёрна **самородного серебра** и другие соединения Ag и Au довольно тесно ассоциируют с МЭПГ. Все обнаруженные фазы Ag-Au сплавов имеют составы со значительным преобладанием Ag, демонстрируя ограниченный твёрдый раствор с Au и Cu (рис. 8). **Se-содержащий галенит** (3,3 мас.% Se), найденный в ассоциации с поздними (вероятно, ремобилизованными) прожилковидными зёрнами кубанита и халькопирита, является промежуточным членом серии галенит-клаусталит: $\text{Pb}_{1.1}(\text{S}_{0.81}\text{Se}_{0.10})_{\Sigma 0.9}$. Ангедральные до субгедральных зёрна **шандита** ($\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$) и **паркерита** ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$), размерностью <10 до 50 мкм, сосредоточены в преде-

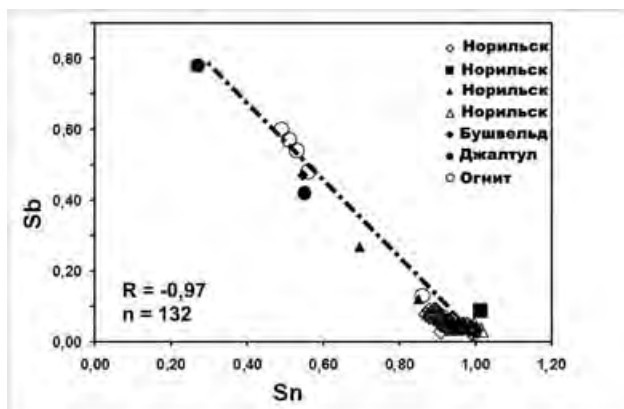


Рис. 6. Вариации составов природных интерметаллических соединений Pd, Pt, Cu, Sn и Sb на диаграмме Sn – Sb (в атомах на формульную единицу, а.ф.е.; Σ атомов = 4). Условные обозначения: *открытый кружок* Sb-содержащие фазы массива Огнит (наши данные); *заполненный квадрат* составы из Норильского комплекса по данным [20]; *заполненный треугольник*: из Норильского комплекса [21]; *открытый треугольник*: из Норильского комплекса [22]; *открытый ромб*: из Норильского комплекса [16]; *заполненный ромб*: из расслоенного комплекса Бушвельд, ЮАР [23]; *заполненный кружок*: из микрогабброидов комплекса Джалтул (траппового типа), Красноярский край [24]. В общей сложности, на диаграмме отражены результаты 132 микронзондовых анализов ($N=132$), для которых рассчитано значение коэффициента корреляции ($R = -0,97$).

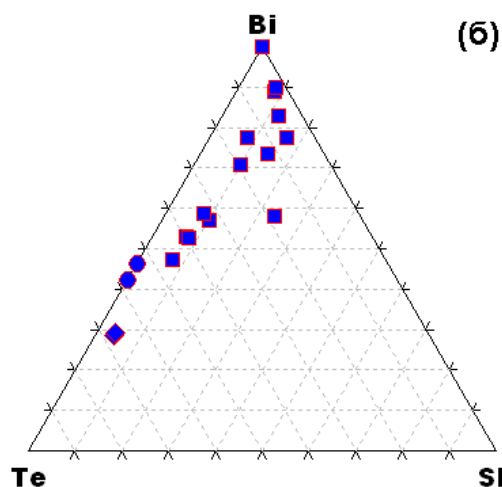
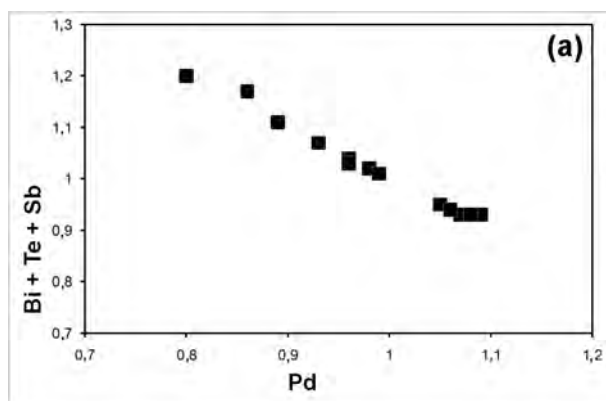


Рис. 7 а, б. Положение составов фаз висмутотеллуридов палладия из массива Огнит (наши данные) на диаграммах

Pd – (Bi+Te+Sb) и Te–Bi–Sb (а.ф.е.). Незначительные примеси Ni, Cu и Fe, где присутствуют, суммированы к значениям Pd. Фазы типа $Pd(Bi,Te,Sb)_{1+x}$ ($x < 0,5$) обозначены символом *заполненный квадрат*. Майченерит и меренскит показаны символами *заполненный кружок* и *ромб*, соответственно.

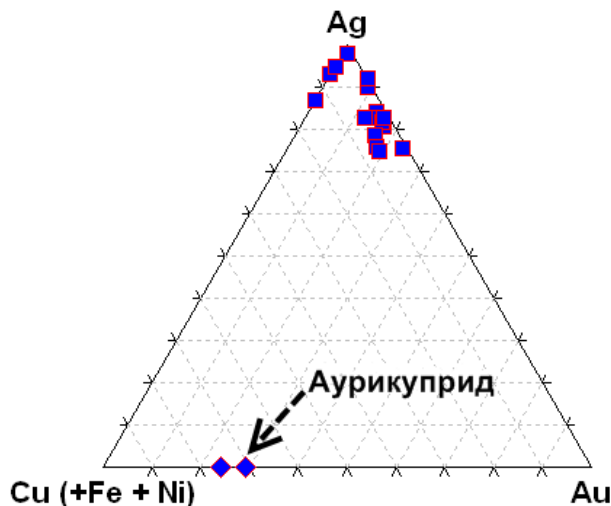


Рис. 8. Составы сплавов Ag-Au (самородное серебро) и аурикуприда (Cu_3Au) из комплекса Огнит (наши данные) на тройной диаграмме Cu – Ag – Au (атомные соотношения).

