



УДК 553.491.086:544.02(235.223-11)

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ – ИНДИКАТОРЫ РЕМОБИЛИЗАЦИИ ЭПГ В ХРОМИТИТАХ ОФИОЛИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

О. Н. Киселева¹, С. М. Жмодик^{1,2}, Д. К. Белянин^{1,2}

На основании исследования химического состава и микроструктурных особенностей минералов платиновой группы в системе Os-Ir-Ru из хромититов показаны признаки ремобилизации ЭПГ под воздействием флюидов. Первичные высокотемпературные твердые растворы (Os-Ir-Ru), лаурит (RuS₂) и сульфоарсениды (Os-Ir-Ru) при низкой температуре становятся неустойчивыми. Самородные осмий и рутений могут формироваться при реакциях десульфуризации и деарсенизации. В относительно низкотемпературных условиях при определенном составе флюида, содержащего Os, Ir, Ru, возможно растворение первичных твердых растворов Os-Ir-Ru и формирование зональных кристаллов Os-Ir-Ru состава.

Ключевые слова: высоко- и низкотемпературные минералы ЭПГ, микроструктурные особенности минералов платиновой группы, ремобилизация ЭПГ.

MICROSTRUCTURAL FEATURES OF THE PLATINUM GROUP MINERALS AS PGE REMOBILIZATION INDICATORS IN CHROMITITES OF THE EAST SAYAN OPHIOLITES

O. N. Kiseleva¹, S. M. Zhmodik^{1,2}, D. K. Belyanin^{1,2}

Signs of the PGE remobilization under the influence of fluids are shown based on the study of chemical composition and microstructural features of platinum group minerals in the system Os-Ir-Ru from chromitites. Primary high-temperature solid solutions (Os-Ir-Ru), laurite (RuS₂) and sulphoarsenides (Os-Ir-Ru) become unstable at low temperature. Native osmium and ruthenium can be formed during such reactions as desulphuration and dearsenization. The dissolution of primary solid solutions Os-Ir-Ru and formation of zoned crystals with Os-Ir-Ru composition is possible under relatively low temperature conditions and fixed composition of fluid containing Os, Ir, Ru.

Keywords: high-and low-temperature minerals of PGE, microstructural features of platinum group minerals, remobilization of PGE.

Подиформные хромититы в офиолитах юго-восточной части Восточного Саяна содержат высоко- и низкотемпературную платинометаллную минерализацию. В последнее время в отечественной и зарубежной литературе широко обсуждаются процессы ремобилизации элементов платиновой группы (ЭПГ), в том числе и тугоплавких (Os, Ir, Ru), под воздействием флюидов [3, 8, 9, 14, 15]. В данной работе представлены данные по микроструктурным особенностям первичных, мантийных высокотемпературных минералов ЭПГ в системе Os-Ir-Ru и низкотемпературных «вторичных» минералов ЭПГ в хромититах из офиолитов Восточного Саяна (Оспино-Китойский и Харанурский «массивы»).

Первичные минералы платиновой группы в хромититах из офиолитов Восточного Саяна, имеющие мантийное происхождение, представлены высокотемпературными твердыми растворами Os-Ir-Ru в виде индивидуальных зерен и в сростании с лауритом RuS₂ (рис. 1). Согласно современной номенклатуре [10], большая часть твердых растворов Os-Ir-Ru состава отвечает осмию

(рис. 2, а). Содержание ЭПГ в твердых растворах составляет Os = 36–56 мас. %, Ir = 37–55 мас. %, Ru = 4–17 мас. %, Pt = 0–6 мас. %, Rh = 0,13–2 мас. %; установлены твердые растворы Os-Ir-Ru с экстремально высокими значениями Ru 63–72 мас. %, для них же характерны повышенные содержания Rh = 4–4,6 мас. % [4, 7].

