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

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ СУЛЬФИДОНОСНЫХ И ЭПГ-МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ТРОКТОЛИТОВ ИЗ ЗОНЫ КОННИКОВА В ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОМ РАССЛОЕННОМ ИНТРУЗИВЕ

А.А. Арискин^{1,2}, Л.В. Данюшевский³, М. Фиорентини⁴, Г.С. Николаев², Е.В. Кислов⁵, И.В. Пшеницын^{1,2}, В.О. Япаскурт¹, С.Н. Соболев¹

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

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

³ CODES CoE and Earth Sciences, University of Tasmania, Private Bag 79, Hobart, TAS 7001, Australia

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

⁵ Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия

Впервые представлено подробное описание обнажений, структуры, минералогии и состава необычных сульфидоносных троктолитов из Йоко-Довыренского расслоенного массива в Северном Прибайкалье (Россия). Этот участок разреза, названный зоной Конникова, характеризуется проявлениями пегматоидных пойкилитовых сульфидов и рассеянной сульфидной вкрапленности с разнообразной ЭПГ-минерализацией. В составе первых преобладают пирротин-троилитовые продукты распада моносульфидного твердого раствора (mss), для вторых — ассоциации кубанита и халькопирита, производные от промежуточного Ni-Cu-Fe раствора (iss). Положительные ковариации содержаний серы и халькогенов (Se, Te), а также сублинейный тип зависимости концентраций Pd, Pt, Au и Cu от теллура указывают на сульфидный контроль распределения этих элементов в троктолитовых кумулатах. При нормировке их концентраций в породах на сульфидную массу средние составы «100%-х сульфидов» в образцах подразделяются на две группы — резко обедненные платиноидами, Аu, Сu и Те и в 10—50 раз обогащенные. Причем такое деление согласуется с морфологическими и минералогическими различиями. Генетическое значение имеет тот факт, что составы mss-ассоциаций несколько беднее платиноидами и Те по сравнению с примитивными сульфидами из базальной зоны Довырена; составы с преобладанием сульфидов меди заметно богаче. Этот вывод подкреплен данными LA-ICP-MS исследований микроэлементного состава сульфидных фаз. Установленные особенности указывают на ограниченные масштабы фракционирования несмесимых сульфидов по мере затвердевания троктолитовых кумулатов. Тогда как формирование богатых ЭПГ и Те ассоциаций можно связать с последовательностью кристаллизации сульфидного прекурсора, близкого наиболее примитивной жидкости. Это согласуется с известными законами кристаллизации сульфидных систем, в том числе объясняя аномально высокие отношения S/Te в богатых продуктами mss пегматоидных троктолитах. Таким образом, в качестве агента, транспортирующего благородные металлы и халькогены в толще троктолитовых кумулатов, выступали сульфидные расплавы. Этот вывод требует конкретизации физических механизмов и характеристик кумулусной среды (реология, проницаемость, смачиваемость сульфидом разных фаз и т.д.), в которой возможно пространственное разделение моносульфидного раствора и богатых ЭПГ более медистых фракций с их последующей инфильтрацией и отложением на границах критически низкой проницаемости.

Сульфидоносный троктолит, mss, iss, ЭПГ-минерализация, благородные металлы, фракционирование Se и Te, обособление сульфидов, инфильтрация, аккумуляция, Довырен

PETROLOGY, GEOCHEMISTRY, AND ORIGIN OF SULFIDE-BEARING AND PGE-MINERALIZED TROCTOLITES FROM THE KONNIKOV ZONE IN THE YOKO-DOVYREN LAYERED INTRUSION

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

The exposures, structure, mineralogy, and composition of unusual sulfide-bearing troctolites from the Yoko-Dovyren layered intrusion in the northern Baikal area (Russia) are described in detail for the first time. The troctolite succession (referred to as the Konnikov Zone) is characterized by the presence of pegmatoid poikilite sulfides and sulfide dissemination with diverse PGE mineralization. The former are dominated by pyrrhotite–troilite products of exsolution of monosulfide solid solution (mss), and the latter is composed mostly of cubanite–chalcopyrite assemblages produced from an intermediate Ni–Cu–Fe solid solution (iss). The positive

© А.А. Арискин[⊠], Л.В. Данюшевский, М. Фиорентини, Г.С. Николаев, Е.В. Кислов, И.В. Пшеницын, В.О. Япаскурт, С.Н. Соболев, 2020

[™]e-mail: ariskin@rambler.ru

DOI: 10.15372/GiG2019185

covariations between the contents of sulfur and chalcogens (Se, Te) along with the sublinear dependence of the Pd, Pt, Au, and Cu contents on the Te contents indicate a sulfide control of the distribution of these elements in troctolite cumulates. According to the sulfide-normalized contents of these elements in rocks, the average «100% sulfides» in the samples are subdivided into two groups: (1) strongly depleted in PGE, Au, Cu, and Te and (2) with 10–50-fold enrichment in them. This division is consistent with the morphological and mineralogical differences between the groups. Of genetic significance is the fact that the mss assemblages are somewhat poorer in PGE and Te than the primitive sulfides from the Dovyren basal zone, whereas the assemblages with predominant copper sulfides are significantly richer in these elements. This fact is confirmed by LA-ICP-MS data on the trace-element composition of the sulfide phases. The established specific features indicate a limited scale of fractionation of immiscible sulfides during the solidification of the troctolite cumulates. The formation of PGE- and Te-rich assemblages can be related to the course of crystallization of a sulfide precursor similar to the most primitive sulfide liquid. This is consistent with the known laws of crystallization of sulfide systems and explains the abnormally high S/Te ratios in pegmatoid troctolites enriched in mss products. Thus, sulfide melts act as an agent that transports precious metals and chalcogens in the troctolite cumulate area. This conclusion requires specification of the physical mechanisms and parameters (rheology, permeability, wettability by sulfides of different phases, etc.) of the cumulus medium favoring the spatial separation of a monosulfide solution and Cu-containing PGE-rich fractions with their subsequent infiltration and deposition at the boundaries of critical low permeability.

Sulfide-bearing troctolite, mss, iss, PGE mineralization, precious metals, fractionation of Se and Te, sulfide separation, infiltration, accumulation, Dovyren

введение

Йоко-Довыренский интрузив расположен в 60 км северо-восточнее оконечности оз. Байкал (Северное Прибайкалье, Россия), залегает среди карбонатно-терригенных (преимущественно черносланцевых) толщ Сыннырского рифта [Конников, 1986; Рыцк и др., 2002] и входит в состав Сыннырско-Довыренского вулканоплутонического комплекса возрастом 724—728 млн лет [Арискин и др., 2013; Ernst et al., 2016]. Помимо главного расслоенного массива протяженностью ~26 км, к нему относятся подстилающие габбро-перидотитовые силлы и дайки лейкократовых габброноритов [Кислов, 1998; Орсоев и др., 2018; Ariskin et al., 2018b]. Эти интрузивные и субвулканические тела перекрываются эффузивными образованиями Сыннырского хребта, включающими высоко-Ті базальты иняптукской свиты и низко-Ті андезитобазальты сыннырской свиты [Мануйлова, Зарубин, 1981]. Изотопно-геохимические данные указывают на генетическое родство интрузивных и вулканических пород низко-Ті серии [Арискин и др., 2015а].

Довырен имеет близкое к вертикальному падение, что позволяет проводить реконструкции его стратиграфических разрезов в первичном субгоризонтальном залегании — путем опробования поверхностных обнажений вкрест простирания интрузива. Строение массива детально изучено в наиболее мощной центральной части (3.2—3.4 км), в районе ручьев Большой и Центральный [Кислов, 1998; Ariskin et al., 2018b] (рис. 1). В основании разреза здесь выделяются породы эндоконтакта (закаленные габбронориты и пикродолериты, выше плагиоклазовые лерцолиты), переходящие в главную стратиграфическую последовательность пяти зон, отвечающих (снизу вверх) изменению кумулусных ассоциаций: дунит (Ol + Chr) \rightarrow троктолит (Ol + Pl + Chr) \rightarrow оливиновое габбро (Pl + Ol + Cpx ± Chr) \rightarrow оливиновый габбронорит (Pl + Ol + Cpx ± Opx) \rightarrow кварцевые габбронориты и пижонитсодержащие габбро (Pl + Cpx ± Opx ± Pig)*, рис. 2, слева). В прикровельной части массива распространены габброноритами.

Интерес к проблемам сульфидообразования и рудному потенциалу довыренского интрузивного комплекса обусловлен наличием Cu-Ni сульфидных руд в подстилающих силлах и основании плутона [Гурулев, 1965; Конников, 1986], а также присутствием существенно полевошпатовых пород (вплоть до анортозитов) с участками малосульфидной минерализации, богатой элементами платиновой группы (ЭПГ), так называемый Главный риф или Риф I [Дистлер, Степин, 1992; Орсоев и др., 1995; Кислов, 1998; Konnikov et al., 2000] (см. рис. 2). Долгие годы внимание специалистов было сфокусировано на изучении составов пород и поведении ЭПГ-минерализации именно Главного рифа, который в действительности представляет собой горизонт (мощностью около 150 м), примыкающий к условной границе между троктолитами и оливиновыми габбро. Эта размытость стратиграфического контакта проявляется в виде незакономерного переслаивания разной меланократовости троктолитов и оливиновых габбро с многочисленными шлирами и прослоями анортозитов, нередко ассоциирующих с габбро-пегматитами. Обогащение ЭПГ в отдельных анортозитовых шлирах явилось основанием называть эту зону Критиче-

^{*} Здесь и далее: Pl — плагиоклаз, Ol — оливин, Cpx — клинопироксен, Tr — троилит, Po — пирротин, Pn — пентландит, Cub — кубанит, Cpy — халькопирит, Alt — алтаит, Tln — талнахит, Chr — алюмохромит, Pig — пижонит.



Рис. 1. Средняя и северо-восточная часть горы Довырен с местоположением участка разреза с обнажениями сульфидоносных и ЭПГминерализованных троктолитов.

1 — Главный риф, *2* — изученный интервал.

ской — по аналогии с известными горизонтами в Бушвельдском интрузиве [Толстых и др., 2008; Орсоев, 2019]. Однако аналогии на этом заканчиваются, а пироксенитов и тонких прослоев хромититов как важных компонентов бушвельдских пород в разрезах Довырена не наблюдается. Более важным представляется тот факт, что структурная позиция пироксеновых фаз во всех типах переходных по-

род указывает на его интеркумулусную природу, что позволяет рассматривать ассоциацию пород этой зоны как оливин-плагиоклазовые кумулаты с варьирующими пропорциями оливина, плагиоклаза и продуктов кристаллизации интеркумулусного расплава [Ariskin et al., 2018b].

В ходе полевых работ на Довырене нами впервые установлена малосульфидная, местами благороднометалльная, минерализация в нижней половине троктолитовой зоны, в стратиграфическом интервале примерно от 40 до 480 м выше отмытого контакта с дунитами [Арискин и др., 2015б]. Породы этого участка разреза (который назван зоной Конникова, см. ниже) заметно отличаются от платиноносных анортозитов и лейкогабброидов Главного рифа не только по валовому составу, но также морфологии сульфидных скоплений, наличию пегматоидных сульфидов, микроэлементному составу сульфидных фаз и особенностям состава минералов для элементов платиновой группы (МПГ). Это явилось основанием для выделения сульфидоносных троктолитов в самостоятельный генетический тип малосульфидной минерализации, который, вероятно, представляет важный элемент истории сульфидов в довыренской камере, сопряженной с переносом и концентрированием благородных металлов в толще кристаллизующихся троктолитовых кумулатов [Ariskin et al., 2018b].



Рис. 2. Строение Йоко-Довыренского массива [Ariskin et al., 2018b], распределение Cu, Ni, S, Pt и Pd в нижней половине троктолитовой зоны.

На врезке слева — микрофотография шлифа обр. 07DV403-1 (желтая фаза — халькопирит) и фотография коренного обнажения троктолитов со шлирами сульфидной вкрапленности примерно с того же стратиграфического уровня (справа). Зона Конникова имеет мощность около 400 м (см. штриховые стрелки). Красными кружками отмечены детально изученные образцы с точек наблюдения 13DV551 (вблизи находки 07DV403-1) и 13DV554.

Первая находка сульфидоносных троктолитов имела место в 2007 г. в верховьях руч. Центральный, примерно в 100 м выше стратиграфического контакта дунитов и троктолитовой зоны (см. рис. 1). Среди курумных развалов здесь обнаружен крупный блок троктолита с гнездами сульфидной минерализации; авторы находки — Йонас Мотта-и-Силва (Jenus Motta-e-Silva, Бразилия) и Е.В. Кислов. Один из образцов (07DV403-1) содержал сфероидное включение размером около 3 см, представленное оливин-плагиоклазовой матрицей с фрагментарными вкраплениями сульфидов в интерстициях между зернами породообразующих минералов. На аншлифах образца было видно, что включение округлое, с субмиллиметровым ореолом более редких рассеянных сульфидов. В 2010 г. при проведении LA-ICP-MS исследований микроэлементного состава сульфидных фаз в породах Довырена в этом образце Э.Г. Конников с коллегами обнаружили высокие содержания Pd в пентландите (91 ± 84 г/т, n = 7) при максимальной концентрации до 250 г/т^{**}. Эти значения близки среднему содержанию Pd в пентландите из анортозитов Главного рифа Довырена (235 ± 84 г/т, n = 10) [Арискин и др., 20156].

Последующие исследования обр. 07DV403-1 при помощи методов электронной микроскопии в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия) позволили идентифицировать 12 зерен мончеита Pt(Te,Bi)₂ и майчнерита PdBiTe размером от 1 до 9 мкм — с примерно равными пропорциями Bi и Te; одно зерно отвечало родиевому мончеиту с содержанием 6 мас. % Rh. Кроме того, обнаружены два зерна Ag-Au фаз размером 1 и 8 мкм. Все они приурочены к сульфидным интерстициям между зернами кумулусного оливина и пойкилитового плагиоклаза. В наиболее свежих, незатронутых вторичными изменениями фрагментах породы наблюдались ортомагматические соотношения оливина, плагиоклаза и сульфидов (см. изображение шлифа на врезке рис. 2), представленных ассоциацией пирротина, пентландита, халькопирита и кубанита как продуктов кристаллизации богатых медью сульфидных растворов. Эти наблюдения указывали на определенную аналогию с ЭПГ-минерализацией Главного рифа [Орсоев и др., 1995; Толстых и др., 2008], тем более что средний минеральный состав сульфидных вкраплений в троктолитах (оцененный посредством MLA (Mineral Liberation Analysis)) оказался близок сульфидам из платионосных анортозитов — свыше 70 % кубанита и халькопирита [Ariskin et al., 2018b].