лах поздних выделений магнетита. Их составы: Ni 27,2 и 26,9, Pb 67,9 и 1,5, Bi не установлено и 62,4, S 9,4 и 9,2, суммы 104,5 и 100,0 мас.%, соответствуют формулам: $Ni_{2.99}Pb_{2.12}S_{1.9}$ и $Ni_{3.05}(Bi_{1.99}Pb_{0.05})_{\Sigma 2.04}S_{1.9}$, соответственно. **Аурикуприд** (Cu_3Au), обнаруженный в этой ассоциации, содержит Cu 44,4, Fe 2,7, Au 48,2, сумма 95,3 мас.%, отвечая формуле $(Cu_{2.82}Fe_{0.20})_{\Sigma 3.02}Au_{0.99}$ ($\Sigma=4$ а.ф.е.). Микрозёрна **сфалерита** (или вюртцита) также сопровождают МЭПГ в некоторых случаях (рис. 3а); им характерны примеси Fe (≤ 3 мас.%) и Cd (0,8 мас.%). Таким образом, охарактеризованные фазы Ag, Pb, Bi и Zn типично кристаллизуются на поздних стадиях автометасоматического изменения ультрамафитов.

Выделения **аваруита**, ассоциирующие с **самородной медью**, отличаются значительным разнообразием микротекстур, формируя сростания типа «сэндвич», в которых узкие слои самородной меди являются внешними по отношению к сопряжённым микрослоям аваруита (рис. 4в). Такие взаимоотношения могут указывать на более раннее формирование аваруита в этих сростаниях. Наблюдаются также зёрна «облачной» морфологии и каймообразные зёрна, развивающиеся по пентландиту (рис. 4б). По составу, аваруит близок стехиометрии Ni_3Fe . Его типичный состав: Fe 25,8, Ni 71,1, сумма 96,9 мас.%, соответствует формуле $(Ni_{2.90}Fe_{0.10})Fe_{1.00}$. Составы двух зёрен самородной меди довольно обогащены Ni (4,6–4,8 %) и Fe (5,3–4,0 %); их содержания Cu, как основного компонента, и аналитические суммы варьируют в ряду: 88,6–89,1 % и 98,5–97,9 мас.%. Интересно отметить, что кристаллы первичной самородной меди содержат сопостави-

мые примеси Ni и Fe (около 3 %) в ультраосновном щелочном комплексе Лесная Варака (Кольский п-ов). Последние, однако, при этом существенно обогащены Pt: 0,6–10 мас.% [6], которая не установлена в зёрнах самородной меди массива Огнит.

Локально **графит** формирует существенные скопления в ассоциации с сульфидными минералами (рис. 5б). В качестве редкой фазы, установлено проявление **самородного висмута**, анализ которого (СЭМ/ЭДС) выявил лишь присутствие основного компонента. Висмут формирует включение (~60 мкм) в халькопирите, в сростании с висмутотеллуридом никеля, гесситом и алтаитом. В заключение этого раздела, отметим, что в рудных зонах комплекса Огнит спорадически присутствуют другие вторичные и второстепенные рудные минералы: пирит, борнит, макинавит, ковеллин, виоларит и валлериит.

Минералы элементов группы платины (МЭПГ)

Палладиевые висмутотеллуриды и антимониды. Установлена протяжённая серия твёрдых растворов (табл. 1, рис. 7б), которая включает, в качестве конечных компонентов, соболевскит (идеально PdBi), котульскит (PdTe) и садберит (PdSb). Как можно видеть на диаграмме (рис. 7а), сопоставляющей суммарные содержания металлов с полуметаллами и Bi, как металлоидом, составы фаз этой серии обнаруживают заметную степень нестехиометричности, отвечая обобщённой формуле $ME(Bi,Te,Sb)_{1+x}$. Таким образом, данная серия, по всей вероятности, простирается по направлению к дивисмутотеллуриду палладия типа меренскиита $(Pd,Pt)(Te,Bi)_2$. Проявления родственных фаз типа $ME_{1,0}(Te,Bi,Sb)_{1+x}$ известны в других рудопроявлениях ЭПГ: комплексе Вэллгрин, Канада [7], “Pd₇(Te,Bi)₈” в массиве Контиярви, Финляндия [8], “Pd₃(Te₂Sb₂)” в комплексе Дональдсон Вест и “(Pd,Ni)_{0,44}(Te,Sb)_{0,56}” в руднике Томсон, Канада [9, 10]. В работе [7] предлагается, что гантелевидные пары (Te₂)²⁻, вероятно, формируются в структуре за счёт ионов Te²⁺ для осуществления принципа сохранения баланса зарядов в серии котульскит [Pd²⁺Te²⁻] – меренскиит [Pd²⁺(Te₂)²⁻] и достижения электронейтральности. Кроме того, некоторые из анализированных нами фаз висмутотеллуридов соответствуют **меренскииту** и **майченериту**, PdTeBi (рис. 7б).

Палладиевые антимониды, **мертвиит-II** (Pd₈Sb₃) и/или **стибиопалладинит** (Pd₅Sb₂), диагностика которых требует рентгеновских данных, а также **налдреттит** Pd₂Sb (довольно редкий вид МЭПГ: [11]) установлены в ассоциации с другими МЭПГ (рис. 3 в д). Микрозёрна **полярита** (Pd₂PbBi), **урванцевита** [Pd(Bi,Pb)₂], **фрудита** (PdBi₂) и **сперрилита** (PtAs₂) ассоциируют с висмутотеллуридами и антимонидами палладия (табл. 1).