При воздействии флюидов, богатых летучими (S, As), на первичные твердые растворы происходит преобразование этих минералов и переотложение (ремобилизация) ЭПГ. Выделяются различные типы изменений минералов платиновой группы, которые отражают физико-химические условия минералообразования (рис. 3):

1. Преобразование и ремобилизация ЭПГ в пределах одного зерна (см. рис. 3, б). Согласно данным А. А. Маракушева [5], сродство к S уменьшается в ряду Ru-Pd-Ir-Os-Pt-Ag-Au. По причине высокой степени сродства Ir и As, образуется ирарсит, в то же время Os обладает меньшим сродством как к S, так и к As, что объясняет возникновение «реликтовых» участков, сложенных самородным Os (Os > 80 мас. %). Схему замещения можно представить следующим образом: [Os-Ir-Ru] + (S₂, As) + RuAsS + [Ir-Os] → (S₂, As) → [IrAsS] + [(Os, Ru)AsS] + [Os°]. Сульфоарсе-

¹ИГМ СО РАН (Новосибирск)²НГУ (Новосибирск)

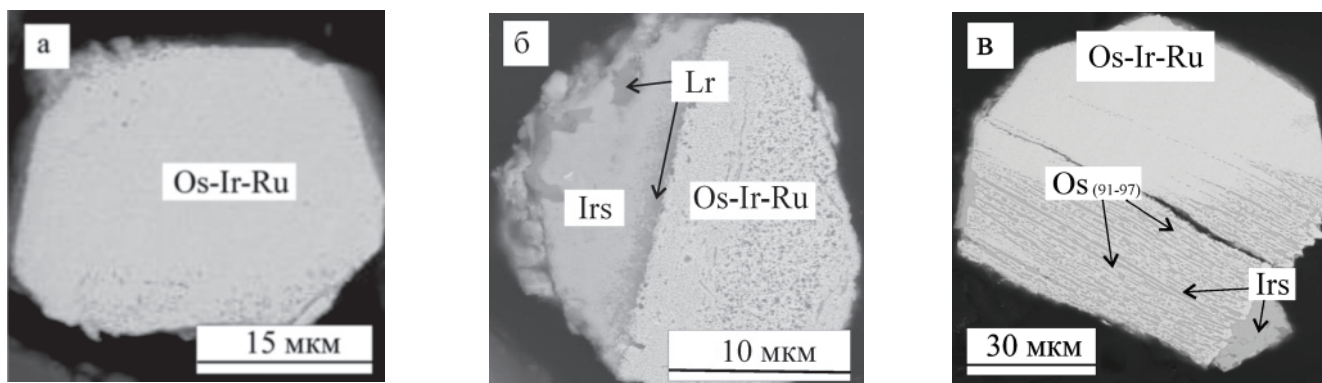


Рис. 1. Высокотемпературные твердые растворы Os-Ir-Ru: а – идиоморфное зерно твердого раствора Os-Ir-Ru, б – сростание Os-Ir-Ru с лауритом RuS_2 , лаурит замещается ирарситом $IrAs_3$, в – замещение Os-Ir-Ru ирарситом $IrAs_3$ по трещинам спайности с образованием самородного Os (91–97 мас. %)