В результате была поставлена задача поиска коренных обнажений сульфидоносных пород в нижней части троктолитовой зоны и сбора представительных образцов для последующего изучения. В данной статье приводится обобщение данных по образцам из зоны Конникова, включая минералогические и геохимические характеристики пород, особенности состава сульфидов и разнообразия минералов ЭПГ. В заключительной части рассмотрены возможные генетические соотношения между бедными и богатыми платиноидами ассоциациями.

Аналитические исследования включали изучение составов породообразующих минералов, сульфидных фаз и минералов платиновой группы, а также определение валовых составов пород.

Микрозондовый анализ проводился в Центральной научной лаборатории Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) и лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ (г. Москва, Россия). В первой применялся электронный микроанализатор Cameca SX-100 EPMA с пятью волновыми спектрометрами и энергодисперсионной приставкой Bruker, во второй — электронный микроскоп JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max-N50 («Oxford Instruments», Великобритания). Стандарты и образцы измерялись в режиме сфокусированного зонда: в Тасмании при ускоряющем напряжении 15 кB, силе тока на зонде 20 нА и размере электронного пучка 5 мкм (для оливина и шпинели 15 кB, 30 нА и 2 мкм); в МГУ — все минералы при 20 кB и 10 нА. В качестве эталонов в Тасмании использовались международные стандарты USNM 115900 (плагиоклаз LPL), USNM 122142 (авгит KANZ), APAT, HORN, USNM 111312/444 (оливин San Carlos) и USNM 117075 (хромит из Новой Каледонии) [Jarosewich et al., 1980]. При работе на кафедре петрологии в МГУ применялись стандарты металлов, стехиометричных оксидов и сульфидов. Точность измерения содержания главных элементов варьировала в интервале 0.5—2.0 отн. %.

На начальном этапе диагностики минералов ЭПГ, золота и серебра в Центральной научной лаборатории Тасманийского университета (UTAS, 2010—2014 гг.) использовался автоэлектронный эмиссионный микроскоп Hitachi SU-70 FESEM ультравысокого разрешения, который позволяет визуализировать детали поверхности образца нанометрового масштаба. На этом приборе получены первые составы и изучена зональность крупных зерен минералов ЭПГ — при помощи сопряженного с Hitachi SU-70 энергодисперсионного спектрометра X-Max 80.

Концентрации Fe, Ni, Cu, Co, Se, Te, Zn, Mo, Ag, Cd, Sb, Pb, Rh, Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Re и Au в сульфидах были определены методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы при лазерной абляции препаратов (LA-ICP-MS) в Школе физических наук и Центре исследований рудных месторождений при Тасманийском университете (CODES, г. Хобарт, Австралия). Аналитическое оборудование

^{**} С учетом данного факта и многолетних исследований Э.Г. Конниковым (1935—2011 гг.) Йоко-Довыренского массива мы назвали эту часть разреза зоной Конникова.

включало два микрозонда с лазерной абляцией: YAG (New Wave Research) и ASI RESOlution S-155 (на котором используются 193-нанометровый эксимерный лазер Coherent CompexPro), совмещенные с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7700s. Размер лазерного пучка составлял 22—40 мкм при частоте импульсов 5 Гц в атмосфере чистого гелия. Детали стандартов, поправок на интерференцию отдельных элементов и программного обеспечения представлены в [Ariskin et al., 2016, 2018b].

Валовые составы пород (включая ЭПГ) были изучены в лаборатории GEOLABS в г. Садбери (Онтарио, Канада), см. (www.mndm.gov.on.ca/sites/default/files/2017_geo_labs_brochure.pdf). Содержания главных элементов, Сu, Ni и Со получены по стандартным методикам XRF-анализа. Золото, серебро, селен и теллур определялись методом ультрамикроэлементного ICP-MS анализа после гидролитического разложения проб в царской водке; чувствительность анализа варьировала в пределах: Au = 0.4 мкг/т; Ag = 2—10 мкг/т, Se = 0.04—0.1 г/т, Te — 0.01—0.02 г/т. Концентрации Ir, Ru, Rh, Pt и Pd определялись методом ICP-MS в продуктах пробирной экстракции; пределы обнаружения составляли для Ir — 0.01, Ru — 0.08, Rh — 0.04, Pd — 0.12 и Pt — 0.17 мкг/т.

Оценки относительных пропорций сульфидных фаз в образцах (Pn/Po/Cpy/Cub) получены посредством автоматизированной идентификации минералов на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 600, оснащенном энергодисперсионным спектрометром EDAX Sapphire SUTW Si(Li), при помощи пакета программ MLA (Mineral Liberation Analyzer). При этом использовались две методики — XMOD_STD и SPL_Lt, обеспечивающие «рамочное» разрешение при площадном сканировании локальных участков размером порядка 12 и ~3 мкм² соответственно [Ariskin et al., 2016]. Измерения проводились на полированных шашках диаметром 1 дюйм. В случае площадного опробования посредством XMOD_STD такой размер давал порядка 10 000 спектров минералов, что позволяло получить надежную оценку «среднего состава сульфида» даже в случае убогой минерализации при валовых содержаниях серы <0.1 мас. %. Относительные пропорции Pn, Po, Сру и Cub рассчитывались путем нормирования соответствующих площадей или числа «попаданий» в конкретную минеральную фазу.

ПЕТРОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФИДОНОСНЫХ ТРОКТОЛИТОВ

Отбор образцов. В полевой сезон 2013 г. был проведен поиск коренных обнажений и новых образцов минерализованных троктолитов в верховьях руч. Центральный, вкрест простиранию массива — в пределах полосы шириной порядка 200 м, параллельно бровкам обоих склонов ручья (см. рис. 1). На стратиграфическом уровне несколько выше находки обр. 07DV403-1 были обнаружены коренные выходы троктолитов с гнездами рассеянных сульфидов (см. рис. 2, на врезке справа). Недалеко от первой находки (точка 13DV551, см. рис. 2) установлена еще одна глыба троктолита размером до 40 см в поперечнике, содержащая округлые гнезда сульфидов диаметром от 1 до 3 см. Здесь было отобрано несколько штуфов (13DV551-1, -2, -3), но наибольший интерес представляла угловатая глыба размером примерно $10 \times 15 \times 50$ см, которая распалась на несколько фрагментов, содержащих прожилки пегматоидных сульфидов мощностью до 1 см. Из нее было отобрано несколько штуфов, самый крупный из которых (13DV551-4a) показан на рис. 3, *a*. На срезах этого образца (см. рис. 3, *б*) и демонстрационном аншлифе (см. рис. 3, *в*) хорошо видны пегматоидные зерна оливина и плагиоклаза с аномально крупными ксеноморфными выделениями сульфидов в межзерновом пространстве. Это первая находка сульфидоносных пегматоидных троктолитов на Довырене.

Другое коренное обнажение было обнаружено в истоке руч. Центральный, среди скальных выходов под гривкой склона, на расстоянии около 460 м выше контакта троктолитов с дунитами (точка 13DV554, см. рис. 2). Непосредственно в обнажении был отобран обр. 13DV554-4 (табл. 1), а среди обломков пород в основании этих выходов были обнаружены фрагменты шлиров и обособлений гетерогенного материала (Ol + Pl + сульфид) размером до 5—10 см. Один из таких обломков (13DV554-1) содержал фрагмент относительно крупного шлира диаметром ~5 см, из которого было сделано 12 аншлифов. Два из них, представляющие противоположные части этого гетерогенного образования (препараты 13DV554-1-3 и -12), были изучены детально, см. ниже данные о сульфидных фазах и минералах ЭПГ. В сезоне 2015 г. эти материалы были дополнены образцами с убогой минерализацией, отобранными в нижней части зоны Конникова (D8/15, D9/15, D10/15, D11/15 и D12/15) (см. табл. 1).

Петрография. Подобно обычным троктолитам их сульфидоносные разновидности представлены массивными среднезернистыми породами аллотриоморфно-зернистой структуры (рис. 4, *a*, *б*). Степень идиоморфизма и средний размер зерен выше у оливина, который преобладает над плагиоклазом (см. табл. 1); количество клинопироксена не превышает 1.5-2.0 %. Единственное исключение — лейкотроктолит D12/15, в котором количество плагиоклаза достигает 60 % (см. табл. 1). Доминирование оливина не согласуются с равновесными пропорциями кристаллизации на Ol-Pl котектиках (~70 % Pl и 30 % Ol), что подчеркивает первично-кумулусную природу оливина и кристаллизацию основной массы плагиоклаза *in situ* — в исходном протооливиновом кумулате. Мизерные количества клинопироксена (проявленного в виде редких интерстиций и тончайших каемок вокруг зерен оливина) указывают на то,



Рис. 3. Исходный образец минерализованного троктолита 13DV551-4a (*a*), продукт его распиловки с прожилком и «нашлепкой» (*б*) и демонстрационный образец пегматоидного троктолита с обильными сульфидами (*в*), выпиленный из верхушки образца на части *б*.

Стрелки на части в указывают на ксеноморфные выделения сульфидов (серое).

что интеркумулусный расплав практически полностью «покинул» этот исходный кумулат, очевидно, после того, как прошла частичная котектическая кристаллизация плагиоклаза и оливина. Это согласуется с аномально низкими содержаниями несовместимых элементов и сублинейными трендами составов троктолитов на тройных петрохимических диаграммах, которые отвечают биминеральной смеси кристаллов оливина и плагиоклаза [Ariskin et al., 2018b, fig. 15].

Повышенное количество плагиоклаза коррелируют с проявлениями слоистости («foliation») в отдельных шлифах (см. рис. 4, δ), которую можно рассматривать как следствие деформации первичных кумулатов, вероятно, в процессе их усадки, докристаллизации и отгонки остаточного расплава [Holness et al., 2017]. При полевых и текстурных исследованиях проглядывает приуроченность сульфидной минерализации к более лейкократовым участкам троктолитов, однако для полного подтверждения этот вывод требует более детальных исследований. Интересен факт, что редкие каемки пироксена проявлены чаще на границах зерен кумулусного оливина и сульфидных фаз.

Составы оливина и плагиоклаза в сульфидоносных и неминерализованных троктолитах меняются в узких пределах — обычно 83—85 % Fo и 86—88 % An (табл. 1). Алюмохромистая шпинель содержит 10—13 мас. % Al_2O_3 и 36—40 мас. % Cr_2O_3 , при этом магнезиальность шпинелида mg# = Mg/(Mg + Fe²⁺) варьирует около 0.24. Такое постоянство состава минералов оставляет мало сомнений, что отличия в лейкократовости троктолитов связаны с разной степенью накопления кумулусного оливина, равновесного с котектическим плагиоклазом и расплавом.



Рис. 4. Микроизображения сульфидоносных троктолитов в высоком разрешении, полученные путем сканирования шлифов с использованием поляризационных пленок.

a — обр. 13DV551-4а с прожилками полевошпатового материала и контактом с пегматоидным троктолитом, *б* — обр. 13DV554-1, из которого нарезались аншлифы для изучения сульфидных фаз и минералов ЭПГ. В этом образце прослеживается ориентировка минеральных зерен, вероятно, отражающая деформации при уплотнении и докристаллизации исходного кумулата (см. текст).

| N⁰ | | | Порода | CIPW, | мас. % | Состав | , мол.% | S, | Cu 17/17 |
|-----|-----------------|--------|----------------------------------|-------|--------|--------------|----------------|--------|----------|
| п/п | Образец | п, м | Порода | Ol | Pl | Fo (Ol) | An (Pl) | мас. % | Cu, 171 |
| 1 | 07DV313-2 | 1208 | Троктолит | 56 | 43 | 85.8 ± 0.3 | 87.4 ± 0.7 | < 0.01 | 8.9 |
| 2 | D12/15 | 1231 | Сульфидоносный лейкотроктолит | 37 | 60 | 83.3 ± 0.3 | 87.1 ± 0.4 | 0.19 | 1084 |
| 3 | 07DV314-2 | 1251 | Троктолит | 74 | 24 | 82.0 ± 0.2 | 86.9 ± 2.8 | 0.01 | 20.3 |
| 4 | 07DV314-4 | 1281 | » | 77 | 22 | 84.2 ± 0.1 | 87.0 ± 0.5 | 0.02 | 30.0 |
| 5 | 07DV403-1 | 1288 | Троктолит** | 55 | 44 | 84.6 ± 0.2 | 87.2 ± 2.1 | 0.01 | 72.5 |
| 6 | D9/15 | 1291 | » | 75 | 24 | 83.2 ± 0.1 | $86{,}4\pm0.5$ | 0.003 | 34.0 |
| 7 | D8/15 | 1294 | » | 67 | 31 | 82.1 ± 0.3 | 85.2 ± 0.9 | 0.006 | 33.0 |
| 8 | 13DV551-4a | 1298 | Пегматоидный троктолит | 50 | 41 | 82.5 ± 0.2 | 84.7 ± 0.7 | 2.82 | 3335 |
| 9 | 13DV551-4e | 1298.3 | Сульфидоносный троктолит | 60 | 38 | 82.6 ± 0.4 | 85.6 ± 1.2 | 0.76 | 1240 |
| 10 | 07DV403-2 | 1300 | Троктолит | 53 | 47 | 84.3 ± 0.1 | 85.7 ± 0.3 | 0.01 | 641 |
| 11 | D10/15 и D11/15 | 1388 | Троктолит** | 74 | 25 | 83.1 ± 0.1 | 86.1 ± 1.2 | 0.003 | 5.1 |
| 12 | 13DV554-1 | 1660 | Сульфидоносный троктолит | 57 | 42 | 84.0 ± 0.4 | 87.9 ± 1.8 | 0.09 | 486 |
| 13 | 13DV554-4 | 1670 | » | 70 | 29 | 84.5 ± 0.3 | 87.3 ± 1.1 | 0.02 | 372 |

Таблица 1. Стратиграфическое положение и особенности состава сульфидоносных и неминерализованных троктолитов

Примечание. Все образцы отобраны в тальвеге и параллельно бортам руч. Центральный, вкрест простирания массива на расстоянии по склону около 460 м (см. рис. 1). Здесь и в табл. 2: полужирным шрифтом выделены образцы с бедной и убогой минерализацией из зоны Конникова. Пропорции оливина и плагиоклаза рассчитаны по валовым составам пород в приближении 5 отн. % окисленного железа. Средние составы этих минералов рассчитаны по анализам от 5 до 20 зерен. Отсутствие значимых содержаний серы и меди в некоторых из образцов с убогой минерализацией объясняется неравномерным распределением сульфидов и предварительной отборкой редких фрагментов с сульфидной вкрапленностью для проведения LA-ICP-MS исследований. В этом случае в препарат для XRF-анализа попадало незначительное количество сульфидного материала. СIPW — по результатам расчета нормативного минерального состава пород.