Дисульфиды и диарсениды Ru-Os, являющиеся членами серий лаурит-эрлихманит (RuS₂–OsS₂) и андуит-омейит (RuAs₂–OsAs₂), формируют индивидуальные включения и полиминеральные сростания (рис. 2а, б, г). **Сульфоарсениды ЭПГ** относительно

обычны в зонах оруденения (рис. 2г, е). Составы их поликомпонентны, отличаясь большим разнообразием и соответствуя **ирарситу**, **холлингвортиту** и **платарситу** (табл. 1). Известно, что платарсит имеет идеальную формулу вида PtAsS, и, фактически, может представлять собой смешанновалентное соединение типа: $(Pt^{4+}_{0,5}Pt^{2+}_{0,5})(AsS)^{3-}$ [12–14]. Авторами выявлены две разновидности платарсита, обогащённые Os и Ru: $(Pt_{0,30}Ir_{0,25}Os_{0,22}Ru_{0,10}Ni_{0,09}Rh_{0,07}Fe_{0,03})_{\Sigma 1,06}As_{0,96}S_{1,04}$ and $(Pt_{0,34}Ru_{0,31}Ir_{0,19}Ni_{0,10}Fe_{0,04})_{\Sigma 0,98}As_{0,99}S_{1,04}$ (табл. 1). Таким образом, ЭПГ так называемой иридиевой подгруппы (IPGE: Os, Ir, Ru), обладающие более высокими значениями точки плавления, заполняют значительную часть позиции Pt (ЭПГ) в структуре. Существенная примесь Ni, вероятно, входит в форме герсдорфитового компонента, что можно видеть на примере сложных зональных зёрен сульфоарсенидов ЭПГ-Co-Ni [15].

Незванный минерал **Pd_{2+x}Cu_{1-x}(Sb,Sn)**. Как известно, станииды Pd-Pt-Cu, родственные кабрииту, таймыриту и татьянаиту, образуют обширные серии твёрдых растворов, соответствуя обобщённой формуле типа $(Pd,Pt)_{2+x}Cu_{1-x}(Sn,Sb) - (Pt,Pd)_{2+x}Cu_{1-x}(Sn,Sb)$, где $0 < X < 0,5$ [16]. Эти МЭПГ представляют собой весьма редкие виды [13]. Как правило, в их составах присутствует лишь малая примесь Sb [например, 17–19]. Тем не менее, описано несколько проявлений Sb-содержащих станиидов этого типа в комплексах Норильского рудного района и микрогабброидах массива Джалтул, Красноярский край, а также расслоенного комплекса Бушвельд (ЮАР) [20–24, 16]. На рис. 6 приведено сопоставление составов фаз с преобладанием Sb над Sn, которые обнаружены нами в комплексе Огнит (табл. 1), с составами из литературных источников. Как можно видеть, в этой серии составов (рис. 6) выявляется обратная линейная корреляция с коэффициентом корреляции $R = -0,97$, что свидетельствует о замещении сурьмой олова в структуре. Таким образом, налицо потенциально новый вид МЭПГ: незванный, Sb-доминантный аналог таймырита или кабриита.

Незванный **Pd₂Ge** [25] образует мельчайшие зёрна (до 4 мкм: рис. 3б-е, табл. 1), тесно ассоциирующие с фазами станноантимонида Pd-Cu, который описан выше, и антимонидами палладия. Средний состав германида и его вариации: Pd 75,4 (72,9–76,9), Ge 24,2 (23,1–25,8), сумма 99,6 мас.% (96,1–101,3), что соответствует формуле Pd_{2,04}Ge_{0,96}, рассчитанной на основе суммы 3 а.ф.е. Следовательно, эта фаза является природным эквивалентом синтетического соединения Pd₂Ge, известного в системе Pd-Ge [26]. Данная находка этого минерала не является первой. Ранее фаза Pd₂Ge выявлялась в рудных зонах Норильского комплекса [27], комплексов Кондёр, Хабаровский край [28], и Бушвельд [29]. Неизвестная фаза, имеющая в составе Pd и Ge (без объявления состава), ранее документировалась в комплексе Бушвельд [30]. Имеются находки природного германида никеля (Ni₂Ge), в комплексе г. Озёрной траппового типа [31].

Таблица 1

Представительные составы минералов элементов группы платины из массива Огнит,
Иркутская область, Восточный Саян

Ана- лиз	Os	Ru	Ir	Pt	Rh	Pd	Cu	Fe	Ni	Co	Sn	Ge	Te	Sb	Bi	Pb	As	S	Сумма, мас. %
1	18,6	23,7					2,4	1,9									51,5	0,6	98,7
2	46,4	4,3					1,5	1,7									46,2		100,1
3		59,0																41,0	100,0
4	46,8	20,2						1,2	0,7								0,6	30,4	99,9
5			57,9	3,2	0,9				1,7								25,2	11,3	100,2
6	3,6		18,8	6,0	18,4			2,8	3,7	1,0							29,0	14,2	97,5
7	6,9		20,4	8,8	13,0	1,4		2,0	2,9	0,7							30,0	11,2	97,3
8	15,2	3,7	17,1	21,3	2,7			0,6	1,9								26,1	11,5	100,1
9		12,1	13,7	25,3				0,8	2,2								28,6	12,8	95,5
10				54,7	0,6									2,6			43,3		101,2
11						70,1								32,6					102,7
12						67,0			1,0					32,4					100,4
13						65,3	1,5	1,1	0,7		1,3			28,8					98,7
14						60,3	1,6		1,6					36,4				0,9	100,8
15						33,8									36,0	30,2			100,0
16						21,3									66,3	13,6			101,2
17						21,3									79,9				101,2
18						57,3	10,5		1,3		15,5			16,2					100,8
19						57,3	9,3		1,1		14,2			17,8					99,7
20						37,2							14,9	4,7	42,2				99,0
21						40,6							8,4	9,6	41,8				100,4
22						30,0	2,7	0,9	1,5				2,3	5,2	56,8				99,4
23						25,1		0,8					33,4		40,6				99,9
24						75,4						24,2							99,6
25				38,5			53,3	4,8	3,4										100,0

Примечание: аналитические данные получены на основе изучения представительных образцов из буровых скважин (ООО "Геокомп"): с-103 (интервалы 32,0 м, 370, 25 м, 510,0 м); с-105 (147,0, 149,1 м); с-110 (113,3 м).