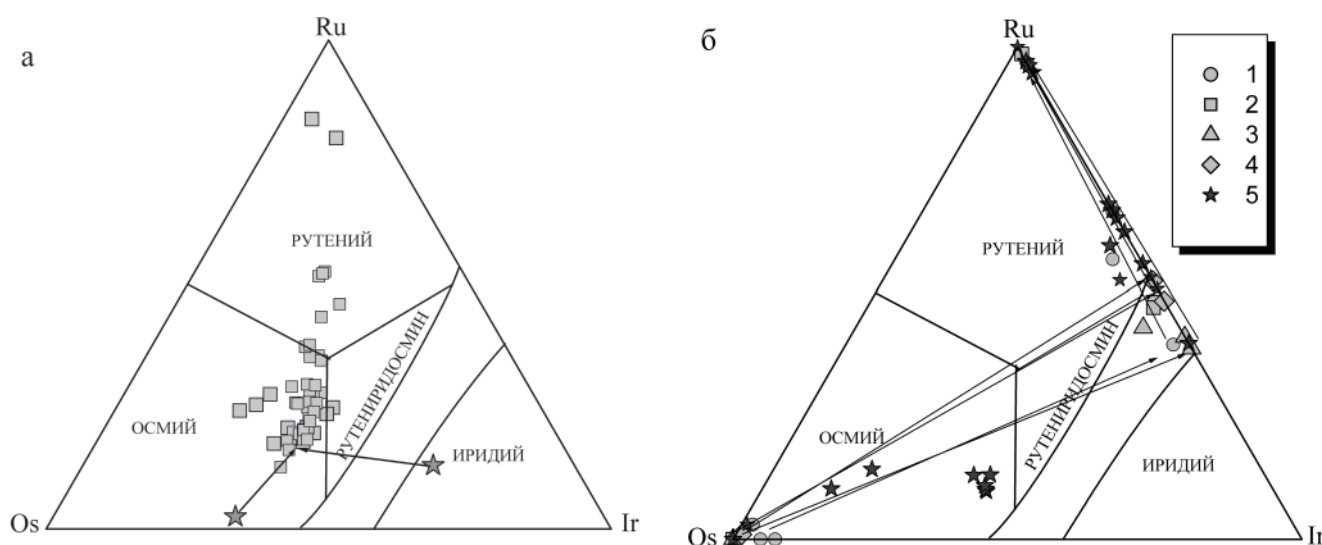


Рис. 2. Диаграммы составов минералов платиновой группы (МПГ) Os-Ir-Ru состава: а – высокотемпературные твердые растворы Os-Ir-Ru состава; б – «вторичные» низкотемпературные МПГ Os-Ir-Ru состава: 1–4 зональные зерна, линиями соединены составы в пределах одного зерна, 5 – составы отдельных либо входящих в состав полифазных агрегатов зерен (поля составов по [10])

ниды Os, Ir, Ru образуются на позднемагматической стадии [14].

2. При снижении температуры, сульфиды и сульфоарсениды ЭПГ становятся неустойчивыми, происходит десульфуризация и деарсенизация ранних сульфидов и сульфоарсенидов ЭПГ. В ходе этих процессов могут образовываться самородные микрочастицы Os^0 , Ru^0 , Ir-Ru (см. рис. 3, в) [9, 13, 14].

3. При более интенсивной флюидной проработке пород происходит активная ремобилизация и концентрирование ЭПГ с образованием низкотемпературных «вторичных» минералов платиновой группы. Предполагается, что осмий, иридий и рутений переносятся во флюидной фазе в форме сложных комплексов, которые впоследствии, распадаясь, приводят к образованию полифазных агрегатов (см. рис. 3, г–е). Часто в полифазных агрегатах в виде микровключений входят сульфиды и арсениды никеля: хизлевудит $Ni_{3-x}S_2$, орселит $Ni_{5-x}As_2$, реже маухерит $Ni_{11}As_8$. В некоторых зернах гарутита установлены микрочастицы Os^0 , что

также может свидетельствовать о переносе этих элементов во флюидной фазе. При осаждении Os в твердую фазу при низких температурах он не может входить в структуру новообразованной фазы с Ir и тем более с Ni или Fe, и как результат образуется фаза «гарутит» $Ir, Ni, Fe + Os^0$. Микровключения Os^0 , Ru^0 установлены как в сростании с аваруитом, так и в виде микровкрапленности в том же аваруите или хизлевудите [4].

4. В относительно низкотемпературных условиях и определенном составе флюида, содержащего Os, Ir, Ru, возможно формирование зональных кристаллов Os-Ir-Ru состава (см. рис. 3, ж). В одних случаях выделяются *три* зоны: I – внутренняя, представленная самородным осмием (Os 87–99 мас. %, примеси – Ir, Ru, Ni, Fe, Cu); II – состав Ir-Ru (Ir, Ru 40–60 мас. %); III – (внешняя), по составу отвечающая самородному рутению (Ru 60–99 мас. %). В части зерен устанавливаются *две* зоны: внутренняя – Ir-Ru и внешняя – Ru (рис. 3, б). Состав зональных кристаллов и зерен отображен на диаграмме составов в системе Os-

