

УДК 553.491.8:553.062(470.5)

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И ОСМИЕВАЯ ИЗОТОПИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АССОЦИАЦИЙ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ХРОМИТИТОВ НУРАЛИНСКОГО ЛЕРЦОЛИТОВОГО МАССИВА (Ю. УРАЛ, РОССИЯ)

© 2016 г. К. Н. Малич*, Е. В. Аникина*, И. Ю. Баданина*,
Е. А. Белоусова**, Е. В. Пушкарев*, В. В. Хиллер*

*Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН

620075, Екатеринбург, Почтовый пер., д. 7

**Университет Маквори, Сидней, NSW 2109, Австралия

Поступила в редакцию 25.01.2015 г.

Впервые охарактеризованы изотопно-геохимические особенности платиноидной минерализации из магнезиальных хромититов дунит-верлит-клинопироксенитового полосчатого комплекса Нуралинского лерцолитового массива (Южный Урал, Россия). Для исследования хромшпинелидов и минералов платиновой группы (МПГ) применен комплекс методов, включающий рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), лазерную абляцию и масс-спектрометрию с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Показано, что при метаморфизме магнезиальных хромититов синхронно развиваются два процесса: 1) образование хромита, Сг-амфибола, хлорита и граната по раннему парагенезису магнезиально-глиноземистого хромшпинелида, ортопироксена и диопсида; 2) образование вторичной минеральной ассоциации, состоящей из тонкодисперсного агрегата рутения/Ru-гексаферрума и силикатно-оксидного/силикатного вещества на месте первичной ассоциации Ru-Os-сульфидов изоморфного ряда лаурит-эрликманит. Сходные вариации изотопного состава осмия, выявленные для первичной и вторичной ассоциации МПГ, свидетельствуют о высокой устойчивости Os-изотопной системы МПГ и возможности использования модельных $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ возрастов МПГ при геодинамических построениях.

DOI: 10.7868/S0016777015050032

ВВЕДЕНИЕ

Изотопы осмия являются важным трассером (индикатором) для понимания эволюции высоко сидерофильных элементов (highly siderophile elements, HSE) в земной мантии. В связи с прогрессом аналитических методов в последние годы, Re-Os- и Pt-Os-изотопные систематики нашли широкое применение при оценке мантийных источников и временных ограничений плавления мантийных производных в различных геологических обстановках (Shirey, Walker, 1998; Hattori, 2002; Carlson, 2005; Rudnick, Walker, 2009; и др.). В отличие от стронция, неодима, гафния и свинца, являющихся несовместимыми элементами, осмий ведет себя как совместимый элемент при процессах плавления мантии.

Наиболее достоверная информация о генетических особенностях формирования платиноидной минерализации и, в частности, осмий-содержащих минералов платиновой группы (МПГ) может быть получена с помощью Re-Os-изотопной систематики. Величина отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в

Os-содержащих МПГ является изотопным критерием, с помощью которого можно надежно идентифицировать источник рудного вещества. Это обусловлено значительным различием в изотопном составе “корового” и “мантийного” осмия. Наряду с информацией об источнике вещества начальный изотопный состав осмия мантийных МПГ, представленных минералами системы Ru-Os-Ir, позволяет определять их модельный Os-изотопный возраст.

Так как Os-изотопный состав мантии контролируется Os-изотопной систематикой сульфидов и сплавов (Hart, Ravizza, 1996; Burton *et al.*, 1999), богатые осмием минералы (например, Ru-Os-сульфиды и Ru-Os-Ir-сплавы) являются наиболее перспективными объектами, позволяющими избежать неопределенности в интерпретации Os-изотопных результатов. Ru-Os-сульфиды и Ru-Os-Ir-сплавы, которые образуют включения в хромите, надежно защищены минералом-хозяином и сохраняют начальный изотопный состав осмия, соответствующий таковому в источнике рудного вещества.