* Стратиграфическая реконструкция расстояния от нижнего контакта Йоко-Довыренского массива соответственно сводному разрезу вдоль руч. Большой, по [Ariskin et al., 2018b] с уточнениями. При этом стратиграфический уровень контакта между дунитами и троктолитами принят равным 1190 м.

** Установлена убогая сульфидная минерализация (см. изображение шлифа для обр. 07DV403-1 на рис. 2).

Минералогия сульфидных фаз. Для троктолитов из зоны Конникова характерны два структурно-морфологических типа сульфидных ассоциаций: 1) рассеянная, местами микросидеронитовая^{***}, вкрапленность в сульфидоносных шлирах и 2) пегматоидные выделения ксеноморфных зерен. Оценки среднего минерального состава методом MLA показывают, что в первом случае распространены ассоциации с преобладанием сульфидов меди, во втором доминируют Fe-Ni фазы с соотношением (Po \pm Tr):Pn-2:1 (табл. 2). Во всех случаях кубанит преобладает над халькопиритом. Один образец из нижней части зоны Конникова (13DV551-2-2) имеет промежуточные характеристики. Структурные исследования с привлечением микрозондового анализа указывают на то, что рассеянные сульфиды в большинстве представлены продуктами кристаллизации обогащенных медью сульфидных жидкостей, состав которых, вероятно, близок к составу высокотемпературных кубических сульфидных Ni-Cu-Fe твёрдых растворов iss₁ и iss₂****. Для обоих типичны пластинчатые структуры распада, образованные

^{***} Термин «микросидеронитовая» используется применительно к локализованным участкам шлифов и аншлифов с максимальным содержанием рассеянных сульфидов, распределение которых позволяет предполагать локально связанный характер сульфидного материала в масштабе нескольких миллиметров (см. рис. 4, б).

^{****} Описание твердых сульфидных растворов дается в генетической последовательности (от ранних к поздним), установленной по результатам изучения рудоносных пород Норильского района и подтвержденных наблюдениями для сульфидоносных пород Довырена [Спиридонов, 2010; Спиридонов и др., 2019а, 6]: mss₁ (в виде срастаний троилита, железистого пирротина и пентландита) \rightarrow mss₂ (Tr + Pn + Po, в подчиненном количестве Cpy) \rightarrow iss₁ (Tr + Cub с включениями Pn) \rightarrow iss₂ (решетчатые срастания Cpy + Cub с включениями железистого Po и Pn) \rightarrow iss₃ с характерными структурами распада кубанит (матрица) — халькопирит (ламелли) \rightarrow iss₄ (двухстадийные структуры распада — кубанит в халькопиритовой матрице) \rightarrow iss₅ (пластинчатые срастания халькопирита и талнахита, пентландит, кубанита нет), см. пояснения к фотографиям на рис. 5. Однозначная идентификация первичных структур распада mss и iss осложнена процессом отжига сульфидов в ходе длительной истории затвердевания Йоко-Довыренского интрузива [Ariskin et al., 2018b], в результате которого большинство сульфидных зерен перекристаллизованы и превращены в зернистые срастания троилита, пирротина, кубанита, пентландита и халькопирита (рис. 6).

| 05 | T | Maman | Минеральные фазы, %* | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|---------------------------|------------------|------|------|--|--|--|--|--|--|--|
| Образец | тип вкраплении | меюд | $\text{Po} \pm \text{Tr}$ | $Po \pm Tr$ Pn | | Cub | | | | | | | |
| Сульфиды в пикродолерите из зоны закалки | | | | | | | | | | | | | |
| DV30-1 | Редкие гнезда | XMOD_STD | 78.6 | 12.0 | 8.7 | 0.7 | | | | | | | |
| Сульфиды в породах нижней части зоны Конникова | | | | | | | | | | | | | |
| 07DV403-1 | Шлиры с рассеянной | XMOD_STD | 5.0 | 15.1 | 10.1 | 69.8 | | | | | | | |
| 07DV403-1a** | вкрапленностью | » | 15.4 | 9.6 | 8.7 | 66.4 | | | | | | | |
| 13DV551-2-2 | То же | » | 20.7 | 23.3 | 4.5 | 51.6 | | | | | | | |
| | | SPL_Lt | 22.5 | 37.7 | 9.6 | 30.2 | | | | | | | |
| 13DV551-4b-4 | Пегматоидные | » | 49.8 | 26.7 | 4.0 | 19.5 | | | | | | | |
| | Сульфидь | ы в породах верхне | ей части зоны К | Сонникова | | | | | | | | | |
| 13DV554-1-3 | Шлиры с рассеянной | XMOD_STD | 10.9 | 14.0 | 20.5 | 54.7 | | | | | | | |
| | вкрапленностью | SPL_Lt | 9.6 | 16.7 | 15.5 | 58.2 | | | | | | | |
| 13DV554-1-12 | То же | XMOD_STD | 10.9 | 12.2 | 3.0 | 73.9 | | | | | | | |
| | | SPL_Lt | 8.5 | 19.8 | 9.3 | 62.5 | | | | | | | |

Таблица 2. Пропорции сульфидных фаз в минерализованных троктолитах (по результатам MLA)

Примечание. Для сравнения приведен состав примитивных сульфидов из зоны закалки Йоко-Довыренского массива [Ariskin et al., 2018c]. Различия методов XMOD_STD и SPL_Lt см. в тексте. Обозначение «Cub» относится к стехиометричной фазе соответствующего состава и в ряде случаев к высокомедистой фазе с переменными отношениями Cu и Fe. Образец 13DV551-2-2 отобран из развалов вблизи образца с пегматоидной вкрапленностью – 13DV551-4 (см. табл. 1).

* Пропорции сульфидных фаз оценены как отношения площади опробованных микроплощадок к общей площади сульфидов в образце.

** В случае образца 07DV403-1 приведены данные для двух шашек.

троилитом и Fe-пирротином, как результат превращения высоко-T твердого пирротинового раствора (см. рис. 5, a, δ).

В пирротине и кубаните нередки тонкие ламелли распада пентландита. Менее распространены поздние генерации кубических сульфидных растворов — iss₃ и iss₄, которые все более богаты Cu и бедны Fe. Для этих ассоциаций характерны скопления мелких ламеллей и обособления пентландита, тяготеющие к выделениям халькопирита в срастаниях троилита и пирротина (см. рис. 5, e). Крайне редко встречаются зерна, отвечающие позднему низкотемпературному раствору — iss₅, структурным признаком которого являются решетчатые срастания халькопирита с талнахитом Cu₉Fe₈S₁₆ и крупные обособления пентландита (см. рис. 5, e). В кристаллах халькопирита нередки двойники полиморфного перехода кубический \rightarrow тетрагональный. В этой ассоциации присутствуют мелкие зерна сфалерита и мельчайшие (часто изометричные) выделения галенита размером редко более 5 мкм. Среди микросидеронитовых вкраплений только изредка встречаются редкие мелкие кристаллы высоко-*T* гексагонального Ni-Fe твердого раствора, вероятно, mss₁.

Для пегматоидных прожилков троктолитов в низах зоны Конникова характерны крупные ксеноморфные выделения сульфидов, соразмерные с кристаллами оливина и плагиоклаза, достигающие в поперечнике 5—6 мм. Сульфидные фазы выполняют пространство между зернами силикатов, образуя подобие пойкилитовой матрицы. Их фазовый состав заметно отличается от богатых сульфидами меди шлиров (см. табл. 2, рис. 5). Это выражается в резком преобладании пирротина, который ассоциирует с пентландитом и кубанитом; только изредка встречается троилит. По сравнению с другими минерализованными троктолитами сульфиды изменены здесь сильнее — часто встречается макинавит (Fe, Ni)_oS₈ (тетрагональный) и виоларит (FeNi₃S₄), реже пирит. Находки «свежего» пирротина и пентландита редки. Все эти сульфидные фазы встречаются в тесной ассоциации, относительно равномерно распределены по гнездам сульфидов и пегматоидным прожилкам (см. рис. 6, a, δ). Размер отдельных зерен пирротина достигает нескольких миллиметров. Несмотря на то, что типичных змееобразных структур распада mss на железистый пирротин и троилит здесь не наблюдается, мы рассматриваем данную ассоциацию как продукт распада высокотемпературного гексагонального никель-железистого раствора. Поиск реликтовых первичных структур для более точной спецификации на mss1 или mss2 затруднен — частично из-за крупного размера сульфидных зерен в отдельных аншлифах, но в большей мере из-за их полной перекристаллизации в процессе длительного отжига.



Рис. 5. Продукты твердофазовых превращений богатых медью сульфидных Ni-Cu-Fe твердых растворов: iss₁ \rightarrow \rightarrow iss₅ (в отраженных электронах, см. сноску^{****}).

a — кристалл iss₁, претерпевший распад на троилит, кубанит и обособленный пентландит (обр. D12/15a); δ — часть кристалла iss₂, представленного продуктами распада твердого раствора на кубанитовую матрицу и ламелли халькопирита и пентландита (D12/15a); δ — мелкий кристалл iss₄, испытавший двухстадийный распад, в результате которого превращён в крупно- и мелкопластинчатые срастания кубанита с халькопиритом и обособленный пентландит (D11/15a-1); ϵ — зерно алтаита (PbTe, белый), секущее границу пентландита и ламеллярных срастаний халькопирита и талнахита (более светлый) - как продукты распада iss₅ (обр. D12-15a).

Минералы элементов платиновой группы (МПГ) в троктолитах представлены ассоциациями, характерными для малосульфидной минерализации других рудоносных интрузивов [Godel et al., 2007; Oberthür, 2011; O'Driscoll, González-Jiménez, 2016]. Преобладают теллуриды и висмутотеллуриды Рt и Pd, реже проявлены их станниды и плюмбиды, а также ассоциирующие с ними алтаит PbTe и минералы Au-Ag. Среди станнидов Pd (\pm Pt) чаще встречается паоловит Pd₂Sn, реже атокит Pd₂Sn. Установлено присутствие неидентифицированного станнида с отношением Pd:Pt ~ 2. Из других относительно распространенных минералов палладия отметим звягинцевит Pd₃Pb и потарит PdHg, обнаруженный в верхах зоны Конникова (рис. 7, г). Подобная «ртутная специализация» этой части разреза корреспондирует с присутствием Нд-содержащих МПГ в анортозитах из Главного рифа (табл. 3) и является уникальной особенностью платинометалльной минерализации Йоко-Довыренского массива [Спиридонов и др., 2019 a, б]. Сперрилит PtAs, крайне редок; в троктолитах установлено только несколько зерен размером < 5 мкм. Низкое содержание спериллита — также характерная особенность ЭПГ-минерализованных и рудоносных пород Довырена [Толстых и др., 2008]. В участках, подвергнутых вторичным изменениям, нередко присутствие низкотемпературных, вероятно, позднеметасоматических выделений минералов серебра — в виде низкой пробности электрума, самородного серебра, аргентита Ag₂S и гессита Ag₃Te. Они слагают вростки и микропрожилки в сульфидах и в силикатной матрице размером не более 3—5 мкм.

Морфология и распределение МПГ по типам сульфидной минерализации неоднородны. В сульфидоносных шлирах из верхней части зоны Конникова наиболее крупные зерна размером > 5—10 мкм приурочены к контактам Ni-Cu-Fe сульфидных зерен с силикатами (см. рис. 7, б–д). Выделения меньшего размера встречаются внутри сульфидных фаз или в виде вростков в силикатной матрице, чаще представленной продуктами вторичных изменений оливина и плагиоклаза [Спиридонов и др., 2019а] на некотором удалении (десятки—сотни мкм) от сульфидов (см. рис. 7, *a*). Самый распространенный минерал ЭПГ в этих троктолитах — мончеит Pt (Te, Bi)₂, который обычно образует обособления неправильной формы, часто в срастаниях с котульскитом Pd (Te, Bi) (см. рис. 7, *a*) и теларгпалитом (Pd, Ag)₃Te (см. рис. 7, *в*–*d*), реже с пентландитом (см. рис. 7, *б*) и алтаитом. В аншлифах обр. 13DV554-1 размер выделений мончеита достигает 30 мкм, но обычно < 10 мкм. Состав мончеита варьирует от почти стехиометричного бителлурида платины PtTe₂ до сложного бивисмутотеллурида с атомным отношением Te:Bi около 13. Особенность состава мончеита в том, что в структуре минерала теллур часто замещен не только висмутом, а также свинцом и даже ртутью [Спиридонов и др., 2019а] (см. табл. 3). Содержания обоих элементов могут достигать 10—12 мас. %. Иногда с мончеитом ассоциирует дивисмутид платины — инсизваит (PtBi₂).

Второй по распространенности минерал ЭПГ — котульскит Pd (Te, Bi, Pb) — представлен выделениями и срастаниями с мончеитом, реже с алтаитом PbTe и паоловитом Pd₂Sn. Иногда встречаются оторочки или срастания котульскита с теларгпалитом (см. рис. 7, *д*). Как правило, его размер менее 5—10 мкм. Подобно мончеиту в верхах зоны Конникова котульскит содержит много свинца — до 15— 20 мас. %, количество ртути меняется от долей до 6.5 мас. %. При этом широко варьируют соотношения Те и Bi, поскольку в отдельных зернах содержание Bi достигает ~17 мас. %. Обнаружен также близкий к стехиометричному фрудит PdBi₂ (до 7 мкм), который ассоциирует с мончеитом и котульскитом, иногда образуя срастания с алтаитом.