Продолжение таблицы 1

Атомные соотношения

Ана- лиз	Os	Ru	Ir	Pt	Rh	Pd	Cu	Fe	Ni	Co	Sn	Ge	Te	Sb	Bi	Pb	As	S	Σ (а.ф.е.)
1	0,26	0,63					0,10	0,09									1,86	0,05	3
2	0,77	0,13					0,07	0,10									1,93		3
3		0,94																2,06	3
4	0,51	0,42						0,04	0,03								0,02	1,98	3
5			0,87	0,05	0,03				0,08								0,97	1,01	3
6	0,04		0,23	0,07	0,42			0,12	0,15	0,04							0,90	1,03	3
7	0,09		0,27	0,12	0,32	0,03		0,09	0,13	0,03							1,02	0,89	3
8	0,22	0,10	0,25	0,30	0,07			0,03	0,09								0,96	0,99	3
9		0,31	0,19	0,34				0,04	0,10								0,99	1,04	3
10				0,95	0,02									0,07			1,96		3
11						4,98								2,02					7
12						4,83			0,13					2,04					7
13						7,37	0,28	0,24	0,14		0,13			2,84					11
14						1,80	0,08		0,09					0,95				0,09	3
15						2,00									1,08	0,92			4

Продолжение таблицы 1

Атомные соотношения

Анализ	Os	Ru	Ir	Pt	Rh	Pd	Cu	Fe	Ni	Co	Sn	Ge	Te	Sb	Bi	Pb	As	S	Σ (а.ф.е.)
16						1,03									1,63	0,34			3
17						1,03									1,97				3
18						2,18	0,67		0,09		0,53			0,54					4
19						2,22	0,60		0,08		0,49			0,60					4
20						0,99							0,33	0,11	0,57				2
21						1,05							0,18	0,22	0,55				2
22						0,81	0,12	0,05	0,07				0,05	0,12	0,78				2
23						1,00		0,06					1,11		0,83				3
24						2,04						0,96							3
25				1,00			4,26	0,44	0,29										6

Примечания: Результаты микрозондовых анализов получены методом СЭМ/ЭДС; пропуски в табл. 1 означают, что элемент не установлен или не анализировался. Атомные соотношения выражены в значениях атомов на формульную единицу (а.ф.е.). Анализ № 1 – андуит, № 2 – омейит, № 3 – лаурит, № 4 – эрлихманит, № 5 – ирарсит, № 6 и 7 – холлингвортит-ирарсит, № 8 – платарсит, обогащённый Os (осарситовым компонентом), № 9 – платарсит, обогащённый Ru (руарситовым компонентом), № 10 – сперилит, № 11 и 12 – стибипалладинит (или мертиит-II), № 13 – мертиит-II или стибипалладинит, № 14 – надреттит, № 15 – полярит, № 16 – урванцевит, № 17 – фрудит, № 18 и 19 – Sb-содержащий аналог кабриита или таймырита, № 20–22 – минералы серии соболевскит-котульскит-(садберит), № 23 – майченерит, № 24 – неназванный Pd₂Ge (средний из 6 анализов), № 25 – неназванный PtCu₅.

Тройное соединение германия, фаза неназванного германосульфида (Ni,Cu)₅GeS, обнаружено в другом комплексе траппового типа: Джалтул, Красноярский край [24]. Все эти проявления приводят к мысли, что минералогия Ge в мафит-ультрамафитах изучена недостаточно детально, определяя явную возможность установления в них новых минеральных видов германия.

Узкая кайма неназванного сплава **PtCu₅** окружает каплевидное включение орселита в пентландите (рис. 2в). Его состав заметно стехиометричен, соответствуя формуле Pt_{1,00}(Cu_{4,26}Fe_{0,44}Ni_{0,29})Σ_{4,99}, основанной на сумме 6 а.ф.е. (табл. 1). Представляется, что эта находка является эквивалентом синтетической фазы PtCu₅ (Cu_{83,34}Pt_{16,66}) [32] и природного сплава PtCu₅, обнаруженного в расслоенном массиве Луккулайсваара (сев. Карелия), где его формирование связывается с действием восстановленной флюидной фазы [33]. Таким образом, фаза PtCu₅ также рассматривается в качестве потенциально нового вида МЭПГ, в дополнение к уже открытым видам системы Pt-Cu: хонгшиитом (PtCu) и недавно изученным китагохаитом (kitagohait Pt₇Cu [34]). Кроме того, потенциально новые МЭПГ этой системы включают фазы Pt₃Cu из Камчатки и PtCu₃ из Восточного Саяна [35, 36].

Обсуждение результатов

Первая ассоциация МЭПГ. Наблюдаемые структурные взаимоотношения и составы указывают на развитие в рудных зонах массива Огнит двух контрастных ассоциаций МЭПГ, каждая из которых имеет свою специфику, отражённую, в том числе, в видовом разнообразии ассоциирующих минералов. Первая ассоциация представлена дисульфидами Ru-Os (серия лаурит-эрлихманит), диарсенидами Ru-Os (серия андуит-омейит) и сульфосарсенидами ЭПГ, обогащёнными Ir-

Ru-Os (табл. 1). Фазы этих сульфосарсенидов представляют собой сложные твёрдые растворы платарсита, осарсита и руарсита. Хотя крайние компоненты этих серий, осарсит (OsAsS) и руарсит (RuAsS), имеют значительные структурные различия с сульфосарсенидами Pt, Ir и Rh (платарситом, ирарситом и холлингвортитом), в природных сульфосарсенидах ЭПГ всё же существует значительная изоморфная смесимость этих компонентов.

Как отмечалось, МЭПГ первой ассоциации в значительной степени содержат в составах элементы иридиевой подгруппы (IPGE): Os, Ir и Ru, имеющие наиболее высокие значения точки плавления среди ЭПГ. Для этой ассоциации отчётливо прослеживается тесная связь с первичными сульфидными минералами: пентландитом, халькопиритом и троилитом (рис. 2а, б, г). Наблюдаемые структуры первичных сульфидов отражают процесс отделения несмесимого сульфидного расплава в ходе магматической эволюции комплекса Огнит. Это заключение согласуется с представлениями [1], постулирующими формирование зон сульфидной минерализации комплексов Восточно-Сибирской провинции процессом отделения и сегрегации сульфидного расплава в ходе кристаллизации материнской магмы пикритового состава.