Адрес для переписки: К.Н. Малич. E-mail: dunite@yandex.ru

В нашей работе приводятся оригинальные данные по химическому составу, изотопно-геохимическим особенностям и условиям образования двух контрастных минеральных ассоциаций МПГ, характерных для магнезиальных хромититов полосчатого дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса Нуралинского лерцолитового массива Южного Урала. Исследование является частью масштабной задачи, направленной на выявление условий образования и источников вещества Os-содержащих МПГ океанической и субконтинентальной мантии (Malitch, 2004; Ahmed *et al.*, 2006; Brandon *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2007; Малич и др., 2011; Fonseca *et al.*, 2012; González-Jiménez *et al.*, 2012; 2014; 2015; Малич, 2013; и др.).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Геологическое строение Нуралинского массива

Нуралинский массив представляет собой крупный блок ультраосновных и основных пород, площадью около 100 кв. км, залегающий в меланже Главного Уральского разлома (ГУР), в 50 км северо-восточнее города Учалы и 6 км северо-западнее д. Старобайрамгулово. К западу от массива залегают древние толщи зоны Урал-Тау Башкирского антиклинория, на которые массив надвинут тектонически. В восточном направлении блоки ультраосновных и основных пород в меланже ГУР постепенно вытесняются осадочными и вулканогенными породами Магнитогорской зоны. Геологическое строение и тектоническая структура массива приведены в ряде работ (Рудник, 1965; Савельева, Денисова, 1983; Денисова, 1985; Савельева, 1987; и др.).

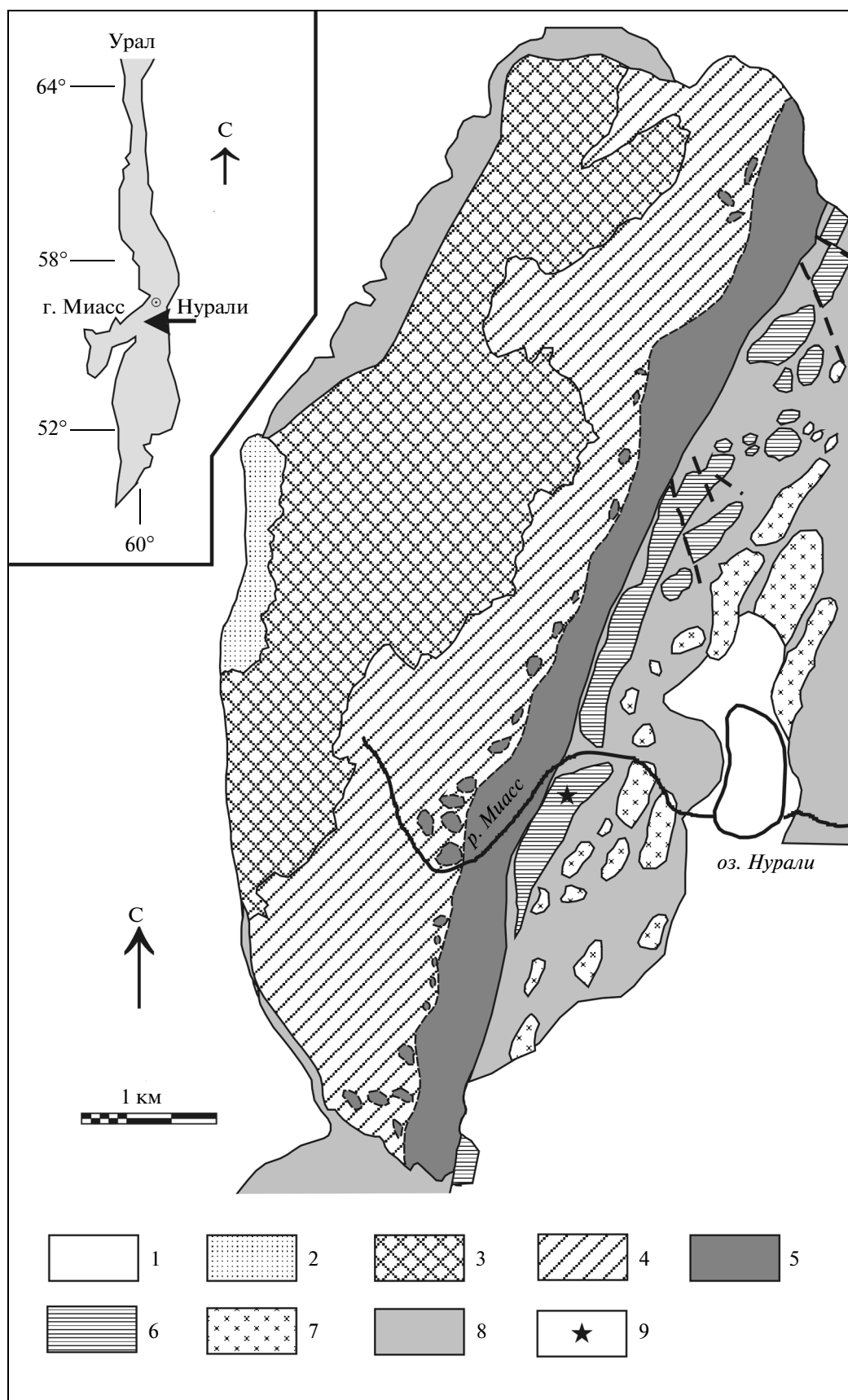
Основной объем в структуре Нуралинского массива принадлежит шпинелевым и плагиоклазовым лерцолитам, гарцбургитам и дунитам (фиг. 1). Полосчатый дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс общей мощностью 200–300 метров (фиг. 1) фрагментирован на отдельные блоки размером от десятков–сотен метров до километра (Рудник, 1965). Облик комплекса определяется чередованием параллельных полос и вытянутых линз серпентинитов, верлитов, вебстеритов, клинопироксенитов и апогаббровых амфибол-гранат-клиноцоизит-хлоритовых родингитов (Пушкарев и др., 1991). Мощность слоев варьирует от первых миллиметров до нескольких десятков сантиметров (фиг. 2а, б). Полосчатый дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс перекрывается с востока амфиболовыми габбро, которые постепен-