Главным носителем серебра в сульфидоносных троктолитах являются пентландит и кубанит (см. раздел по геохимии сульфидов); с этой iss-ассоциацией связаны проявления теларгпалита (Pd, Ag)₃Te, который наиболее характерен для верхов зоны Конникова. Иногда он встречается в виде редких обособлений в силикатной матрице, но чаще в виде неправильной формы выделений по периферии или на контактах мончеита и котульскита с Pn-Cub агрегатами (см. рис. 7, *г*, *д*). При этом преобладают зерна с отсутствием или следами свинца, но в отдельных случаях содержание Pb в теларгпалите достигает 4 мас. % [Спиридонов и др., 2019а]. Содержание ртути варьирует от ~1 до 11 мас. % Hg. Изображение на рис. 7, *д* интересно тем, что на границе крупного зерна мончеита с силикатной матрицей установлена тонкая оторочка неидентифицированной фазы сложного состава, включающей (мас. %) ~33 Pd, 22 Ag, 29 Te, 5 Pt, 6 Pb и 7 Hg. Отношение (Pd + Ag + Pt)/(Te + Pb + Hg) в этой фазе около 2, т.е. промежуточное между теларгпалитом и котульскитом.

Для пегматоидных троктолитов крупные выделения МПГ на краях сульфидных зерен нетипичны. Большинство платинометалльных фаз установлены внутри сульфидов: висмотеллуриды и висмутиды Pt и Pd чаще на границах кубанита и пирротина (рис. 8, *a*) или внутри кубанита (см. рис. 8, *б*); в двух случаях мелкие зерна мончеита наблюдались в пирротине и продуктах его вторичных изменений. В отличие от верхов зоны Конникова, содержание ртути в мончеите обычно ниже предела обнаружения (см. табл. 3). В единственном случае установлено включение инсизваита PtBi₂ в пирротине (см. рис. 8, *в*). Фрудит PdBi₂ диагностирован дважды в виде композитных зерен: в первом случае — при срастании с соболевскитом в серпентин-хлоритовой матрице вторичных изменений (см. рис. 8, *г*); во втором — как часть гетерогенного овального выделения на границе пирротина и кубанита, возможно, ликвационной природы (см. «Обсуждение результатов»). Для главных носителей теллура—мончеита (8 зерен) и мас-



Рис. 6. Микроизображения сульфидов из пегматоидного троктолита 13DV551-4 (аншлиф 13DV551-4а-2d), в отраженных электронах.

a — участок крупного кристалла mss, который испытал распад на пирротин, пентландит (серое) и кубанит (светло-серое); *б* — сульфидная интерстиция между кристаллами плагиоклаза и оливина, выполненная продуктами распада mss.

| 10 | Нижняя зона, пегматоидный троктолит 13DV551-4a и обр. 13DV551-1-6* | | | | | | | Верхняя зона, обр. 13DV554-1 и 13DV554-4 | | | | | | |
|------------|---|-------|-------|-------|--------|---------|---------|--|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| нент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| Рt, мас. % | 20.39 | 22.07 | 4.26 | 32.94 | 0.47 | | 36.18 | | 34.50 | 39.00 | 37.76 | 37.76 | 33.53 | |
| Pd | 8.86 | 7.95 | 1.33 | 0.36 | 20.96 | 32.31 | 0.2 | 62.76 | 2.64 | _ | | 1.16 | 1.91 | |
| Rh | _ | _ | 0.34 | _ | | | | _ | 0.47 | 0.46 | 0.16 | 1.17 | 0.65 | |
| Ru | _ | — | 1.05 | _ | | | _ | 0.41 | 0.71 | 0.35 | 1.00 | 0.37 | 0.71 | |
| Ir | _ | _ | | _ | | _ | | _ | _ | 1.51 | | _ | _ | |
| Os | | — | 0.51 | _ | | | _ | _ | — | _ | | — | _ | |
| Ag | 0.25 | 0.27 | | — | 0.29 | _ | 0.21 | | _ | _ | | — | | |
| Cu | _ | — | | _ | | | _ | _ | — | _ | | 0.25 | 0.63 | |
| Ni | _ | — | | _ | | _ | _ | | | 0.18 | 0.26 | 0.13 | 0.15 | |
| Fe | _ | — | | — | | _ | _ | | | | | _ | _ | |
| Те | 18.97 | 17.33 | 33.19 | 4.5 | | 5.63 | 24.04 | 1.03 | 42.06 | 48.50 | 39.59 | 59.67 | 41.34 | |
| Bi | 47.09 | 47.09 | 8.65 | 58.62 | 78.2 | 58.5 | 38.75 | _ | 1.92 | 5.88 | 1.02 | 6.16 | 1.07 | |
| Pb | _ | — | 45.69 | _ | | _ | _ | | 10.33 | 3.06 | 10.04 | _ | 10.43 | |
| Sn | _ | — | | _ | | _ | _ | 36.6 | _ | _ | | _ | _ | |
| Sb | _ | _ | | 2.15 | | _ | _ | | _ | _ | | _ | _ | |
| As | _ | — | | _ | 0.66 | _ | _ | | | | | _ | _ | |
| Hg | _ | _ | | _ | | _ | _ | | 6.98 | 0.93 | 9.80 | _ | 8.95 | |
| Сумма | 95.56 | 94.71 | 95.02 | 98.57 | 100.58 | 96.44 | 99.38 | 99.8 | 99.61 | 99.87 | 99.63 | 99.69 | 99.37 | |
| | | | | | Числ | ю атомо | в в фор | муле | | | | | | |
| Рt, ф. ед. | 0.56 | 0.61 | 0.08 | 1.00 | 0.01 | _ | 0.99 | _ | 0.83 | 0.93 | 0.93 | 0.87 | 0.81 | |
| Pd | 0.44 | 0.41 | 0.04 | 0.02 | 1.01 | 0.97 | 0.01 | 1.96 | 0.12 | — | | 0.06 | 0.09 | |
| Rh | _ | — | 0.01 | _ | | _ | _ | | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.03 | |
| Ru | _ | — | 0.04 | _ | | _ | _ | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | |
| Ir | _ | _ | | _ | | _ | _ | | | 0.04 | | _ | _ | |
| Os | _ | — | 0.01 | — | | _ | | | — | — | | — | — | |
| Ag | 0.01 | 0.01 | | — | 0.01 | _ | 0.01 | | | | | — | — | |
| Cu | | — | | — | | _ | | _ | — | _ | | 0.01 | 0.05 | |
| Ni | | — | | — | | _ | | — | — | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | |
| Fe | _ | — | | — | | _ | | _ | — | _ | | — | — | |
| Te | 0.79 | 0.74 | 0.91 | 0.21 | | 0.14 | 1.00 | 0.03 | 1.56 | 1.76 | 1.50 | 1.85 | 1.52 | |
| Bi | 1.20 | 1.23 | 0.14 | 1.66 | 1.92 | 0.89 | 0.99 | — | 0.04 | 0.13 | 0.02 | 0.13 | 0.02 | |
| Pb | _ | — | 0.77 | — | | _ | — | _ | 0.24 | 0.02 | 0.23 | — | 0.23 | |
| Sn | _ | | | | | _ | _ | 1.00 | | | | _ | _ | |
| Sb | _ | — | | 0.11 | | _ | _ | _ | — | | | — | _ | |
| As | — | _ | _ | _ | 0.05 | _ | _ | _ | — | _ | | — | _ | |
| Hg | _ | — | | | | _ | _ | _ | 0.16 | 0.02 | 0.24 | — | 0.21 | |
| Сумма | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |

| Таблица З. | Составы минералов Э | ОПГ из с | ульфидоносных | троктолитов зоны | Конникова |
|------------|---------------------|----------|---------------|------------------|-----------|
| | | | | | |

Примечание. Номера 1—6 отвечают номерам фаз на рис. 8: 1 — мончеит (Pt, Pd, Ag)_{1.01}(Te, Bi)_{1.99}, 2 и 3 — сросток мончеита (Pt, Pd, Ag)_{1.03}(Te, Bi)_{1.97} и ЭПГ-содержащего «алтаита» (Pb, ЭПГ)_{0.95}(Te, Bi)_{1.05}; 4 — инсизваит (Pt, Pd)_{1.02}(Bi, Te, Sb)_{1.98}; 5 и 6 — сросток фрудита (Pd, Pt, Ag)_{1.03}(Bi, Te)_{1.97} и соболевскит $Pd_{0.97}(Bi, Te)_{1.03}$, 7 — масловит (Pt, Pd, Ag)_{1.01}Bi_{0.99} Te, 8 — паоловит (Pd, Ru)_{1.97}(Sn, Te)_{1.03}. Номера 9—13 отвечают составам из табл. 1—3 в работе [Спиридонов и др., 2019а], где данные для троктолитов из верхней части зоны Конникова с рассеянной сульфидной вкрапленностью были неточно представлены как «пегматоидные»: 9 — 3(T) в табл. 1; 10 и 11 — 5(T) и 6(T) в табл. 2; 12 и 13 — 7(T) и 8(T) в табл. 3.

* Из отвалов в точке отбора пегматоидных троктолитов в низах троктолитовой зоны.



Рис. 7. Микроизображения ЭПГ-фаз в сульфидоносном троктолите из верхней части зоны Конникова (препараты 13DV554-1-3 и -12), полученные при помощи автоэлектронного эмиссионного микроскопа Hitachi SU-70 FESEM ультравысокого разрешения.

а — цепочки композитных зерен, сложенных преимущественно мончеитом (светло-серое) и котульскитом (серое); б — сросток мончеита и пентландита как продуктов кристаллизации iss-раствора; в — иголочка (сечение пластинки?) мончеита с включениями теларгпалита; г — композитное зерно мончеита и котульскита с включениями теларгпалита и фрагментом тетраферроплатины; д — крупное зерно мончеита с двумя оторочками: субмикронной из нестехиометричной (вероятно, гетерогенной) Pd-Ag-Pt-Te-Pb-Hg фазы вдоль границы с силикатной матрицей и двухфазовой, сложенной прорастаниями котульскита и теларгпалита на контакте с Pn-Cub аггрегатом. Индексация минералов ЭПГ: 1 — мончеит Pt (Te, Bi, Pb, Hg)₂, 2 — котульскит Pd (Te, Bi, Pb), 3 — теларгпалит (Pd, Ag)₃(Te, Hg), 4 — потарит PdHg, 5 — тетраферроплатина Pt (Fe, Cu).

ловита (4 зерна) — типичны высокие отношения Bi/Te, что значимо отличает эти МПГ от аналогов из верхней части зоны Конникова (см. табл. 3) и подчеркивает своего рода «висмутовую специализацию» ЭПГ-минерализации. Другой характерной особенностью пегматоидных сульфидов является распространение мелких (обычно < 1—2 мкм) зерен паоловита Pd₂Sn, чаще в кубаните, но также в пирротине.

Из других связанных с сульфидами фаз отметим алтаит PbTe, иногда в виде срастаний с висмутотеллуридами платины и палладия (см. рис. 3, δ). Нередки мелкие (<5 мкм) зерна сфалерита в кубанитовой матрице и на границах кубанита и пирротина. Субидиоморфная форма наиболее крупного кристалла сфалерита размером 15 мкм позволяет предполагать низкотемпературную историю постсолидусных преобразований исходных сульфидных растворов (см. «Обсуждение результатов»). Из неидентифированных фаз в пирротине и продуктах его вторичных изменений обнаружено два включения сульфоарсенидов размером < 5 мкм, содержащих около 22 мас. % As, 16—18.8 % S и ~55 % платиноидов (Ru + Ir + Os + Rh + Pt). В прожилках вторичных изменений сульфидов встречаются выделения аргентита Ag₂S и гессита Ag₂Te, иногда в ассоциации с самородным серебром. В одном случае установлено присутствие амальгамы золота (Au-Hg).

ГЕОХИМИЯ ПОРОД И СУЛЬФИДНЫХ ФАЗ

Валовые содержания петрогенных оксидов и несовместимых микроэлементов в троктолитах приведены в табл. 4. Геохимическая специфика сульфидоносных разновидностей не отличается от обычных троктолитов, которые подробно рассмотрены в обзоре [Ariskin et al., 2018b]. Этим породам



Рис. 8. Микроизображения ЭПГ-фаз в сульфидоносном троктолите из нижней части зоны Конникова (обр. 13DV551-4a и 13DV551-1-1), полученные при помощи электронного микроскопа JSM-6480LV.

а — зерно мончеита (1) на границе пирротина и кубанита; *б* — сросток мончеита (2) и алтаита (3) в кубаните; *в* — вкрапление инсизваита (4) внутри частично измененного зерна пирротина; *г* — композитное зерно высоко-Ві фаз в серпентинит-хлоритовой матрице из ореола вторичных изменений крупного сульфидного зерна, включая фрудит (5) и соболевсвит (6). Индексация минералов отвечает составам в табл. 3.

свойственны крайне низкие содержания несовместимых элементов, нередко ниже, чем в дунитах, и отчетливые максимумы содержаний Sr и Eu. Данный факт подчеркивает относительное накопление полевошпатового компонента, которое, вероятно, обусловлено отгонкой интеркумулусного расплава из протокумулата на фоне его котектической (Ol + Pl) докристаллизации. В контексте статьи мы акцентируем внимание на поведении халькогенов и ряда халькофильных элементов, их концентрации, включая ЭПГ, приведены в табл. 5. Эти данные показывают, что максимальным содержаниям серы отвечают повышенные концентрации Se и Te. Это позволяет рассматривать халькогены как индикатор степени накопления сульфидов, что удобно при построении графиков, указывающих на связь концентрации ЭПГ и общего количества сульфидных фаз [Ariskin et al., 2018с]. Подобные соотношения показаны на рис. 9, который демонстрирует положительные корреляции концентрации Pd, Pt, Au и Cu в зависимости от валового содержания теллура.