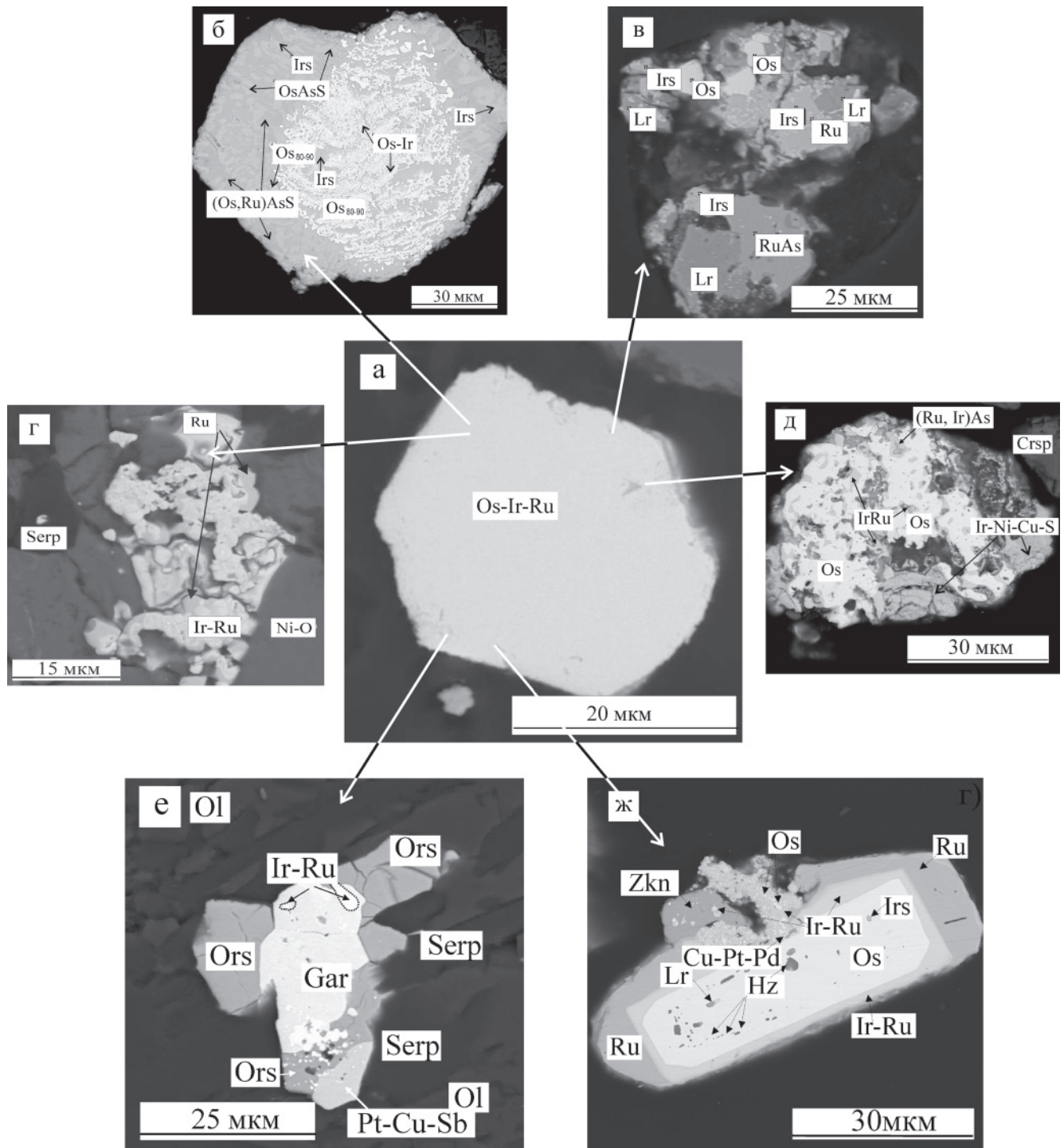


Рис. 3. Микроструктурные особенности высокотемпературных и низкотемпературных минералов платиновой группы в системе Os-Ir-Ru из хромитов офиолитового комплекса юго-восточной части Восточного Саяна: а – идиоморфное зерно высокотемпературного твердого раствора Os-Ir-Ru; б – реликтовые участки Os-Ir-Ru твердого раствора в сложных симплектитовых срастаниях сульфоарсенидов ряда OsAsS – RuAsS – IrAsS; в – полифазный агрегат лаурит – ирарсит – рутенарсенид – Os^o – Ru^o; г – «губчатый» агрегат, состоящий из фаз состава [Ir-Ru], [Ru^o]; д – полифазный агрегат с пористой микроструктурой [Os^o] – Ir-Ru – (Ru, Ir)As – Ir-Ni-Cu-S; е – полифазный агрегат гарутит – Pt-Cu-Sb – Ir-Ru – орселит – серпентин; ж – зональный кристалл Os-Ir-Ru состава с микровключениями хизлевудита по зонам роста, ирарсита, лаурита. Lr – лаурит RuS₂, Irs – ирарсит IrAsS, Os – самородный осмий, с содержанием Os > 80 мас. %, Ru – самородный рутений, с содержанием Ru > 80 мас. %, Gar – гарутит Ir, Ni, Fe, Zkn – закаринит RhNiAs, Hz – хизлевудит Ni_{3-x}S₂, Ors – орселит Ni_{5-x}As₂, Crsp – хромшпинелид, Ol – оливин, Serp – серпентин