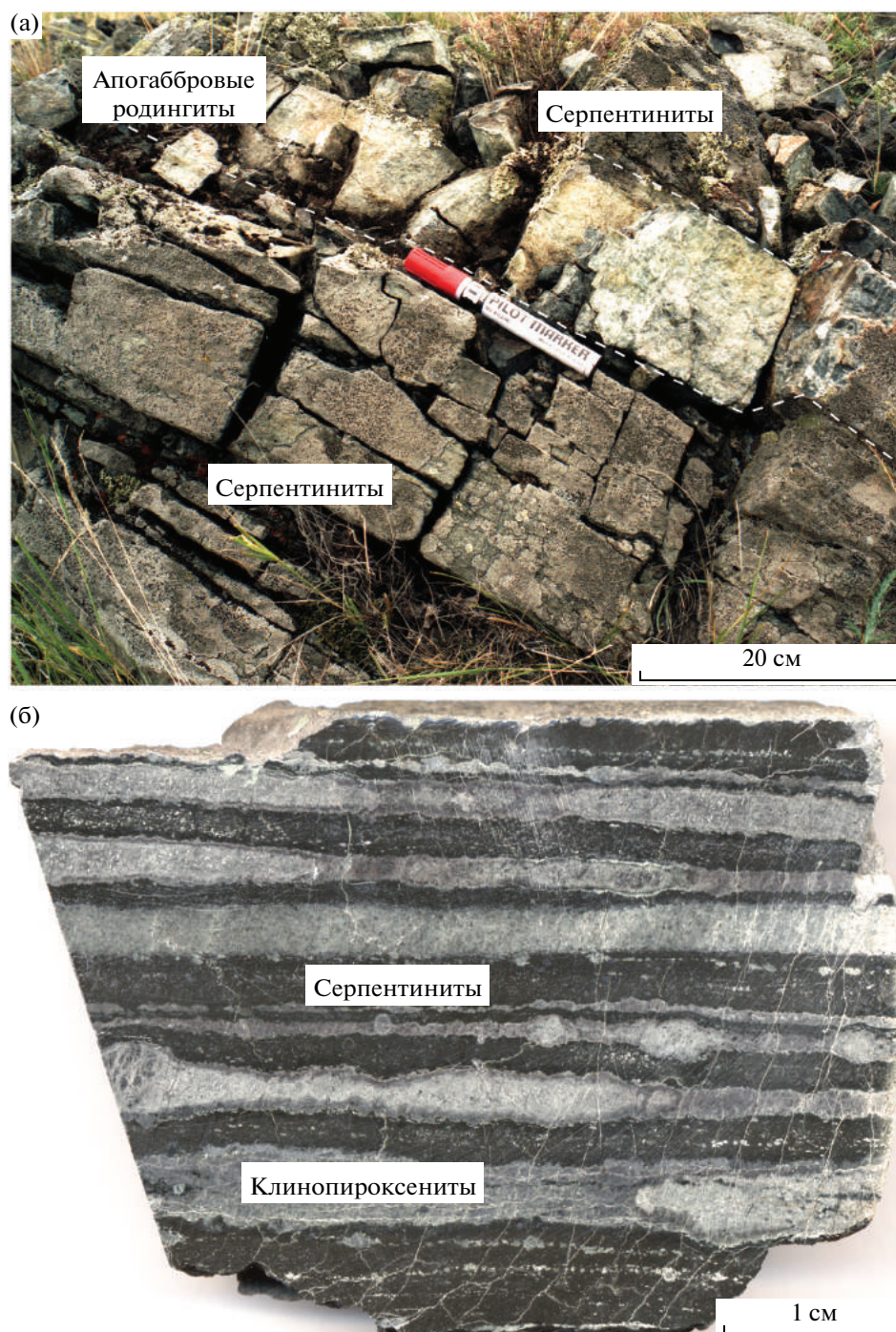
но переходят к верхней части интрузии в диориты и кварцевые диориты (Ферштатер, Беа, 1996).