Сублинейный характер этих соотношений выражается в том, что составы разнообразных типов пород и руд Довырена ложатся на единый тренд, связывающий составы модельных протосульфидных жидкостей (красная звездочка на рис. 9) и закаленных пород из основания массива. Это позволяет предполагать отнюдь не прямые генетические связи (что было бы странно для пород, удаленных по разрезу почти на 1.5 км), а общий геохимический источник — довыренскую магму и однотипные законы дифференциации при зарождении, миграции и эволюции несмесимых сульфидов. При этом интересен тот факт, что подобно данным для сульфидоносных ультрамафитов Довырена [Ariskin et al., 2018с] отчетливая корреляция концентраций Au и Te не оставляет другой интерпретации как указание на сульфидный прекурсор, в котором в качестве изначальных компонентов присутствовали не только платиноиды и медь, но также золото. Эти же данные демонстрируют очевидный парадокс, поскольку состав закаленного пикродолерита, по определению включающего примитивный сульфидный материал (зеленая звез-

| Таолица | | cep/mainin | n neipor | | кендов і | песован | | minipos | | <u>b b n3y i</u> | | оризци | |
|-------------------|--------|------------|----------|--------|----------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|
| Компо- нент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 5:0 | | | | | | | | | | | | | |
| Mac. % | 42.50 | 43.75 | 41.21 | 40.71 | 42.50 | 41.03 | 41.66 | 38.97 | 40.55 | 42.72 | 41.24 | 42.05 | 41.07 |
| TiO ₂ | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04 |
| Al_2O_2 | 14.82 | 21.28 | 8.14 | 7.66 | 15.47 | 8.27 | 10.81 | 13.83 | 13.27 | 16.03 | 8.75 | 14.76 | 10.34 |
| FeO | 8.35 | 5.97 | 11.65 | 11.87 | 8.30 | 11.38 | 10.40 | 13.20 | 12.10 | 8.26 | 11.23 | 9.64 | 11.60 |
| MnO | 0.13 | 0.09 | 0.17 | 0.17 | 0.12 | 0.16 | 0.15 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.13 | 0.16 |
| MgO | 25.49 | 15.94 | 33.29 | 34.56 | 24.49 | 33.87 | 30.28 | 22.23 | 25.22 | 23.53 | 33.08 | 24.66 | 30.50 |
| CaO | 7.80 | 11.09 | 4.60 | 4.11 | 8.10 | 4.44 | 5.72 | 7.21 | 6.75 | 8.32 | 4.64 | 7.70 | 5.38 |
| Na ₂ O | 0.58 | 1.24 | 0.36 | 0.30 | 0.64 | 0.31 | 0.52 | 0.73 | 0.61 | 0.69 | 0.37 | 0.59 | 0.39 |
| K ₂ O | 0.05 | 0.09 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| P_2O_5 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Cr_2O_3 | 0.15 | 0.20 | 0.34 | 0.40 | 0.19 | 0.38 | 0.27 | 0.20 | 0.25 | 0.19 | 0.31 | 0.17 | 0.29 |
| NiO | 0.10 | 0.10 | 0.14 | 0.15 | 0.10 | 0.11 | 0.13 | 0.59 | 0.26 | 0.08 | 0.14 | 0.13 | 0.16 |
| S | | 0.19 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | | 0.01 | 2.82 | 0.76 | | _ | 0.09 | 0.02 |
| Сумма | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| П.п.п. | 0.11 | 1.48 | -0.35 | -0.06 | 0.44 | -0.06 | 1.51 | 1.55 | 1.19 | -0.16 | 0.37 | 0.20 | < 0.05 |
| Li, г/т | 1.82 | 1.70 | 2.60 | 2.43 | _ | 2.40 | 2.80 | 2.70 | 2.60 | | 2.60 | 1.90 | 2.60 |
| Cs | 0.009 | 0.022 | 0.017 | 0.050 | _ | 0.045 | < 0.013 | < 0.013 | < 0.013 | | < 0.013 | < 0.013 | < 0.013 |
| Rb | 0.61 | 1.21 | 0.80 | 0.45 | 0.10 | 0.38 | 0.41 | 0.74 | 0.34 | 0.20 | 0.30 | 0.25 | 0.55 |
| Sr | 107.3 | 144.7 | 60.8 | 59.8 | 108.8 | 61.1 | 80.0 | 102.7 | 93.8 | 130.6 | 65.8 | 90.7 | 72.6 |
| Ba | 22.5 | 43.0 | 15.4 | 12.5 | 24.5 | 13.0 | 18.5 | 35.7 | 26.0 | 20.2 | 15.2 | 22.5 | 16.2 |
| Y | 0.42 | 0.89 | 0.93 | 0.24 | <1 | 0.22 | 0.30 | 0.48 | 0.34 | <1 | 0.26 | 0.36 | 0.45 |
| Zr | 1.32 | 4.00 | 2.97 | 0.67 | 1.10 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | <6 | 1.10 | 1.50 | 7.00 | 7.00 |
| Hf | 0.034 | <0.14 | 0.083 | 0.018 | | < 0.14 | <0.14 | < 0.14 | < 0.14 | | <0.14 | 0.150 | 0.160 |
| Nb | 0.074 | 0.186 | 0.134 | 0.043 | < 0.5 | 0.048 | 0.059 | 0.091 | 0.089 | < 0.5 | 0.043 | 0.065 | 0.117 |
| Та | 0.010 | 0.013 | 0.013 | 0.008 | _ | < 0.007 | < 0.007 | < 0.007 | < 0.007 | | < 0.007 | < 0.007 | < 0.007 |
| La | 0.619 | 1.290 | 0.667 | 0.260 | _ | 0.310 | 0.510 | 1.150 | 0.770 | _ | 0.360 | 0.640 | 0.670 |
| Ce | 1.082 | 2.480 | 1.291 | 0.456 | _ | 0.510 | 0.820 | 1.880 | 1.420 | | 0.700 | 1.160 | 1.290 |
| Pr | 0.117 | 0.259 | 0.155 | 0.052 | _ | 0.064 | 0.106 | 0.233 | 0.161 | | 0.073 | 0.134 | 0.140 |
| Nd | 0.438 | 1.020 | 0.625 | 0.197 | | 0.220 | 0.350 | 0.780 | 0.610 | | 0.260 | 0.510 | 0.570 |
| Sm | 0.083 | 0.186 | 0.141 | 0.036 | _ | 0.031 | 0.063 | 0.129 | 0.108 | | 0.045 | 0.093 | 0.098 |
| Eu | 0.106 | 0.160 | 0.078 | 0.049 | | 0.058 | 0.077 | 0.127 | 0.107 | | 0.063 | 0.098 | 0.081 |
| Gd | 0.075 | 12.510 | 0.145 | 0.032 | | 4.930 | 6.450 | 8.430 | 0.079 | | 5.430 | 0.069 | 0.088 |
| Tb | 0.012 | 0.026 | 0.025 | 0.006 | | 0.007 | 0.009 | 0.017 | 0.011 | | 0.006 | 0.011 | 0.015 |
| Dy | 0.073 | 0.150 | 0.163 | 0.040 | | 0.032 | 0.049 | 0.096 | 0.071 | | 0.038 | 0.066 | 0.087 |
| Но | 0.016 | 0.031 | 0.034 | 0.010 | _ | 0.008 | 0.012 | 0.019 | 0.014 | | 0.009 | 0.015 | 0.019 |
| Er | 0.046 | 0.098 | 0.105 | 0.029 | | 0.033 | 0.038 | 0.068 | 0.045 | | 0.035 | 0.045 | 0.067 |
| Tm | 0.008 | 0.014 | 0.017 | 0.006 | | 0.005 | 0.006 | 0.009 | 0.008 | | 0.006 | 0.008 | 0.009 |
| Yb | 0.058 | 0.085 | 0.116 | 0.045 | _ | 0.035 | 0.051 | 0.064 | 0.048 | | 0.048 | 0.048 | 0.068 |
| Lu | 0.010 | 0.015 | 0.020 | 0.008 | _ | 0.008 | 0.011 | 0.012 | 0.008 | | 0.011 | 0.009 | 0.011 |
| Pb | 0.33 | 2.40 | 0.32 | 1.10 | _ | 0.80 | 0.40 | 14.40 | 5.50 | _ | 0.40 | 0.80 | 0.70 |
| Th | 0.067 | 0.182 | 0.133 | 0.030 | | 0.046 | 0.050 | 0.052 | 0.060 | _ | 0.046 | 0.083 | 0.074 |
| U | 0.010 | 0.034 | 0.020 | 0.006 | _ | < 0.011 | 0.013 | 0.013 | 0.017 | | < 0.011 | 0.011 | 0.023 |
| | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 4. Содержания петрогенных оксидов и несовместимых микроэлементов в изученных образцах

Примечание. Номера образцов отвечают последовательности в табл. 1. Содержания главных и примесных элементов в неминерализованных троктолитах (1, 3, 4) определены в аналитической лаборатории Тасманийского университета (CODES, г. Хобарт, Австралия) – XRF+ICP-MS. Остальные (сульфидоносные) троктолиты изучены в лаборатории GEOLABS (г. Онтарио, Канада), см. пояснения к аналитическим методам.

| Компо- нент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----------------|--------|-------|--------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| S, мас.% | | 0.19 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.003 | 0.006 | 2.82 | 0.76 | 0.003 | | 0.09 | 0.02 |
| Se, г/т | < 0.4 | 0.70 | <0.4 | <0.4 | | <0.4 | < 0.4 | 5.90 | 1.50 | | <0.4 | <0.4 | <0.4 |
| Te | < 0.05 | 0.49 | < 0.05 | < 0.05 | | 0.05 | 0.04 | 0.69 | 0.29 | | 0.03 | 0.21 | 0.16 |
| Zn | 47 | 76 | 58 | 59 | 48 | 71 | 70 | 163 | 63 | 48 | 72 | 54 | 69 |
| Cu | 9 | 1084 | 20 | 30 | 73 | 34 | 33 | 3335 | 1240 | 9 | 5 | 486 | 372 |
| Co | 754 | 814 | 1138 | 1143 | 805 | 863 | 1022 | 4668 | 2000 | 641 | 1105 | 1011 | 1229 |
| Ni | 101 | 80 | 133 | 150 | 100 | 159 | 136 | 267 | 153 | 99 | 147 | 105 | 133 |
| Mo | 0.019 | 0.090 | 0.015 | 0.015 | | 0.080 | 0.060 | 0.120 | 0.260 | | 0.070 | 0.330 | 0.170 |
| Ag | | 0.31 | | | | 0.03 | 0.02 | 1.74 | 0.73 | | 0.01 | 0.15 | 0.11 |
| Cd | 0.008 | 0.065 | 0.011 | 0.020 | | 0.024 | 0.027 | 0.453 | 0.301 | | 0.031 | 0.036 | 0.037 |
| Sn | 0.032 | 0.330 | 0.043 | 0.272 | | 0.210 | 0.340 | 0.820 | 0.410 | | 0.210 | < 0.16 | 0.200 |
| Pb | 0.33 | 2.40 | 0.32 | 1.10 | | 0.80 | 0.40 | 14.40 | 5.50 | | 0.40 | 0.80 | 0.70 |
| Аи, мкг/т | | 40.0 | | | | <0.4 | 1.2 | 63.1 | 7.5 | | 0.4 | 31.3 | 23.4 |
| Ir | | 7.3 | | | | 3.3 | 5.6 | 8.5 | 6.3 | | 5.9 | 8.6 | 7.8 |
| Pd | | 138.0 | | | | 4.5 | 13.7 | 252.0 | 89.1 | | 13.3 | 232.0 | 136.0 |
| Pt | | 188.0 | | | | 6.0 | 11.8 | 189.0 | 63.7 | | 26.4 | 182.0 | 117.0 |
| Rh | | 12.5 | | | | 2.3 | 2.2 | 8.5 | 5.8 | | 1.7 | 10.5 | 8.3 |
| Ru | | 12.9 | _ | | | 9.8 | 9.7 | 10.2 | 8.0 | | 8.5 | 7.9 | 11.5 |
| S/Te | | 3857 | | | | 600 | 1500 | 40884 | 26335 | | 1000 | 4318 | 1254 |
| S/Se | | 2700 | | | | | | 4781 | 5091 | | | | |

Таблица 5. Концентрации халькогенов и халькофильных элементов в изученных образцах

Примечание. Номера образцов отвечают последовательности в табл. 1 и 4.

дочка на рис. 9), оказывается близок составу троктолитов с сульфидной минерализацией высокомедистого типа, т. е. сульфидов, представляющих наиболее поздние и низкотемпературные стадии эволюции iss-pacтворов (см. рис. 5). Физико-химическая трактовка этого противоречия дается при обсуждении результатов.

Значение S/Se и Se/Te отношений в породах. Интервал мантийных значений отношения S/Se (2850—4350) традиционно используется для определения минерализованных пород и сульфидных фаз, сохранивших метку первичного мантийного происхождения [Queffurs, Barnes, 2015; Holwell et al., 2015]. Принято считать, что повышенные отношения S/Se > 4350 могут указывать на контаминацию коровых пород, а относительно низкие значения S/Se < 2850 являются результатом потери серы в постмагматических процессах [Smith et al., 2016]. Данные для сульфидоносных троктолитов демонстрируют пограничные значения, которые указывают, скорее, на мантийный источник с низким вкладом контаминированного компонента и незначительную роль вторичных процессов (см. табл. 5). При этом надо учитывать альтернативный механизм повышения S/Se в сульфидах и минерализованных породах, связанный с возможностью существенной экстракции селена сульфидной жидкостью из силикатной магмы ($D_i^{Sf/Melt}$ для селена составляет порядка 1500 [Smith et al., 2016]) по мере прогрессирующей силикатно-сульфидной несмесимости.

Широкие вариации S/Te отношений (см. табл. 5) можно рассматривать как еще одно свидетельство эволюции протосульфидного вещества. Принимая содержание 19.3 г/т Te и 35.5 мас. % S в исходном сульфиде [Ariskin et al., 2018c], получаем отношение 18394. Наиболее близки этой оценке характеристики образцов 13DV551-4a и -4e (колонки 8, 9 в табл. 5). Они относятся к породам из нижней части зоны Конникова, содержащим максимальное количество продуктов распада моносульфидного раствора — от 60 до 77 % пирротина (± троилит) и пентландита (см. табл. 2). Остальные троктолиты с богатой сульфидами меди минерализацией демонстрируют низкие значения S/Te в интервале от 600 до 4318. Таким образом, относительно предполагаемого исходного сульфида троктолиты разбиваются на две группы: 1) породы с повышенными в 1.4—2.1 раза и 2) резко пониженными отношениями S/Te. Подобные соотношения отвечают законам кристаллизации сульфидных растворов, когда реститовые mss-



Рис. 9. Концентрации легких платиноидов, Аи и Си в зависимости от валового содержания теллура.

Синий цвет относится к нижней части зоны Конникова, розовый — к верхней: *1* — породы с рассеянными медистыми сульфидами, 2 — пегматоидные троктолиты, *3* — обр. 13DV554-1, 13DV554-4 (№ 12, 13 в табл. 4). Для сравнения показаны данные работы [Ariskin et al., 2018c]: пикродолерит (*4*) представляет примитивный материал из зоны закалки (обр. DV30-1); сидеронитовая руда (*5*) — обр. 07DV107-1, а «исходный сульфид» *6* — оценку состава первичной несмесимой сульфидной жидкости при помощи программы КОМАГМАТ-5, которая отвечает 88 %-й кристаллизации примитивного ортокумулата DV30-2 при температуре 1125 °C и содержании в системе 0.13 мас. % сульфида.