Ir-Ru (рис. 2, б). Форма зерен весьма разнообразна: таблитчатая, изометричная, округлая, ксеноморфная, комковатая, размерами 10–50 мкм. В одном из зерен во внутренней зоне самород-

ного осмия наблюдаются мельчайшие включения лаурита, ирарсита, хизлевудита, из которых последний маркирует зоны роста кристалла (см. рис. 3, ж). В этом же зерне в срастании с са-



морозным рутением внешней зоны наблюдается закаринит, в котором, в свою очередь, находятся включения микрочастиц состава Ir-Ru, Os°. Фаза Ir-Ru, по-видимому, в ряде случаев растворялась, и формировались новообразования того же состава, но с микровключениями Os°. В Ru° установлены включения хром-магнетита и орселита. Установлены и обратные взаимоотношения, т.е. включения зональных зерен Os-Ir-Ru состава в орселите с колломорфной микроструктурой. Исследование зональных зерен Os-Ir-Ru состава в аншлифах показало, что они находятся в тесной ассоциации с относительно низкотемпературными минералами: аваруитом Ni₃Fe, хизлевудитом, орселитом, непуитом (Ni разновидность серпентина), серпентином, соединениями состава Ni-O, Ni-S-O, Ni-As-O.

Современные исследования в области ремобилизации ЭПГ свидетельствуют о подвижности тугоплавких ЭПГ (Os, Ir, Ru) в ходе процессов аутометасоматоза (серпентинизации), взаимодействия флюид – порода, при участии восстановленных газов (H₂, CH₄), вероятно, мантийного происхождения. Результаты этих процессов наблюдаются в измененных хромититах. Согласно опубликованным данным, проведенное физико-химическое моделирование форм транспорта тугоплавких ЭПГ во флюидных системах свидетельствует об образовании сложных хлоридных, сульфидных, гидросульфидных комплексов ЭПГ. В виде последних происходят их перенос и ремобилизация с образованием вторичных соединений. Флюид может воздействовать по границам или по трещинам зерен высокотемпературных ЭПГ, и их состав будет изменяться в соответствии с растворимостью [8, 9, 15]. Также вторичное происхождение, обусловленное растворением и преотложением элементов первичных магматических твердых растворов Os-Ir-Ru, предполагается при формировании зональных зерен Os-Ir-Ru состава. В работе [16] говорится о высокой степени вероятности переноса Os, Ir, Ru флюидами в форме бисульфидных комплексов Os (HS)₆²⁻, Ir (HS)₆³⁻, Ru(HS)₆³⁻ [12], хотя в настоящее время неизвестны какие-либо их термодинамические параметры. Предполагается, что при появлении в системе мышьяка и сурьмы, в присутствии которых растворимость ЭПГ падает, т.е. изменяется состав раствора, происходит *отклонение системы от термодинамического равновесия и образование зональных зерен*. Сера, высвобождающаяся из бисульфидных комплексов, реагирует с никелем из вмещающих пород с образованием хизлевудита (включения хизлевудита по зонам роста, см. рис. 3, ж). Благоприятны для формирования бисульфидных комплексов рН от нейтральной до щелочной, высокое содержание восстановленной серы, низкая fO₂. Следует отметить, что путь кристаллизации зональных зерен Os-Ir-Ru состава не противоречит диаграммам состояния в систе-

мах Os-Ir, Ir-Ru. Здесь имеется в виду, что первым кристаллизуется Os, далее, если не происходит перитектической реакции (Os+Ir) (неравновесные условия), то кристаллизуются Ir-Ru, а последним – Ru [1, 6]. Особенность обнаруженных зональных кристаллов – полное отсутствие Os в рутенистом иридии и в рутении. Оценка температур образования зональных зерен проведена по сульфидам никеля. Верхняя граница сосуществования Ni_{3-x}S₂ – Ni₇S₆ и хром-магнетита, встреченного в виде микровключений в Ru°, соответствует 520–560 °C [2, 11].