Существуют разные представления о происхождении полосчатого комплекса Нуралинского массива. Часть исследователей рассматривает его как фрагмент кумулятивного (корового) разреза офиолитового комплекса (Денисова, 1985; Grieco *et al.*, 2007; и др.), образовавшегося в результате кристаллизации нескольких последовательных выплавов из подстилающих перидотитов. Перекрывающие габброиды и диориты рассматриваются в составе самостоятельной интрузии, не связанной с полосчатым дунит-верлит-клинопироксенитовым комплексом. А.Н. Перцев с соавторами (Pertsev *et al.*, 1997) считают, что дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс сходен с переходной зоной (transition zone), которая обычно отделяет мантийные тектониты от кумулятивных образований в офиолитовом комплексе. По другим представлениям, дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс был сформирован при кристаллизации габброидов, которые не имеют прямого генетического родства с дунит-гарцбургит-лерцолитовой частью массива, на что указывают особенности их петрохимии и геохимии (Ферштатер, Беа, 1996). Согласно еще одной точке зрения, верлиты и клинопироксениты полосчатого комплекса являются результатом проявления кремний-кальциевого метасоматоза под воздействием более молодых габброидов или аутоматоматических процессов (Рудник, 1965; Пушкарев и др., 1991; Молошаг, Смирнов, 1996).

Хромититы с платиноидной минерализацией встречаются в Нуралинском массиве как в зоне мантийных тектонитов, так и в полосчатом дунит-верлит-клинопироксенитовом комплексе (Дмитренко и др., 1992). Установлено, что хромититы полосчатого комплекса обладают повышенными содержаниями элементов платиновой группы (ЭПГ), достигающими уровня рудных концентраций (Смирнов, Волченко, 1992; Zaccarini *et al.*, 2004; Grieco *et al.*, 2007), и по составу рудообразующего хромшпинелида, геохимии и минералогии платиноидов подразделяются на два типа (Молошаг, Смирнов, 1996; Zaccarini *et al.*, 2004; Grieco *et al.*, 2007). Хромититы первого типа состоят из высокомагнезиального хромшпинелида ($Mg/(Fe^{2+} + Mg) = 0.73–0.65$) с низкими содержаниями титана ($<0.1 TiO_2$ мас. %) и низким отношением $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Cr + Al) < 0.1$, обогащены осмием и рутением при негативном характере распределения хондрит-нормализованных содержаний ЭПГ. Среди МПГ преобладают Ru–Os-сульфиды ряда

Фиг. 1. Схема строения массива Нурали по Руднику (1965) с изменениями Zaccarini *et al.* (2004). 1 – вмещающие породы; 2 – лерцолиты; 3 – плагиоклазовые лерцолиты; 4 – гарцбургиты; 5 – дуниты; 6 – породы расслоенной дунит-верлит-клинопироксенит-габбровой серии; 7 – амфиболовые габбро и диориты; 8 – серпентинитовый меланж; 9 – расположение изученных хромититов.





Фиг. 2. а – переслаивание апогаббровых родингитов (светлое) с аподунитовыми серпентинитами (темное) в полосчатом комплексе Нуралинского массива; б – тонкое переслаивание клинопироксенитовых и серпентинитовых слоев. Клинопироксенитовые слои (светло-серое) частично будинированы и замещены минералами родингитовой ассоциации (темно-серое).

лаурит–эрликманит. Хромититы второго типа характеризуются более железистым составом хромшпинелида ($Mg/(Fe^{2+} + Mg) = 0.55–0.41$) и высокими содержаниями титана ($>0.8 TiO_2$ мас. %). Для них характерно более высокое отношение $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Cr + Al) > 0.18$ (Zaccarini *et al.*, 2004).