ассоциации обеднены легкими платиноидами и Те при комплементарном накоплении этих элементов на фронте кристаллизации в остаточной более медистой сульфидной жидкости [Helmy et al., 2007; Holwell, McDonald, 2007; Дистлер и др., 2016; Синякова и др., 2017, 2019].

Геохимия сульфидных фаз. В поисках дополнительных аргументов, указывающих на геохимическую эволюцию и возможное пространственное разделение фракций протосульфидных жидкостей, мы определили микроэлементный состав главных сульфидных минералов из троктолитов. Методом LA-ICP-MS было изучено шесть образцов: D8/15, D12/15, 13DV551-4, 13DV554-1-3 и -1-12, а также дополнительные препараты для обр. 07DV403-1. Всего получено 148 анализов (Po — 30, Pn — 43, Cpy — 20, Cub — 55) для основных металлов (Fe, Ni, Cu, Co) и 17 микроэлементов (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Re, Zn, Cd, Mo, Pb, Bi, Sb, Se, Te).

Сложность подобных исследований обусловлена фазовой неоднородностью сульфидных зерен, поскольку при последовательном испарении сульфидного вещества и диаметре лазерного пучка 22—40 мкм далеко не всегда опробованы монокристаллы. Тем не менее, контролируя соотношения основных металлов (Fe/Ni для пентландита, Cu/Fe для халькопирита и кубанита), удается оценить степень однородности и получить надежные оценки концентраций в каждой сульфидной фазе, подробнее см. в [Ariskin et al., 2016]. С другой стороны, объектом исследования являются продукты распада mss- и isspастворов, которые (в зависимости от субсолидусных преобразований) могут демонстрировать широкий диапазон составов по главным компонентам для одной и той же минеральной фазы. Это проявляется в вариациях Fe/Ni при изучении пентландита — в среднем 1.50 \pm 0.30. Аналогично, под условно «кубанитом» мы понимаем сульфиды, обычно содержащие < 0.5 мас.% Ni, с параметрами, близкими CuFe₂S₃ (по массе Cu/Fe~0.5) и нестехиометричной, часто микрогетерогенной фазой с повышенными до ~0.7 Cu/Fe-отношениями. В случае халькопирита обычно фиксируются фазы устойчивого состава с Cu/Fe~1. Для продуктов распада mss (смесь пирротина и троилита) в составе испаряемого материала резко



Рис. 10. Концентрации халькогенов, платиноидов, Ag и Au в сульфидных фазах из пикродолерита и изученных троктолитов.

Данные LA-ICP-MS анализов для пикродолерита DV30-1 (1) [Ariskin et al., 2018с], троктолитов с рассеянными (07DV403-1, D8/15, D12/15, 13DV554-1-3 и -12) (2) и пегматоидными (13DV551-4) (3) сульфидами.



Рис. 11. Концентрации халькогенов, платиноидов и серебра в зависимости от родия в пентландите из пикродолерита и изученных троктолитов.

Усл. обозн. см. на рис. 9. Данные LA-ICP-MS анализов из табл. 6. Размах цветных линий отвечает стандартным отклонениям (10).

Составы пентландита в пикродолерите и изученных образцах сульфидоносных троктолитов из зоны Конникова

| Образец | DV30-1 [7] | D12/15 [6] | 07DV403-1 [7] | D8/15 [2] | 13DV551-4a [6] | 13DV554-1-3 [12] | 13DV554-1-12 [10] |
|------------|---------------|---------------|------------------|--------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| Fe, мас. % | 35.22 (2.17) | 37.23 (0.64) | 39.38 (0.75) | 36.14 (1.29) | 34.82 (1.12) | 39.92 (1.59) | 39.70 (2.81) |
| Ni | 27.35 (2.38) | 24.71 (1.16) | 24.57 (2.00) | 24.96 (0.14) | 27.94 (1.29) | 22.60 (1.97) | 22.21 (2.99) |
| Cu | 0.07 (0.13) | 1.24 (0.96) | 0.42 (0.29) | 1.92 (1.43) | 0.10 (0.17) | 0.42 (0.85) | 1.11 (1.75) |
| Со | 1.39 (0.27) | 0.84 (0.07) | 1.01 (0.35) | 1.02 (0.24) | 1.18 (0.13) | 1.02 (0.15) | 0.96 (0.24) |
| S* | 35.96 | 35.97 | 34.62 | 35.96 | 35.96 | 36.04 | 36.02 |
| Se, г/т | 95.6 (26.5) | 530 (171) | 423 (86) | 232 (54) | 111 (53) | 849 (277) | 654 (272) |
| Те | 30.0 (34.7) | 66 (37) | 31 (29) | 46 (12) | 17 (21) | 43 (45) | 27 (20) |
| Zn | 2.4 (3.7) | 21 (16) | 1.8 (2.2) | 289 (248)** | 4.7 (3.1) | 3.6 (2.9) | 5.5 (4.7) |
| Mo | 0.02 (0.02) | 0.21 (0.13) | 9.1 (13.3) | 0.12 | 0.8 (0.5) | 1.1 (1.7) | 5.8 (13.7) |
| Ag | 16.0 (10.2) | 10.6 (4.8) | 11.5 (3.7) | 27.2 | 14.7 (6.3) | 17.8 (24.1) | 19.6 (16.8) |
| Cd | 0.01 (0.01) | 2.0 (1.2) | 0.19 (0.09) | 7.4 (4.9) | 1.8 (0.6) | 1.9 (1.0) | 1.1 (0.9) |
| Sb | 0.13 (0.12) | 0.39 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| Pb | 5.1 (3.9) | 14.9 (9.1) | 3.8 (3.2) | 80 (58)** | 12.3 (5.7) | 28.86 | 19.8 (19.2) |
| Os | 0.36 (0.26) | 2.0 (2.4) | 2.8 (1.9) | 1.4 (0.4) | н.о. | 4.2 (3.3) | 2.7 (1.8) |
| Ir | 0.021 (0.022) | 0.67 (0.79) | 1.7 (0.8) | 1.3 (0.8) | 0.12 (0.05) | 6.7 (4.0) | 3.8 (3.8) |
| Ru | 2.0 (2.0) | 2.9 (3.2) | 1.8 (1.6) | 3.7(1.6) | 0.38 (0.04) | 7.6 (4.7) | 3.6 (2.4) |
| Rh | 0.67 (0.90) | 2.2 (1.0) | 8.0 (4.2) | 3.4 (1.4) | 1.0 (1.6) | 23.1 (7.2) | 11.1 (8.8) |
| Pd | 11.3 (4.1) | 5.2 (4.9) | 64 (50) | 10.1 (4.0) | 0.29 (0.15) | 34 (29) | 19 (33) |
| Pt | 0.054 | 0.06 (0.01) | 0.08 | 0.09 | н.о. | 0.04 (0.02) | 0.04 (0.03) |
| Au | н.о. | н.о. | 0.04 | н.о. | » | 0.04 (0.04) | 0.05 (0.04) |

Примечание. Составы пентдандита определены методом LA-ICP-MS в Тасманийском университете (см. текст); данные для пикродолерита DV30-1 см. табл. 4 в работе [Ariskin et al., 2018с]. В квадратных скобках – число анализов, в круглых скобках указаны стандартные отклонения (1σ); их отсутствие означает единственность измерения; н.о. – не определено (ниже чувствительности).

*По разности от 100 %.

** Вероятны включения сфалерита и галенита.

преобладает железо (около 63.5 мас. %), при этом суммарное содержание (Ni + Cu) не превышает одного 1 мас. %. На рис. 10 представлены все данные о концентрации халькогенов, платиноидов, Ag и Au в сульфидных фазах из изученных троктолитов; для сравнения показаны составы примитивных сульфидов из пикродолерита зоны закалки [Ariskin et al., 2018с].

Эти результаты подтверждают наблюдения, что в сульфидах расслоенных массивов максимальные концентрации Os, Ir, Ru, Rh, Pd и Te типичны для пентландита [Barnes et al., 2008]. В случае Ag и Se видим соизмеримые содержания этих элементов в пентландите и кубаните, тогда как концентрации Pt и Au во всех сульфидных зернах редко превышают 0.01 г/т (см. рис. 10), чаще — за пределами чувствительности метода. Такая же картина характерна для распределения платины и золота в сульфидах из ультрамафитов базальной зоны и закаленных пород Йоко-Довыренского массива [Ariskin et al., 2016, 2018с] (см. рис. 10, усл. 1). С учетом сульфидного контроля этих элементов в троктолитах (см. рис. 9) мы связываем подобные соотношения с обособлениями основной массы платины в виде мончеита (см. рис. 7, 8), а Au — субмикронных выделений высокопробного электрума.

При сопоставлении данных для кубанита и пентландита устанавливается еще одна закономерность. В первом случае наблюдается перекрытие концентраций благородных металлов и халькогенов в продуктах кристаллизации iss и mss (см. рис. 10, усл. 3). Для пентландита отмечаем бимодальность распределения Te и Pd: минимальные содержания этих элементов характерны для пегматоидных (производных от Mss) сульфидов, причем подобные вариации достигают 2—3 порядков. Этот факт согласуется с выводом, основанным на анализе S/Te отношений в троктолитах, что mss-ассоциации пегматоидных сульфидов в целом обеднены Pd и Te по сравнению с продуктами распада iss-сульфидных растворов. Более наглядно это проявлено при сопоставлении средних составов пентландита в каждом из образцов в табл. 6 и на рис. 11, где вариации содержаний показаны в зависимости от концентрации родия. Выбор родия в качестве показателя эволюции состава пентландита (как главного концентратора благородных металлов в продуктах эволюции mss- и iss-растворов) объясняется отсутствием собственных фаз в сульфидоносных троктолитах и последовательным обогащением более медистых фракций сульфидов (см. рис. 11). Такое поведение согласуется с результатами экспериментов [Mungall, 2005], которые предсказали резкое снижение коэффициента распределения Rh между mss и остаточным сульфидом в условиях ниже QFM в модельных системах. Экспериментальные измерения собственной летучести кислорода в оливине из довыренских кумулатов указывают на интервал ниже QFM, примерно до QFM-2.5 [Арискин и др., 20176].

Данные рис. 11 показывают, что в случае Se, Pd, Ru и Ir наблюдается отчетливая положительная ковариация с родием, причем минимальные содержания типичны для пегматоидных Fe-Ni сульфидов (обр. 13DV551-4a), а максимальные — для богатых сульфидами меди вкраплений из верхней части зоны Конникова (обр. 13DV554-1-3 и -12). При этом состав пентландита mss-ассоциации из основания зоны Конникова в среднем близок пентландиту, представляющему примитивные сульфиды из зоны за-калки (DV30-1, см. табл. 6). В случае теллура такая ковариация нарушается, очевидно, в связи с образованием мончеита Pt (Te, Bi)₂, крупные выделения которого отмечаются по периферии и внутри сульфидных зерен (см. рис. 7, 8). Вероятно, по той же причине отсутствуют признаки накопления серебра в пентландите, поскольку в верхах зоны Конникова теларгпалит (Pd, Ag)₃Te (наравне с котульскитом) обычно сопутствует обособлениям мончеита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблема образования локальной (в отдельных участках) или латеральной (рифы) ЭПГ-минерализации в расслоенных интрузивах сводится к ответу на два главных вопроса: 1) фазовая природа концентратора благородных металлов, способного к перемещению и отложению платиноидов, золота и серебра в количествах, в тысячи раз превышающих содержание в исходных магмах, и 2) физический механизм переноса и концентрирования этого носителя ЭПГ в породах-кумулатах. В теории рудообразования обсуждаются две концепции, причем в обоих важную роль играет присутствие сульфидов. Это связано с минералогией пород, вмещающих ЭПГ-рифы, обычной особенностью которых является малосульфидная минерализация [Maier, 2005].

Первая гипотеза предполагает экстракцию платиноидов из магмы сульфидными расплавами, которые возникают в результате силикатно-сульфидной несмесимости [Campbell, Naldrett, 1979; Naldrett, 2004] и под действием гравитации могут перемещаться вниз, собираясь в слои частично закристаллизованных кумулатов [Godel, 2015; O'Driscoll, González-Jiménez, 2016]. Альтернатива оформилась в 90-х годах прошлого столетия под влиянием работ [Boudreau, McCallum, 1992 a, b], где авторы допустили возможность растворения ЭПГ-содержащих сульфидов поздним хлор- и водосодержащим флюидом и его миграцию вверх, с последующим переотложением обогащенного судьфидного вещества на фронте флюидного насыщения. В качестве главных аргументов обычно приводится способность ЭПГ образовывать устойчивые хлоридные комплексы, присутствие хлорапатита и обнаружение Cl-содержащих включений в минералах из некоторых рудоносных комплексов.

Проблема в том, что повышенные содержания хлора в образцах, как правило, приурочены к верхним частям и контактам расслоенных интрузивов, где коррелируют с максимальным количеством интеркумулусного расплава и накоплением других несовместимых компонентов [Cawthorn, 1994; Барков, Hukuфopoв, 2015]. Ультраобедненность троктолитов Довырена редкими землями, Y, Zr, Hf, Ti, P, U, Th, Ba и Rb [Ariskin et al., 2018b] указывает на крайне низкую пористость кумулатов и вероятное обеднение хлором. Это объясняет, почему в этих адкумулатах (включая сульфидоносные) нам не удалось найти ни одного зерна хлорапатита. По этой причине идея переноса сульфидов и ЭПГ Cl-содержащими флюидами сквозь массу троктолитов представляется маловероятной. Напротив, установлено, что эти породы консервировали в составе только следы сильновосстановленных легких газов H_2 , CH_4 и CO [Konnikov et al., 2000; Opcoeв, 2019], тогда как в сульфидоносных разновидностях наблюдается накопление относительно тяжелых летучих компонентов, включая Se, Te, Mo и другие элементы, проявляющие халькофильные свойства (Sn, Pb, Cd, Ag, Au и платиноиды, см. табл. 5).