Довольно широкое развитие троилита (Fe²⁺S) в зонах минерализации ЭПГ (рис. 2 а, б) указывает на умеренно восстановительную среду минералообразования, возникшую в магматической системе комплекса во время отделения капель несмесимого сульфидного расплава. Присутствие значительного количества видов арсенидных минералов, в особенности каплевидных включений орселита в пентландите (рис. 2в), согласуется со сравнительно высокой степенью обогащения сульфидного расплава мышьяком. Повышенная

активность As в среде минералообразования способствовала кристаллизации индивидуальных субгидральных зёрен орселита (рис. 2д) и маухерита (рис. 5а). Впоследствии первичные сульфиды подвергались широкому воздействию автометасоматического водосодержащего флюида, что привело к их ремобилизации, как можно видеть на примере прожилковидных выделений пентландита (рис. 4а).

Зёрнам первой ассоциации МЭПГ характерны элементы субгидральной морфологии, согласующиеся с тем, что они кристаллизовались как первичные фазы: например, лаурит в ассоциации с эрлихманитом (рис. 2г). Термальная стабильность RuS_2 довольно высока (1275°C), что согласуется с широко принятыми представлениями о кристаллизации лаурита в магматическую стадию [37, и др.]. Вместе с тем, возможно формирование лаурита-эрлихманита и в гидротермальных условиях, в средах с высоким содержанием летучих компонентов [14]. Как известно, чистый OsS_2 кристаллизуется при более высоком уровне fS_2 , чем RuS_2 . Следовательно, наблюдаемое сосуществование лаурита и эрлихманита (рис. 2г) предполагает резкие флуктуации уровня fS_2 в среде минералообразования.

Следует отметить развитие кайм некоторых МЭПГ, например, холлингвортита вокруг ядра ирарсита (рис. 2е), что является типичным для зональных сульфоселенидов ЭПГ-Ni-Co [38]. Кайма фазы PtCu_5 , окружающая каплевидное включение орселита в пентландите (рис. 2в), могла быть сформирована в процессе фракционной кристаллизации (от центра к краю) капли ранее единого расплава. Платина и Cu, как компоненты «несовместимые» по отношению к орселиту, должно быть накапливались в остающемся расплаве в ходе кристаллизации, достигнув максимума в заключительную стадию, когда сплав PtCu_5 сформировался в условиях низких уровней fS_2 и fO_2 (фугитивности кислорода) в системе. Интересно также отметить узкую кайму пентландита, развитую по периферии зерна лаурита (рис. 2г), что согласуется с достаточно ранней кристаллизацией последнего.

Вторая ассоциация МЭПГ и аваруит. Вторая выделяемая ассоциация МЭПГ более разнообразна в видовом отношении. Она включает палладиевые висмутотеллуриды и антимониды, такие как фазы типа $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te}, \text{Sb})_{1+x}\text{-Pd}(\text{Te}, \text{Bi}, \text{Sb})_{1+x}$ меренскиит, майченерит (рис. 7б), мертиит-II и/или стибнопалладинит, надреттит, полярит, урванцевит, фрудит, неназванные МЭПГ состава $\text{Pd}_{2+x}\text{Cu}_{1-x}(\text{Sb}, \text{Sn})$ и Pd_2Ge . Важные особенности этой ассоциации заключаются в следующем: (1) Палладий является основным минералообразующим элементом данных МЭПГ, содержащих Bi, Te, Sn, Sb, Pb и Ge (табл. 1). (2) Зёрна этих МЭПГ типично ассоциируют с минералами автометасоматического генезиса в участках и зонах вторичного изменения. Они формируют кластероподобные микроагрегаты, локализованные в минералах группы серпентина, ассоциируя с карбонатами, клинохлором и т.д. (рис. 3а, в). Зёрна МЭПГ этой ассоциации сопровождают и локализуются у границ зёрен ремобилизованных, нередко прожилко-

видных зёрен сульфидов (таких как вышеупомянутый прожилок пентландита в серпентине: рис. 4а). (3) В таких микрокластерах МЭПГ сопровождаются Ag-содержащими минералами: в основном самородным серебром (рис. 8) и гесситом, а также алтанитом и галенитом. Эти наблюдения согласуются с достаточно поздним образованием МЭПГ данной ассоциации, вероятно из $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -содержащих флюидов при относительно низких температурах. Надо полагать, что в локальном масштабе автометасоматические флюиды содержали в качестве летучих компонентов смесь CO_2 и CH_4 . Пластинчатые зёрна графита (рис. 5б) осаждались в соответствии с возможной реакцией $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$, которая рассматривается наиболее вероятной для графита, формирующегося из флюидов в самых разных системах [39, и др.].