Преобладающим типом МПГ в этих хромититах являются сплавы платины и палладия с железом, медью и другими элементами, что согласуется с положительным трендом хондрит-нормализованного распределения ЭПГ. Для выявления изотопного состава осмия МПГ были выбраны хро-

мититы первого типа с максимальными концентрациями осмий-содержащих МПГ.

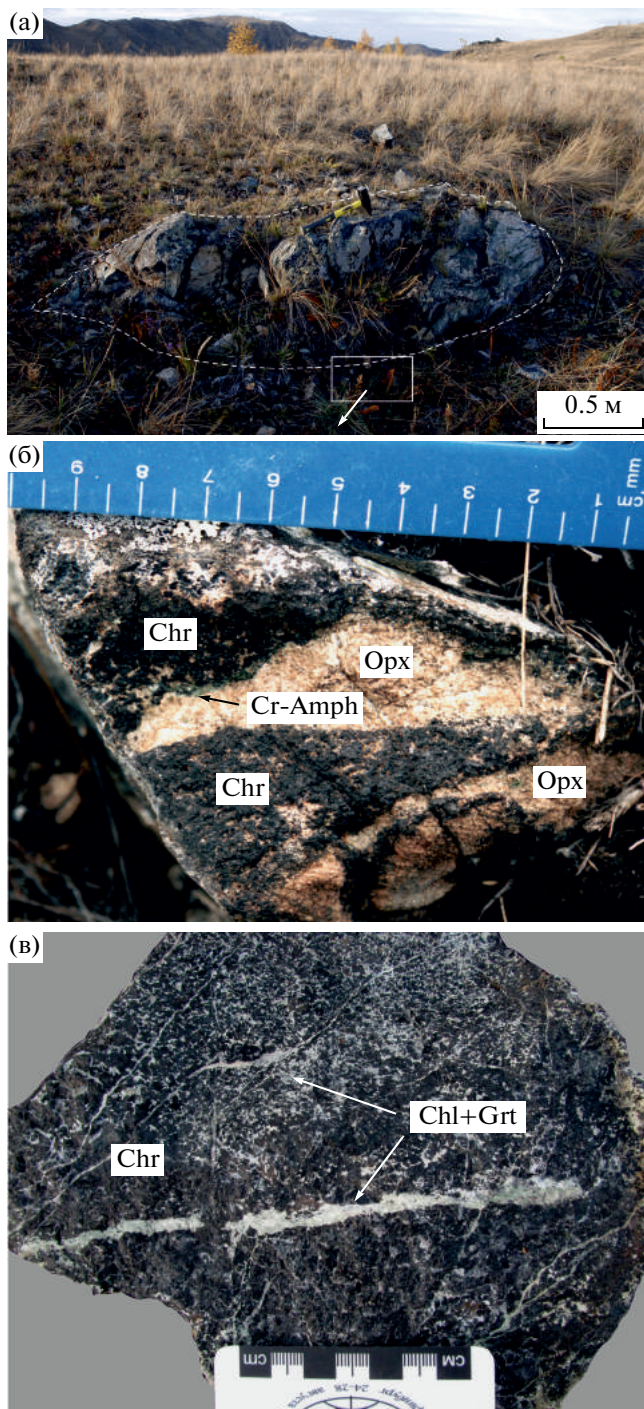
Характеристика изученных хромититов

Изученные хромититы залегают в средней части разреза полосчатого дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса на вершине субмеридионального хребта (географические координаты 54°46.2' северной широты и 59°39.1' восточной долготы) в 1.5 км западнее южного края Нуралинского озера. Они образуют серию шлиров и линз (будин) размером от нескольких сантиметров до трех метров и мощностью до одного метра, прослеженных по простиранию на 100 м среди верлитов, клинопироксенитов и серпентинитов. Наиболее крупная линза хромититов размером 3 на 1 м (фиг. 3а) перекрывается с востока частично родингитизированными амфиболовыми верлитами, а подстилается с запада амфибол-оливиновыми породами, превращенными в серпентиниты. Вдоль восточного контакта хромититов с верлитами отмечается маломощная зона ортопироксенитов (фиг. 3б).