Учитывая шлирообразную форму обособлений с рассеянными сульфидами (см. рис. 2) и пойкилитовую структуру пегматоидных прожилков (см. рис. 3), а также незначительное присутствие вторичных гидросиликатов (см. п.п.п. в табл. 4), приходим к выводу, что минерализация троктолитов дает пример аккумуляции сульфидов «в чистом виде», когда отсутствует необходимость привлечения крупномасштабного флюидного переноса. Это не означает, что реакции с участием флюидов не играли никакой роли при последующей эволюции сульфидоносных кумулатов. Мы полагаем, что растворенные в сульфидном веществе компоненты (включая некоторое количество воды) оказали локальное влияние на разнообразие продуктов низкотемпературных преобразований продуктов субсолидусного распада, особенно по периферии протосульфидных агломераций в процессе их кристаллизации *in situ*. Подобная трактовка явления позволяет абстрагироваться от наложенных и дополнительных факторов и применительно к сульфидоносным троктолитам сосредоточиться на параметрах формирования и эволюции исходных сульфидных жидкостей в толще затвердевающих троктолитовых кумулатов.

Интерпретация линий сульфидного контроля. Тот факт, что максимальные концентрации халькогенов в троктолитах отвечают максимуму валового содержания серы (см. табл. 5), а концентрации Pd, Pt, Au и Cu коррелируют с теллуром (см. рис. 9), свидетельствует, что распределение благородных металлов контролируется количеством сульфидов. Следствием этого являются положительные ковариации платиноидов и меди, которые традиционно рассматривают в виде характеристических зависимостей, в частности, отношения Cu/Pd от Pd [Naldrett, 2004]. Сублинейный характер этих трендов находит простое объяснение как результат монотонной эволюции состава сульфидов в процессах силикатно-сульфидной несмесимости по закону, вытекающему из рассмотрения бинарной системы силикатный расплав—сульфидная жидкость [Campbell, Naldrett, 1979]:

$$Y_i^{Sf} = X_i^{Magma} D_i^{Sf/Melt} \frac{R+1}{R+D_i^{Sf/Melt}},$$
(1)

где Y_i^{Sf} и X_i^{Magma} — содержания *i*-го элемента в сульфиде и исходной магме, $D_i^{Sf/Melt}$ — равновесный коэффициент распределения сульфид-расплав, а R — так называемый R-фактор, равный отношению массы расплава (магмы) f_{Melt} к количеству выделившейся сульфидной фазы f_{Sf} , т.е. $R = f_{Melt}/f_{Sf}$ В этом случае любая точка на кривых природной зависимости Cu/Pd от Pd интерпретируется как продукт последовательного обеднения сульфидов Pd и Cu, но с разной скоростью, поскольку коэффициенты распределения Pd между сульфидом и расплавом на 1.5—2.0 порядка превышают таковые для меди [Mungall, Brenan, 2014]. Графические реконструкции с использованием R-фактора приводятся в сотнях публикаций и на протяжении нескольких десятилетий являются основой интерпретации геохимических трендов минерализованных пород и сортности сульфидных руд.

А.А. Арискин с соавторами [2017а] обратили внимание, что этот подход не применим к системам, изначально недосыщенным относительно сульфида, а в случае проявления силикатно-сульфидной несмесимости в интеркумулусе должно учитываться количество кристаллов и пропорция выделения сульфида относительно других минеральных фаз. В общем случае уравнение эволюции состава сульфида в многофазовой системе имеет вид:

$$Y_i^{Sf} = X_i^{Magma} D_i^{Sf/Melt} \frac{(R+1)}{(R+D_i^{Sf/Melt})(1-f_{Crvs})},$$
(2)

где параметр f_{Crys} — суммарная доля силикатных фаз и оксидов, кристаллизующихся в гетерогенной смеси породообразующих минералов, несмесимых сульфидов и остаточного расплава. Корректное решение этой задачи предполагает использование алгоритмов, позволяющих моделировать разные стадии сульфидной ликвации на фоне последовательной кристаллизации исходных магм и примитивных кумулатов [Ariskin et al., 2018а].

Природа бимодальности сульфидного вещества. В случае сульфидоносных троктолитов Довырена идея последовательной эволюции состава несмесимых сульфидных жидкостей сталкивается с явным противоречием. Состав пикродолерита с примитивными сульфидами [Ariskin et al., 2018с] по всем пяти элементам на рис. 9 практически совпадает с породами, включающими рассеянную минерализацию с преобладанием сульфидов меди. И, наоборот, крайне обедненные МПГ пегматоидные разности (с преобладанием продуктов mss (см. рис. 8)) оказываются близки троктолитам из верхней части зоны Конникова, несущими более медистую сульфидную и разнообразную ЭПГ-минерализацию (см. рис. 7). Это связано с разным количеством сульфидного материала в изученных образцах. На рис. 12 показаны те же данные, пересчитанные на 100 % сульфидной массы по схеме [Ariskin et al., 2018с].

Эти соотношения показывают, что усредненный сульфидный материал троктолитов по составу разделяется на две контрастные группы — резко обедненные платиноидами, Au, Cu и Te и в 10—50 раз обогащенные. Причем первые несколько беднее халькофильными элементами по сравнению с прогнозным составом наиболее примитивного сульфида (красная звездочка на рис. 12), а вторые заметно богаче. Это позволяет предполагать ограниченные масштабы фракционирования несмесимых сульфидов по мере кристаллизации троктолитовых кумулатов и искать причины столь контрастных различий в постликвационной и, вероятно, субсолидусной эволюции исходных сульфидных систем. На это указывают особенности минералогии сульфидных фаз, которые позволяют отнести группу наиболее обедненных ЭПГ сульфидов к продуктам кристаллизации mss, а группу обогащенных платиноидами и золотом сульфидов — к относительно поздним дериватам iss-типа (см. рис. 5, 6). Этот вывод подкрепляется данными LA-ICP-MS исследований микроэлементного состава сульфидных фаз (см. рис. 10, 11).



Рис. 12. Нормированные концентрации легких платиноидов, Аи и Си в зависимости от нормированного содержания теллура.

Усл. обозн. см. на рис. 9. Нормировка проводилась путем пересчета валовых концентраций элементов на 100 % сульфидной массы в породе, при этом исходный сульфид представляет оценку состава наиболее примитивной сульфидной жидкости, полученную по результатам моделирования при помощи программы КОМАГМАТ-5 [Ariskin et al., 2018 a, c].

Таким образом, совокупность минералогических особенностей и геохимических сигналов соответствует известным законам эволюции многокомпонентных сульфидных расплавов, при последовательной кристаллизации которых образуются моносульфидный и серия более низкотемпературных растворов, продуцирующих более медистые и богатые ЭПГ остаточные системы [Holwell, McDonald, 2007; Helmy et al., 2007; Дистлер и др., 2016; Синякова и др., 2017, 2019; Sinyakova et al., 2019]. Интересно, что близкие к мантийным отношения S/Se и аномально высокие S/Te в богатых продуктами mss пегматоидных троктолитах (колонка 8, см. табл. 5) согласуются с экспериментально установленными вариациями Se/Te отношения при кристаллизации mss-растворов [Helmy et al., 2010; Brenan, 2015].

Эволюция сульфидных растворов и образование минералов ЭПГ. Предложенная схема постликвационной эволюции протосульфидного вещества имеет очевидные следствия в отношении платинометалльных и других фаз, которые выделялись на разных стадиях кристаллизации и субсолидусного преобразования mss- и iss-растворов. При этом ортомагматическая история сульфидов задает геохимический фон, который предопределяет не только условия формирования и последующие изменения фазового состава Cu-Ni-Fe-сульфидных ассоциаций, но также разнообразие ЭПГ-минерализации. Мы выделяем четыре главные стадии:

1. Зарождение и агломерация первых несмесимых сульфидных глобул в межзерновом пространстве кристаллизующихся кумулатов при температурах несколько выше 1200 °С — см. расчеты при помощи программы КОМАГМАТ-5 [Ariskin et al., 2018с]. На этом этапе происходит первичная экстракция благородных металлов и халькогенов из интеркумулусных расплавов.

2. Миграция протосульфидных обособлений вниз по мере затвердевания оливин-плагиоклазовых кумулатов, вероятно, по механизму выдавливания межзернового порового расплава под действием силы тяжести [Chung, Mungall, 2009]. Эта стадия не предполагает существенного обмена благородными металлами между сульфидной фазой и силикатным веществом, если нижележащие кумулусные слои уже прошли стадию силикатно-сульфидной несмесимости.

 Задержка крупных обособлений на фронте критически низкой пористости в нижней части троктолитовой зоны и начало кристаллизации моносульфидного раствора при близких к солидусным темпе-

Рис. 13. Гетерофазовое выделение фрудита и ЭПГ-содержащего теллура на границе пирротина и кубанита в пегматоидном сульфиде.

ратурах, вероятно, ниже ~1100 °C [Kullerud et al., 1969]. Соответственно, фракционирование состава остаточных сульфидов по линии накопления Cu, платиноидов, Au, Ag и халькогенов.

4. Пространственное разделение mss-рестита и комплементарных сульфидных жидкостей, вероятно, в условиях максимально широкого поля стабильности коннодной ассоциации mss + iss + сульфидный расплав при ~900—820 °C [Craig, Kullerud, 1968; Tsujimura, Kitakaze, 2004], т.е. при температурах на 150—200 °C ниже сухого солидуса насыщенного оливином и плагиоклазом габброноритового расплава [Арискин и др., 2017а]. Этот процесс мог происходить посредством просачивания высокомедистых и богатых ЭПГ-фракций на самых поздних этапах затвердевания кумулуса — по контракционным трещинам и микропоровым каналам



с образованием гетерогенных шлиров и гнезд сульфидного материала в троктолитовой матрице (см. рис. 2).

Дальнейшая история первичных сульфидных ассоциаций включает субсолидусные реакции и серию полифазовых распадов mss- и iss-растворов. Верхний предел этих преобразований отвечает температурам около 800 °C, которые согласуются с минимальными температурами равновесной кристаллизации расплавов в синтетических Cu-Ni-Fe сульфидных системах [Craig, Kullerud, 1968; Tsujimura, Kitakaze, 2004]. При фракционной кристаллизации сульфидных расплавов возможно образование более низкотемпературных дериватов, вплоть до борнит-tss эвтектики при температуре около 580 °С, где tss — матрица состава ~Fe₂₁Ni₂₄Cu₁₀S₄₅ [Синева и др., 2018]. Судя по присутствию виоларита (FeNi₂S₄) и пирита, запись субсолидусных преобразований в пегматоидных сульфидах прослеживается до температур 450—250 °C [Craig, 1971, 1973]. В случае богатой сульфидами меди рассеянной минерализации типоморфной фазой является талнахит Cu₉Fe₈S₁₆, который (в системе Cu-Fe-S) представляет продукт распада iss при 520 °C [Cabri, 1973], а при температурах ниже 230 °C превращается в другие полиморфы [Raghavan, 2004]. Таким образом, возможный диапазон температур формирования благородно-металльной минерализации, связанной с сульфидами, естественно разделить два этапа, сопряженных (1) с образованием и кристаллизацией несмесимых сульфидных жидкостей (~1100—800 °C, возможно, несколько ниже) и (2) постсолидусными преобразованиями сульфидных фаз (mss, iss и продукты их распада) по мере остывания вмещающих кумулатов при температурах примерно от 800 до 250 °C.

Альтернативной точки зрения придерживается Э.М. Спиридонов, который полагает, что большая часть минералов благородных металлов (Pd, Pt, Au, Ag) в виде халькогенов (± Sn, As, Sb, Ge) и постмагматических интерметаллидов представляют пневматолитово-метасоматические образования на контактах сульфидных зерен и внутри силикатной матрицы — при участии флюидов, порожденных Fe-Cu-Niсульфидными расплавами [Спиридонов и др., 2019а, б]. Эту позицию разделяют не все соавторы отмеченных публикаций, поскольку применительно к довыренским троктолитам «метасоматическая» гипотеза встречает ряд трудностей. Во-первых, вызывает вопрос возможность метасоматических реакций, которые могли бы привести к образованию субмикронных включений и относительно крупных зерен МПГ непосредственно внутри сульфидов (см. рис. 7, *a*; 8, *a–в*). Во-вторых, сложно отнести к «силикатной матрице» практически бинарную смесь кумулусного оливина и плагиоклаза, слагающих 97– 99 % объема троктолитов (см. табл. 1). При этом приходится допускать фантомную природу флюидов, не оставивших значимых следов в минералогии этих адкумулатов. Кроме того, вызывает сомнение, что метасоматические процессы могут объяснить устойчивость геохимических характеристик выделенных типов сульфидного материала, которые отвечают законам кристаллизации Cu-Ni-Fe-PGE-Au-Te-S систем (см. рис. 11, 12). Наконец, за рамками метасоматической парадигмы остается высокотемпературный интервал первого этапа (1100-800 °C), для которого существуют многочисленные экспериментальные данные о выделении висмотеллуридов и арсенидов Pt и Pd из сульфидных расплавов [Helmy et al., 2007, 2010; Синякова и др., 2017, 2019; Sinyakova et al., 2019].

Особый интерес представляют экспериментальные доказательства ликвации–расщепления ЭПГ-Ві-Те-содержащих сульфидных расплавов при 920—825 °C с образованием глобул существенно теллуридных жидкостей, обогащенных Ві и платиноидами [Helmy et al., 2007]. Эти данные явились основанием для вывода о существовании области несмесимости остаточных сульфидных систем при достижении критических значений Te/S в области температур несколько выше солидуса и частичной экстракции платиноидов в расплавы висмутотеллуридов. На рис. 13 показано овальное гетерофазовое образование (возможно, срез каплевидного выделения), которое было обнаружено в препарате пегматоидного троктолита 13DV551-4а на границе пирротина и кубанита. Яркая фаза — фрудит (Pd, Pt, Ir, Au) Bi₂, светло-серая — Ru-Pt-Se-Pb-содержащий теллур, где содержание Te чуть выше 85 мас. %, а суммарное содержание свинца, селена и ЭПГ около 3 мас. % (остальные элементы — Fe, Cu, Cd, O). Низкая сумма для этого анализа (92.5 %) и присутствие кислорода не позволяет говорить о надежной характеризации этой фазы, но мы отмечаем столь необычную находку, поскольку ее можно интерпретировать как свидетельство ликвации ЭПГ+Ві-содержащих теллуридных расплавов из сульфидной жидкости при кристаллизации mss ± iss растворов с последующим фазовым распадом [Helmy et al., 2007, 2010].