Таким образом, условия крайне низких значений fO_2 и fS_2 превалировали в системе в процессе автометасоматического изменения, когда ассоциирующие аваруит и самородная медь формировались в результате реакции флюидной фазы с зёрнами первичных сульфидных минералов. Экспериментальные данные подтверждают эти представления о формировании второй ассоциации МЭПГ при сравнительно низких температурах, в основном в ходе процесса серпентинизации ультрамафитов. Большинство фаз типа $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te}, \text{Sb})_{1+x}$ обладают Bi-доминантными составами (рис. 7б). Температуры плавления висмутидов палладия довольно низки. К примеру, синтетический фрудит PdBi_2 плавится при 480°C ; точка плавления PdBi равна 610°C [40]. Последнее значение существенно ниже 746°C , что соответствует точке плавления чистого PdTe [41]. Садберит (PdSb), синтетический эквивалент которого плавится при несколько повышенной температуре ($\sim 800^\circ\text{C}$), является весьма подчинённым компонентом в серии составов массива Огнит (рис. 7б). Таким образом, члены этой серии, вероятно, последовательно обогащались Bi (замещающим Te) с прогрессирующей кристаллизацией, и первоначально формировались фазы, обогащённые Te. Температура плавления меренскиита также понижается с изоморфным вхождением в структуру Bi вместо Te: от 740°C (для чистого дителлурида PdTe_2) до $500\text{--}525^\circ\text{C}$ (для состава $\text{Pd}_{1.05}\text{Te}_{1.34}\text{Bi}_{0.61}$). Синтетический майченерит не стабилен при температуре выше 501°C [42], что согласуется с формированием установленного майченерита (табл. 1, анализ 23) на поздней стадии автометасоматического процесса. Температуры кристаллизации упорядоченных интерметаллических соединений Cu-Pd-Sn также весьма низки, что установлено экспериментами [43]: 320°C для фазы $\text{Pd}_9\text{Cu}_3\text{Sn}_4$ (аналог таймырита) и 198°C для Pd_2CuSn (аналог кабриита). Эти данные согласуются с развитием поздних микропрожилков Sb-содержащих станидов в массиве Огнит (рис. 3в). Появление столь необычного соединения состава Pd_2Ge в сростании с интерметаллическими фазами палладия, обогащёнными Sn и Sb (рис. 3в, г), свидетельствует об определённом сходстве в геохимическом поведении Sn и Ge во флюидной среде при низких температурах. Интересно

отметить, что ранее тесная связь между Ge и Sn была зафиксирована в ремобилизованных жильных рудах меди [44]. Хотя точка плавления Pd_2Ge довольно высока (1295°C: [26]), значительная задержка во времени кристаллизации этой фазы с формированием при низких температурах вполне вероятна, как отражение обогащения среды летучими компонентами в процессе автометасоматического изменения ультрамафитов.

Как известно, аварит формируется на ранних стадиях серпентинизации ультрамафитов, обычно в абиссальных перидотитах. Фазовые взаимоотношения в системе Fe-Ni-O-S показывают, что проявления аварита и родственных ему самородных металлов и сплавов отражают крайне низкие уровни fO_2 : на порядки ниже пирит-пирротин-магнетитового буфера при 300°C, вместе с весьма низкими значениями fS_2 (также на порядки ниже этого буфера [45, 46]). В комплексе Огнит, каймы и зёрна аварита формировались в результате метасоматического замещения первичного пентландита, реликты которого нередко сохраняются, например, в «глобулярном зерне» (рис. 4д), в котором реликтовый аварит сосуществует с вторичным магнетитом. По всей вероятности, форма этого зерна может отражать первичную характеристику: морфологию глобулы несмесимого сульфидного расплава. Известно, что серпентинизация ультрамафитов приводит к установлению высоковосстановительного режима, что обусловлено высвобождением H_2 при окислении (с участием H_2O) дивалентного железа в первичных силикатах до трёхвалентного состояния во вторичных минералах. Соответствуя наблюдаемым в массиве Огнит текстурным особенностям (рис. 4б в, д), вероятная реакция трансформации пентландита в аварит имеет вид: $(Ni_{4.5}Fe_{4.5})S_8 + 4H_2 + 4H_2O \rightarrow 1,5 Ni_3Fe + Fe_3O_4 + 8H_2S$, предполагая среду минералообразования с весьма низкими уровнями fO_2 и fS_2 [46]. Близкая ассоциация аварита с самородной медью (рис. 4б, е), с фактом установленного присутствия ламелей халькопирита (рис. 4в), согласуются с комплементарной реакцией типа: $3CuFeS_2 + 5H_2 + H_2O \rightarrow 3Cu + Fe_3O_4 + 6H_2S$, допускающей формирование выделений самородной меди путём десульфуризации халькопирита, как основного медьсодержащего сульфидного минерала в зонах Ni-Cu-ЭПГ оруденения массива Огнит.

Благодарности

Выражаем признательность Н. С. Карманову и сотрудникам аналитического подразделения Института Геологии и Минералогии, СО РАН, г. Новосибирск, а также проф. А. Д. Савко, главному редактору, редакции и рецензентам журнала «Вестник Воронежского государственного университета; серия геол.» за рассмотрение рукописи статьи. А. Ю. Барков благодарит Д. В. Афанасьева, ректора ЧГУ, за поддержку проектов НИР в сфере «Науки о Земле».