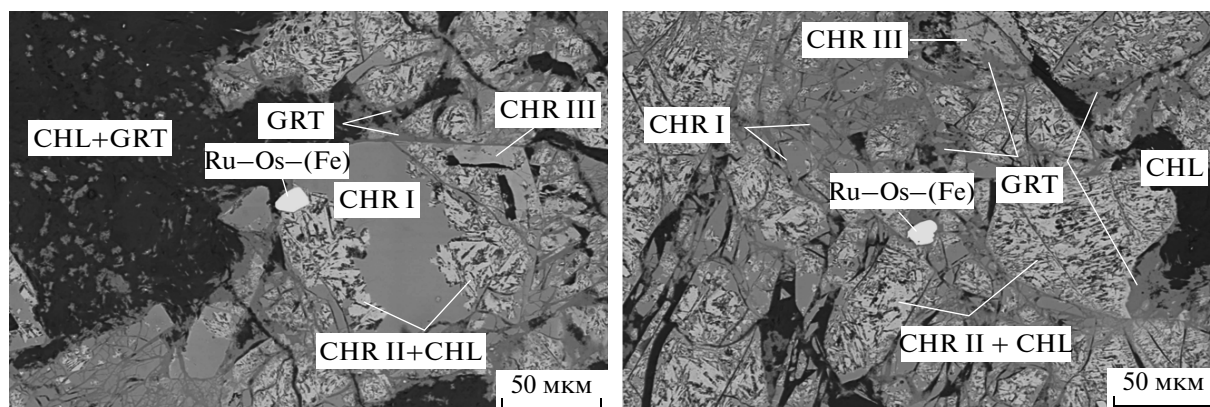
Хромититы средне-, крупнозернистые, содержат 60–90% хромшпинелида (фиг. 3в). Силикатный цемент хромититов состоит из магнезиально-хромистой роговой обманки ($Mg\# = 0.93$, $Al_2O_3 = 10\%$) и ортопироксена ($Mg\# = 0.93$, $Al_2O_3 = 2$ мас. %, $CaO = 0.5$ мас. %) и редких зерен хромдиопсида. В амфиболе встречаются включения апатита. Амфибол и ортопироксен аналогичного состава обнаружены также в виде твердофазных включений в рудном хромшпинелиде, что свидетельствует о сингенетичности силикатов и оксидов. В хромшпинелиде встречаются редкие включения бариевого флогопита. Ранние минералы замещаются минералами родингитовой ассоциации: диопсидом, тремолитом, хлоритом, гранатом ряда уваровит–гроссуляр и другими минералами.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для исследования химического состава хромита и платиноидной минерализации использован комплекс методов, включающий сканирующую электронную микроскопию (JEOL-JSM6390LV) и рентгеноспектральный микроанализ (CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Всего выполнено около 250 анализов. Для идентификации источника рудного вещества и определения модельного Re–Os-возраста Os-содержащих МПГ был определен начальный изотопный состав осмия методом лазерной абляции и масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме (LA MC-ICP-MS) на многоколлекторном масс-спектрометре Nu-Plasma с системой лазерного пробоотбора LUV213 New Wave/Merchantek (Университет



Фиг. 3. а — обнажение с линзой (будиной) хромититов в полосчатом дунит-верлит-клинопироксенитовом комплексе Нуралинского массива; б — линзы хромититов в амфибол-ортопироксеновых породах на контакте с верлитами; в — густовкрапленные хромититы (черное) с родингитизированным силикатным цементом и просечками родингитов (светло-серое). Оpx — ортопироксен, Chr — хромшпинелид, Cr-Amph — хром-содержащий амфибол, Grt — гранат, Chl — хлорит.



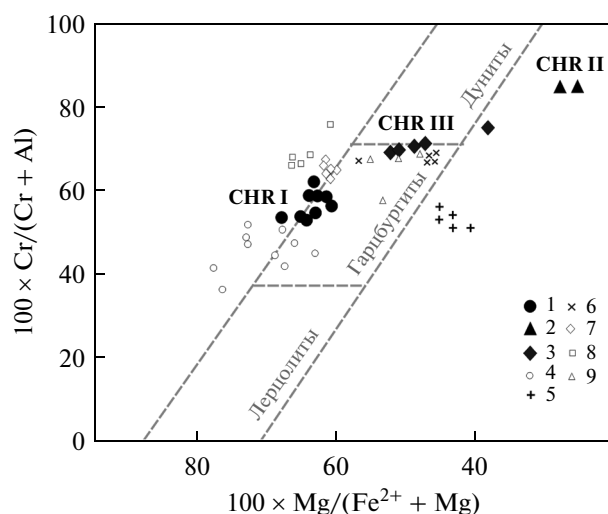
Фиг. 4. Особенности внутреннего строения родингитизированных хромититов Нуралинского массива. Изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом. CHR I, CHR II и CHR III – разновидности хромшпинелидов, GRT – гранат, CHL – хлорит, Ru–Os–(Fe) – вторичные сплавы на основе Ru, Os и Fe. Другие объяснения в тексте.