Анализ возможности и экспериментальная аргументация в пользу образования МПГ в области субсолидуса сульфидных систем выходит за рамки данной статьи. Отметим только, что длительная история остывания довыренских кумулатов [Ariskin et al., 2018b] предполагает своего рода отжиг минеральных ассоциаций и собирательную перекристаллизацию первичных зерен сульфидных и ЭПГ-фаз с образованием более совершенных индивидов, возможно, с участием летучих компонентов из сульфидных растворов. Весьма вероятно, что низкотемпературная стадия второго этапа сопровождалась также гидротермально-метасоматическими преобразованиями новообразованных фаз под действием позднемагматических флюидов или наложенных (вторичных) процессов. Подобный сценарий почти не оставляет шансов для реконструкции состава и условий формирования исходного сульфидного вещества, если опираться только на диагностику наблюдаемых минеральных фаз и результаты LA-ICP-MS исследований состава сульфидов. Эта генетическая запись присутствует в геохимии пород, пересчитанных на 100 % сульфидной массы [Ariskin et al., 2018с].

выводы

Проведенные исследования показывают, что фазой-носителем благородных металлов, халькогенов (Se, Te) и других халькофильных элементов (Sn, Pb, Mo, Cd) в троктолитах являлись протосульфидные расплавы и их производные. Геохимические особенности этих систем отвечают продуктам кристаллизации сульфидного прекурсора, близкого по составу несмесимой сульфидной жидкости, установленной при изучении базальных ультрамафитов Довырена [Ariskin et al., 2018c]. Таким образом, вопрос о природе подвижного агента, транспортирующего платиноиды, золото и серебро в толще троктолитовых кумулатов, с физико-химической точки зрения представляется решенным. При этом проблема концентрирования благородных металлов трансформируется в плоскость конкретных физических механизмов и характеристик гетерогенной среды (реология, проницаемость, смачиваемость сульфидом разных фаз и т.д.), в которой возможны: а) пространственное отделение iss-жидкостей от mss-рестита, б) их инфильтрация вниз и в) механическая аккумуляция на фазовых границах критически низкой проницаемости. Заметим, что идея обособления и аккумуляции низкотемпературных фракций iss-подобных расплавов в интрузивных телах не нова [Mungall, 2007], но представленный нами материал впервые демонстрирует комплексное решение проблемы.

На данном этапе трудно сказать, в какой мере эти наблюдения и результаты применимы к анортозитам Главного рифа с богатой ЭПГ-минерализацией. По ряду признаков геохимические характеристики этих пород, особенности минералогии сульфидов и МПГ близки сульфидоносным троктолитам [Ariskin et al., 2018b; Орсоев, 2019; Спиридонов и др., 2019a, б]. Вместе с тем установлены тонкие отличия в химизме благороднометалльных фаз [Спиридонов и др., 2019a], что надо учитывать при развитии модели дифференциации и перколяции сульфидов как фактора концентрирования благородных металлов в довыренской камере.

И последнее — касательно гипотезы флюидного переноса богатого ЭПГ-материала. Среди сторонников этих идей распространено мнение, что в качестве транспортирующего агента флюидный поток способен к «сбросу» рудных компонентов и дальнейшей миграции наверх, фактически не оставив геохимических следов в зоне минерализации. Подобные механизмы нельзя ни доказать, ни опровергнуть. Но если принять такую точку зрения, в случае довыренских троктолитов придется признать, что было, как минимум, два типа таких потоков, которые несли S, Se, Te, Au, Ag, Cu и платиноиды в соотношениях, отвечающих законам кристаллизации mss- и iss-сульфидных растворов, при этом не смешиваясь между собой и не взаимодействуя с проточными кумулатами. Авторы благодарны Д. Хатчинсону (CODES, Хобарт, Австралия) и Э.М. Спиридонову (МГУ) за помощь в диагностике МПГ и фазового разнообразия сульфидов. Мы также высоко ценим помощь Карстена Гоемана и Сары Жильберт из Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) при съемках высокого разрешения и обработке результатов LA-ICP-MS исследований сульфидов. Выражаем признательность научным рецензентам работы — А.В. Соболеву, Н.Д. Толстых и А.Э. Изоху за содержательные комментарии, которые позволили улучшить окончательную версию рукописи. Статья проходит под номером 1384 в Ведущем АRС центре изучения флюидных систем от ядра до коры, Перт, Австралия (http://www.ccfs.mq.edu.au).

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 16-17-10129. Аналитические исследования в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ проводились с использованием микроанализатора JEOL JXA-8230, приобретенного за счет средств программы развития Московского университета (аналитики Н.Н. Коротаева, В.О. Япаскурт).

ЛИТЕРАТУРА

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Костицын Ю.А., Меффре С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсоев Д.А. Геохронология довыренского интрузивного комплекса в неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия, 2013, № 11, с. 955—972.

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Маас Р., Костицын Ю.А., Э. Мак-Нил Э., Меффре С., Николаев Г.С., Кислов Е.В. Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (3), с. 528—556.

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). Петрозаводск, КНЦ РАН, 2015б, с. 289—291.

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

Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В., Кадик А.А., Николаев Г.С. Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине) // Геохимия, 2017б, т. 55, № 7, с. 579—593.

Барков А.Ю., Никифоров А.А. Новый критерий поиска зон платинометалльной минерализации типа «Кивакка Риф» // Вестн. ВГУ. Серия Геология, 2015, № 4, с. 75—83.

Гурулев С.А. Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М., Наука, 1965, 122 с.

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.

Дистлер В.В., Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Поведение благородных металлов при фракционной кристаллизации богатых медью сульфидных расплавов // ДАН, 2016, т. 469, № 4, с. 461—464.

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.

Мануйлова М.М., Зарубин В.В. Вулканогенные породы докембрия Северного Прибайкалья. Л., Наука, 1981, 88 с.

Орсоев Д.А. Анортозиты малосульфидного платиноносного горизонта (Риф I) в верхнерифейском Йоко-Довыренском массиве (Северное Прибайкалье): новые данные по составу, ЭПГ-Си-Ni минерализации, флюидному режиму и условиям образования // Геология рудных месторождений, 2019, т. 61, № 4, с. 15—43.

Орсоев 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.

Орсоев Д.А., Мехоношин А.С., Канакин С.В., Бадмацыренова Р.А., Хромова Е.А. Габбро-перидотитовые силлы верхнерифейского довыренского интрузивного комплекса (Северное Прибайкалье, Россия) // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (5), с. 589—605.

Рыцк Е.Ю., Шалаев В.С., Ризванова Н.Г., Крымский Р.Ш., Макеев А.Ф., Риле Г.В. Олокитская зона Байкальской складчатой области: новые изотопно-геохронологические и петрохимические данные // Геотектоника, 2002, № 1, с. 29—41. Синёва С.И., Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Новожилова О.С. Кристаллизация квазибинарной эвтектики bnss-tss в системе Cu—Fe—Ni—S // Конденсированные среды и межфазные границы, 2018, т. 20, № 4, с. 650—658.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Борисенко А.С. Влияние примесей As, Bi, Te на поведение платиновых металлов при фракционной кристаллизации сульфидной магмы // ДАН, 2017, т. 477, № 4, с. 470—474.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Борисенко А.С., Карманов Н.С. Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) сульфидных расплавов // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (6), с. 820—842.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (9), с. 1356—1378.

Спиридонов Э.М., Орсоев Д.А., Арискин А.А., Николаев Г.С., Кислов Е.В., Коротаева Н.Н., Япаскурт В.О. Нд- и Сd-содержащие минералы Pd, Pt, Au, Ag сульфидоносных базитов и гипербазитов Йоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // Геохимия, 2019а, т. 64, № 1, с. 43—58.

Спиридонов Э.М., Орсоев Д.А., Арискин А.А., Кислов Е.В., Коротаева Н.Н., Николаев Г.С., Япаскурт В.О. Германийсодержащие минералы палладия – палладогерманид Pd₂Ge, Ge-паоловит Pd₂(Sn,Ge), звягинцевит сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива, Прибайкалье // Геохимия, 2019б, т. 64, № 5, с. 554—558.

Толстых Н.Д., Орсоев 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., Kislov E.V., Danyushevsky L.V., Nikolaev G.S., Fiorentini M.L., Gilbert S., Goemann 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 // Mineral. Deposita, 2016, v. 51, p. 993—1011.

Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. The COMAGMAT-5: Modeling the effect of Fe-Ni sulfide immiscibility in crystallizing magmas and cumulates // J. Petrol., 2018a, v. 59, p. 283—298.

Ariskin A., Danyushevsky L., Nikolaev G., Kislov E., Fiorentini M., McNeill A., Kostitsyn Yu., Goemann K., Feig S., Malyshev A. The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): Insights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu-Ni-PGE fertility // Lithos, 2018b, v. 302—303, p. 242—262.

Ariskin A.A., Nikolaev G.S., Danyushevsky L.V., Fiorentini M., Kislov E.V., Pshenitsyn I.V. Genetic interpretation of the distribution of PGE and chalcogens in sulfide-mineralized ultramafic rocks from the Yoko-Dovyren layered intrusion // Geochemistry International, 2018c, v. 56, p. 1322—1340.

Barnes S.-J., Prichard H.M., Cox R.A., Fisher P.C., Godel B. The location of the chalcophile and siderophile elements in platinum-group element ore deposits (a textural, microbeam and whole rock geochemical study): Implications for the formation of the deposits // Chem. Geol., 2008, v. 248, p. 295—317.

Boudreau A.E., McCallum I.S. Infiltration metasomatism in layered intrusions — an example from the Stillwater Complex, Montana // J. Volcanol. Geotherm. Res., 1992a, v. 52, p. 171—183.

Boudreau A.E., McCallum I.S. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions // Econ. Geol., 1992b, v. 87, p. 1830—1848.

Brenan J.M. Se-Te fractionation by sulfide–silicate melt partitioning: Implications for the composition of mantle-derived magmas and their melting residues // Earth Planet. Sci. Lett., 2015, v. 422, p. 45–57.

Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 443-454.

Campbell I.H., Naldrett A.J. The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides // Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1503—1506.

Cawthorn R.G. Formation of chlor- and fluor-apatite in layered intrusions // Mineral. Mag., 1994, v. 58, p. 299—306.

Chung H.-Y., Mungall J.E. Physical constraints on the migration of immiscible fluids through partially molten silicates, with special reference to magmatic sulfide ores // Earth Planet. Sci. Lett., 2009, v. 286, p. 14–22.

Craig J.R. Violarite stability relations // Amer. Mineral., 1971, v. 56, p. 1303–1311.

Craig J.R. Pyrite-pentlandite assemblages and other low-temperature relations in the Fe-Ni-S systems // Amer. J. Sci., 1973, v. 273A, p. 496—510.

Craig J.R., Kullerud G. The Cu-Fe-Ni-S system // Carnegie Institution of Washington, Yearbook, 1968, v. 66, p. 413-417.

Ernst R.E., Hamilton M.A., Söderlund U., Hanes J.A., Gladkochub D.P., Okrugin A.V., Kolotilina T., Mekhonoshin A.S., Bleeker W., LeCheminant A.N., Buchan K.L., Chamberlain K.R., Didenko **A.N.** Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic // Nat. Geosci., 2016, v. 9, p. 464—469.

Godel B. Platinum-group element deposits in layered intrusions: recent advances in the understanding of the ore forming processes // Layered intrusions / Eds. B. Charlier, O. Namur, R. Latypov, C. Tegner. Dordrecht, Springer, 2015, p. 379–432.

Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): Implications for the formation of the reef // J. Petrol., 2007, v. 48, p. 1569—1604.

Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems // Contrib. Mineral. Petrol., 2007, v. 153, p. 577—591.

Helmy H.M., Ballhaus C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Fonseca R.O.C., Laurenz V. Partitioning of Se, As, Sb, and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt — application to magmatic sulfide deposits // Geochim. Cosmochim. Acta, 2010, v. 74, p. 6174—6179.

Holness M.B., Vukmanovic Z., Mariani E. Assessing the role of compaction in the formation of adcumulates: a microstructural perspective // J. Petrol., 2017, v. 58, p. 643—673.

Holwell D.A., McDonald I. Distribution of platinum group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA ICP-MS study // Contrib. Mineral. Petrol., 2007, v. 154, p. 171–190.

Holwell D.A., Keays R.R., McDonald I., Williams M.R. Extreme enrichment of Se, Te, PGE and Au in Cu sulfide microdroplets: evidence from LA-ICP-MS analysis of sulfides in the Skaergaard Intrusion, east Greenland // Contrib. Mineral. Petrol., 2015, v. 170, Article 53.

Jarosevich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslett., 1980, 4, p. 43-47.

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-ultramafuc layered complex, eastern Siberia, Russia // Mineral. Deposita, 2000, v. 35, p. 526–532.

Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S systems // Econ. Geol. Monograph, 1969, v. 4, p. 323—343.

Maier W.D. Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria // J. African Earth Sci., 2005, v. 41, p. 165–191.

Mungall J.E. Magmatic geochemistry of the platinum-group elements // Exploration for platinum-group elements deposits. Short Course Ser. (Mineral. Assoc. Canada), 2005, v. 35, p. 1–34.

Mungall J.E. Crystallization of magmatic sulfides: An empirical model and application to Sudbury ores // Geochim. Cosmochim. Acta, 2007, v. 71, p. 2809—2819.

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.

Naldrett A.J. (Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration. Heidelberg, Berlin, Springer-Verlag, 2004, 727 p.

Oberthür T. Platinum-group element mineralization of the Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe // Rev. Econ. Geol., 2011, v. 17, p. 329—349.

O'Driscoll B., González-Jiménez J.M. Petrogenesis of the platinum-group minerals // Rev. Mineral. Geochem., 2016, v. 81 p. 489—578.

Queffurus M., Barnes S.-J. A review of sulfur to selenium ratio in magmatic nickel–copper and platinumgroup element deposits // Ore Geol. Rev., 2015, v. 69, p. 301–324.

Raghavan V. Cu-Fe-S (copper-iron-sulfur) // J. Phase Equil. Diffus., 2004, v. 25, № 5, p. 450–454.

Sinyakova E., Kosyakov V., Palyanova G., Karmanov N. Experimental modeling of noble and chalcophile elements fractionation during solidification of Cu-Fe-Ni-S melt // Minerals, 2019, v. 9, doi: 10.3390/min9090531.

Smith J.W., Holwell D.A., McDonald I., Boyce A.J. The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni–Cu–PGE sulfide deposits: A cautionary case study from the northern Bushveld Complex // Ore Geol. Rev., 2016, v. 73, p. 148–174.

Tsujimura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu–Fe–S system at 800 °C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 2004, v. 10, p. 433–444.

Поступила в редакцию 21 марта 2019 г.