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-05-00884).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мехоношин, А. С. Сульфидное платиноидно-медно-никелевое оруденение массивов Гутаро-Удинской металлогенической зоны (юг Сибири) / А. С. Мехоношин, Т. Б. Колотилина // «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения»: М-лы третьей междуна. конф., г. Екатеринбург. – 2009. – Т. 2. – С. 49–54.
2. Мехоношин, А. С. Платинометалльная минерализация дунит-верлитовых массивов Гутаро-Удинского междуречья (Восточный Саян) / А. С. Мехоношин [и др.] // Геология рудных месторождений, 2013. – Т. 55(3). – С. 189–202.
3. TOLSTYKH, N. Cu-Ni-PGE deposits of east Siberia hosted by Neoproterozoic mafic-ultramafic complexes. / N. D. Tolstykh [et al.] // Convention 11th International Conference on Gondwana to Asia 20–21 September, Beijing, China IAGR Conference. – 2014. – No. 20. – P. 138–140.
4. GLADKUCHUB, D. Mafic intrusions in southwestern Siberia and implications for a Neoproterozoic connection with Laurentia / D. P. Gladkochub [et al.] // Precambrian Research. – 2006. – V. 147. – P. 260–278.
5. ERNST, R. EA proposed 725 Ma Dovyren–Kingash LIP of southern Siberia, and possible reconstruction link with 725–715 Ma Franklin LIP of North Laurentia / R. E. Ernst, M. A. Hamilton, U. Soderlung // Geological Association of Canada (GAC). Mineralogical Association of Canada (MAC), Joint Annual Meeting Geosciences at Edge, May 27–29, St. Johns, Newfoundland and Labrador, Canada. – 2012. – V. 35. – P. 27–29.
6. BARKOV, A. Primary platinum-bearing copper from the Lesnaya Varaka ultramafic alkaline complex, Kola Peninsula, northwestern Russia / A. Y. Barkov [et al.] // Mineralogy and Petrology. – 1998. – V. 62. – P. 61–72.
7. BARKOV, A. Platinum-group minerals from the Wellgreen Ni-Cu-PGE deposit, Yukon, Canada / A. Y. Barkov [et al.] // Canadian Mineralogist, 2002. – V. 40. – P. 651–669.
8. VUORELAINE, J. M. M. T. and other platinum-group minerals from the Kontijärvi layered mafic intrusion, northern Finland / Y. Vuorelainen [et al.] // Economic Geology, 1982. – V. 77 – P. 1511–1518.
9. DILLON-LEITCH, H. Distribution of platinum-group elements in the Donaldson West deposit, Cape Smith Belt, Quebec / H. C. H. Dillon-Leitch, D. H. Watkinson, C. J. A. Coats // Economic Geology, 1986 – V. 81. – P. 1147–1158.
10. CHEN, Y. Platinum-group minerals and gold in arsenic-rich ore at the Thompson mine, Thompson Nickel Belt, Manitoba, Canada / Y. Chen, M. E. Fleet, Y. Pan // Mineralogy and Petrology, 1993. – V. 49. – P. 127–146.
11. CABRI, L. J. Naldrettite, Pd_2Sb , a new intermetallic mineral from the Mesamax Northwest deposit, Ungava region, Quebec, Canada / L. J. Cabri [et al.] // Mineralogical Magazine, 2005. – V. 69 – P. 89–97.
12. CABRI, L. J. Platinum-group minerals from Onverwacht. II. Platarsite, a new sulfarsenide of platinum / L. J. Cabri, J. H. G. Laflamme, J. M. Stewart // Canadian Mineralogist, 1977. – V. 15. – P. 385–388.
13. CABRI, L. J. The Geology, Geochemistry, Mineralogy, Mineral Beneficiation of the Platinum-Group Elements / L. J. Cabri, Ed. // Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. – 2002. – spec. V. 54. – 852 P.
14. BARKOV, A. An unusual association of hydrothermal platinum-group minerals from the Imandra layered complex, Kola Peninsula, northwestern Russia. / A. Y. Barkov, M. E. Fleet // Canadian Mineralogist, 2004. – V. 42. – P. 455–467.
15. BARKOV, A. Zoned sulfides and sulfarsenides of the platinum-group elements from the Penikat layered complex, Finland / A. Y. Barkov [et al.] // Canadian Mineralogist, 2004. – V. 42 – P. 515–537.
16. BARKOV, A. The taimyrite-tatyanite series and zoning in intermetallic compounds of Pt, Pd, Cu, and Sn from Noril'sk, Siberia, Russia. / A. Y. Barkov [et al.] // Canadian Mineralogist, 2000. – V. 38. – P. 599–609.