Авторы благодарят В. Г. Цимбалист (ИГМ СО РАН) за проведение аналитических работ. Работа выполнена при поддержке РФФИ № 12-05-01164; 13-05-12056, ИП СО РАН № 89 и Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Благородные металлы:** Справочник [Текст] / Под ред. Е. М. Савицкого. – М.: Металлургия, 1984. – 592 с.
- Воган, Д.** Химия сульфидных минералов [Текст] / Д. Воган, Дж. Крейг. – М.: Мир, 1981. – 575 с.
- Гроховская, Т. Л.** Ассоциация и генезис минералов платиновой группы в малосульфидных рудах месторождения Мончетундра (Кольский полуостров, Россия) [Текст] / Т. Л. Гроховская, М. И. Лапина, А. В. Мохов // Геология рудных месторождений. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 520–539.
- Киселева, О. Н.** Платинометалльная минерализация в хромитовых рудах офиолитов Восточного Саяна (Оспинско-Китойский и Харанурский районы) [Текст] / О. Н. Киселева, С. М. Жмодик, Л. В. Агафонов // Современные проблемы геохимии: матер. Всерос. совещ. (с участием иностранных ученых) посвящ. 95-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона. В 3 тт. Т. 3. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2012. – С. 55–58.
- Маракушев, А. А.** Специализация ультрабазитов и связанных с ними хромитовых и сульфидных руд на металлы группы платины [Текст] / А. А. Маракушев, Н. А. Панеях, И. А. Зотов // Докл. РАН. – 2001. – Т. 379, № 4. – С. 1–7.
- Округин, А. В.** Россыпная платиноносность Сибирской платформы [Текст] / А. В. Округин. – Якутск: Изд-во ЯФ СО РАН, 2000. – 183 с.
- Состав** и эволюция платинометалльной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян) [Текст] / О. Н. Киселева, С. М. Жмодик, Б. Б. Дамдинов [и др.] // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 333–349.
- Ahmed, A. H.** Platinum-group minerals in podiform chromitites of the Oman ophiolite [Text] / A. H. Ahmed, S. Arai // Canadian Mineralogist. – 2003. – Vol. 41. – P. 597–616.



9. **Garuti, G.** In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature evidence from serpentinized and weathered chromitites of the Vourinos complex (Greece) [Text] / G. Garuti, F. Zaccarini // *The Canadian Mineralogist*. – 1997. – Vol. 35. – P. 611–626.

10. **Harris, D. C.** Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision [Text] / D. C. Harris, L. J. Cabri // *Canadian Mineralogist*. – 1991. – Vol. 29. – P. 231–237.

11. **Mellini, M.** Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferrit-chromit” rims and chlorite aureoles [Text] / M. Mellini, C. Rumori, C. Viti // *Contributions to Mineral Petrology*. – 2005. – Vol. 149. – P. 266–275.

12. **Pittwell, L. R.** Thiometallates of the group-eight metal [Text] / L. R. Pittwell // *Nature*. – 1965. – Vol. 207. – P. 1181–1182.

13. **Prichard, H. M.** Platinum and palladium minerals from two PGE-rich localities in the Shetland ophi-

olite complex [Text] / H. M. Prichard, M. Tarkian // *Canadian Mineralogist*. – 1988. – Vol. 26. – P. 979–990.

14. **Stockman, H. V.** Platinum-group minerals in alpine chromitites from Southwestern Oregon [Text] / H. V. Stockman, P. F. Hlava // *Economic Geology*. – 1984. – Vol. 79. – P. 491–508.

15. **Tolstykh, N.** Platinum-group minerals from the Olkhovaya-1 placers related to the Karaginsky ophiolite complex, Kamchatsky mys peninsula, Russia [Text] / N. Tolstykh, E. Sidorov, A. Kozlov // *The Canadian Mineralogist*. – 2009. – Vol. 47, N 5. – P. 1057–1074.

16. **Wood, S. A.** The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with application to ore deposits [Text] / S. A. Wood // *In The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements* / Ed. by L. J. Cabri // *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. – 2002. – Special Volume 54. – P. 211–249.

© О. Н. Киселева, С. М. Жмодик, Д. К. Белянин, 2014