17. COOK, N. Sobolevskite, taimyrite, and Pt_2CuFe (tulameenite?) in complex massive talnakhite ore, Noril'sk orefield, Russia / N. J. Cook [et al.] // Canadian Mineralogist, 2002. – V. 40. – P. 329–340.
18. WILSON, G. Coarse-grained cabriite from Noril'sk, Russia / G. C. Wilson, J. C. Rucklidge, C. Cermignani // Canadian Mineralogist, 2002. – V. 40. – P. 473–479.
19. SHCHEKA, G. Macrocrystals of Pt–Fe alloy from the Kondyor PGE placer deposit, Khabarovskiy kray, Russia: trace-element content, mineral inclusions and reaction assemblages / G. G. Shcheka // Canadian Mineralogist, 2004. – V. 42. – P. 601–617.
20. Разин, Л. В. Ромбический станид палладия, меди и платины из медно-никелевых сульфидных руд месторождений норильского типа. / Л. В. Разин, Л. С. Дубакина, В. Т. Дубинчук // Записки Всесоюзного Минералогического Общества, 1976. – Т. 105(2). – С. 206–213.
21. Бегизов, В. Д. Новые данные о таймырите (Pd, Cu, Pt_3Sn) из медно-никелевых руд Талнахского месторождения / В. Д. Бегизов, Е. Н. Завьялов, Е. Г. Павлов // Записки Всесоюзного Минералогического Общества, 1982. – Т. 111(1). – С. 78–83.
22. EVSTIGNEEVA, T. Cabriite Pd_2SnCu , a new species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds / T. L. Evstigneeva, A. D. Genkin // Canadian Mineralogist, 1983. – V. 21. – P. 481–487.
23. RUDASHEVSKY, N. Solution of PGE mineralization in hortonolitic dunites of the Mooihoek and Onverwacht pipes, Bushveld complex / N. S. Rudashevsky, S. N. Avdontsev, M. B. Dneprovskaya // Mineralogy and Petrology, 1992. – V. 47(1). – P. 37–54.
24. Рябов, В. В. Уникальная полиминеральная ассоциация кобальт-никелевых и благороднометаллических фаз в габбродолеритах траппового массива Джалтул (Сибирская платформа) / В. В. Рябов, А. А. Лапковский // Доклады Академии Наук, 2010. – Т. 434(4). – С. 522–526.
25. Шведов, Г. И. Новая находка германида палладия (Pd_2Ge) / Г. И. Шведов, А. И. Стехин, А. В. Тарасов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013): материалы минералогического семинара с международным участием, 19–22 мая 2013 г., г. Сыктывкар. – Сыктывкар, 2013. – С. 157–159.
26. OKAMOTO, H. The Ge–Pd system (germanium–palladium) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria, 1992. – V. 13(4). – P. 410–413.
27. KOMAROVA, M. The PGE mineralization of disseminated sulphide ores of the Noril'sk-Taimyr region / M. Z. Komarova [et al.] // In: L. J. Cabri (Ed.). The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. – 2002. – spec. V. 54. – P. 547–567.
28. NEKRASOV, I. Compositional variations in platinum-group minerals and gold, Konder alkaline-ultrabasic massif, Aldan shield, Russia / I. Ya. Nekrasov [et al.] // Canadian Mineralogist, 2005. – V. 43. – P. 637–654.
29. HOLWELL, D. Platinum group mineral assemblages in the Platreef at the Sandsloot Mine, northern Bushveld complex, South Africa / D. A. Holwell, I. McDonald, P. E. B. Armitage // Mineralogical Magazine, 2006. – V. 70. – P. 83–101.
30. MCLAREN, C. The platinum-group chemistry and mineralogy of the UG-2 chromitite layer of the Bushveld Complex / C. H. McLaren, J.P.R. de Villiers // Economic Geology, 1982. – V. 77. – P. 1348–1366.
31. RYABOV, V. VGe and Ge-bearing mineral phases in gabbrodolerites of Mt. Ozeraya trap intrusion (Siberian platform) / V. V. Ryabov, L. V. Agafonov // Goldschmidt 2013, 25–30 August 2013, Florence, Italy. – 2013. – V. 77(5). – P. 2106.
32. HE, H. C. The phase transformations and structure of $Cu_{83.34}Pt_{16.66}$ alloy / H. C. He, Y. N. Li // Journal of Materials Science, 1988. – V. 23(5). – P. 1558–1562.
33. BARKOV, A. Fluid migration and its role in the formation of platinum-group minerals: evidence from the Imandrovsky and Lukkulaivara layered intrusions, Russia / A. Y. Barkov, Y. E. Savchenko, A. A. Zhangurov // Mineralogy and Petrology, 1995. – V. 54. – P. 249–260.
34. CABRAL, A. Kitagohaite, Pt_2Cu , a new mineral from the Lubero region, North Kivu, Democratic Republic of the Congo / A. R. Cabral [et al.] // Mineralogical Magazine, 2014. – V. 78. – P. 739–745.
35. TOLSTYKH, N. The association of platinum-group minerals in placers of the Pustaya river, Kamchatka, Russia / N. D. Tolstykh [et al.] // Canadian Mineralogist, 2000. – V. 38. – P. 1251–1264.
36. Орсов, Д. А. Минерал состава $PtCu_3$ из хромитов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (В. Саян) / Д. А. Орсов, Н. Д. Толстых, Е. В. Кислов // Записки Всероссийского Минералогического Общества, 2001. – Т. 130(4). – С. 61–71.
37. BRENNAN, J. High-temperature stability of laurite and Ru–Os–Ir alloy and their role in PGE fractionation in mafic magmas / J. M. Brennan, D. Andrews // Canadian Mineralogist, 2001. – V. 39. – P. 341–360.
38. BARKOV, A. Zoning and substitutions in Co–Ni–(Fe)–PGE sulfarsenides from the Mount General'skaya layered intrusion, Arctic Russia / A. Y. Barkov [et al.] // Canadian Mineralogist, 1999. – V. 37. – P. 127–142.
39. RAY, J. S. CARBON ISOTOPIC VARIATIONS IN FLUID-DEPOSITED GRAPHITE: EVIDENCE FOR MULTICOMPONENT RAYLEIGH ISOTOPIC FRACTIONATION / J. S. RAY. // INTERNATIONAL GEOLOGY REVIEW, 2009. – V. 51(1). – P. 45–57.
40. EVSTIGNEEVA, T. Peculiarities of phase formation in the system Pd–Bi–Te. / T. L. Evstigneeva [et al.] // 21st General Meeting of the International Mineralogical Association, Sandton Convention centre in the Gauteng province of South Africa, 09/2014. – 2014. – V. 702. – P. 103.
41. KIM, W. S. Phase relations in the system Pd–Sb–Te / Won Sa Kim, G. Y. Chao // Canadian Mineralogist, 1991. – V. 29. – P. 401–409.
42. HOFFMAN, P. Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd–Bi–Te system / E. Hoffman, W. H. Maclean // Economic Geology, 1976. – V. 71. – P. 1461–1468.
43. Евстигнеева, Т. Л. Олово в магматическом и постмагматическом процессах; под ред. И. Я. Некрасов / Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов. – М.: Наука. – 1984. – С. 143–170.
44. REISER, F. K. Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium-bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal / F. K. M. Reiser [et al.] // International Geology Review, 2011. – V. 53(10). – P. 1212–1238.
45. FROST, B. R. On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinite / B. R. Frost // Journal of Petrology, 1985. – V. 26. – P. 31–63.
46. KLEIN, F. Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions. / F. Klein, W. Bach. // Journal of Petrology. – 2009. – V. 50(1). – P. 37–59.

Красноярский Филиал ООО "Норильскгеология"

Шведов Г. И., геолог I категории

E-MAIL: G.SHVEDOV@MAIL.RU; 79082015079

Барков А. Ю., д. г.-м. н., заведующий научной лабораторией «Промышленная и рудная минералогия» Череповецкого государственного университета

E-MAIL: BARKOV@CHSU.RU; +7 911 543 9575

Олешкевич О. И., главный геолог ООО "УК "Интергео".

E-MAIL: OLESHKEVICH@MMCINTERGEO.RU; +7 4952872951

"ООО NORIL'SK GEOLOGIYA"

SHVEDOV G. I., GEOLOGIST

E-MAIL: G.SHVEDOV@MAIL.RU; 79082015079

BARKOV A.Y., DR.SC., HEAD OF SCIENTIFIC LABORATORY OF INDUSTRIAL ORE MINERALOGY, CHEREPOVETS STATE UNIVERSITY

E-MAIL: BARKOV@CHSU.RU; ORE-MINERALS@MAIL.RU

TEL.: +7 911 543 9575

OLESHKEVICH O.I., CHIEF GEOLOGIST, «ООО UK INTERGEO»,

E-MAIL: OLESHKEVICH@MMCINTERGEO.RU; TEL.: +74952872951