Маквори, Сидней, Австралия). Всего выполнено 60 анализов. Детальная характеристика аналитических методов приведена в ряде работ (Баданина и др., 2013; González-Jiménez *et al.*, 2015; и др.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хромшпинелиды

Хромшпинелиды магнезиальных хромититов Нуралинского массива представлены тремя раз-



Фиг. 5. Особенности состава хромшпинелидов магнезиальных хромититов Нуралинского массива. Разновидности хромшпинелидов: 1 – CHR I, 2 – CHR II, 3 – CHR III. Для сравнения нанесены точки составов хромшпинелидов из различных проявлений полосчатого комплекса Нуралинского массива: 4 – по данным Zaccarini *et al.* (2004) и Grieco *et al.* (2007); 5 – по данным Zaccarini *et al.* (2004), 6–9 по данным Grieco *et al.* (2007). Пунктирными линиями ограничены поля составов акцессорного хромшпинелида в лерцолитах, гарибургитах и дунитах офиолитовой ассоциации Урала (Чашухин и др., 2007).

новидностями (Chr I, Chr II и Chr III). Первичный магнезиальный хромшпинелид Chr I замещен хромитом двух последующих генераций Chr II и Chr III с сохранением реликтовых участков (фиг. 4, табл. 1). Реликты магнезиального хромшпинелида Chr I в родингитизированных участках хромититов обладают более высокой хромистостью ($\text{Cr\#} = 54\text{--}62$) и низкой магнезиальностью ($\text{Mg\#} = 63\text{--}64$) по сравнению с хромшпинелидами, охарактеризованными в работах Ф. Заккарини с соавторами (Zaccarini *et al.*, 2004) и Дж. Греко с соавторами (Grieco *et al.*, 2007) (фиг. 5).

Вторичные преобразования раннего хромшпинелида Chr I проявлены неравномерно (фиг. 4). Замещение его хромит-(Chr II)-хлоритовым агрегатом начинается от краевых частей зерен, контактирующих с силикатным цементом руд, и развивается на существенную глубину, вплоть до полных псевдоморфоз. Хромит Chr III формируется локально, частично замещая Chr II по поздним трещинам катаклаза в ассоциации с гранатом. Хромит Chr II, образующий пористые агрегаты на месте исходного хромшпинелида Chr I, содержит максимальное по сравнению со всеми известными составами хромшпинелида в полосчатом комплексе Нуралинского массива количество хрома, достигающее 60% Cr_2O_3 ($\text{Cr\#} = 84$), имеет минимальные значения магнезиальности ($\text{Mg\#} = 27\text{--}28$) и коэффициента окисленности железа $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}_{\text{общ}}) = 0.01\text{--}0.03$ (табл. 1, фиг. 5).

Новообразованный хромит Chr III, срстающийся с гранатом, обладает более высокой хромистостью ($\text{Cr\#} = 69\text{--}71$), меньшей магнезиальностью ($\text{Mg\#} = 48\text{--}52$) и более высоким значением коэффициента окисленности железа ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}_{\text{общ}}) = 0.18\text{--}0.22$), по сравнению с реликтовым хромшпинелидом Chr I (табл. 1, фиг. 5). Уровень хромистости новообразованного хромита Chr III примерно такой же, как в хромшпинелиде из боль-

Таблица 1. Химический состав разновидностей хромшпинелидов магнезиальных хромититов Нуралинского массива по данным рентгеноспектрального микроанализа, мас. %

Разновидность	CHR I			CHR II		CHR III		
Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8
TiO ₂	0.06	0.06	0.07	0.08	0.10	0.05	0.11	0.10
Al ₂ O ₃	21.77	24.4	20.05	7.55	7.40	14.9	13.78	14.23
Cr ₂ O ₃	46.79	43.41	48.46	60.20	60.31	49.39	51.06	49.94
FeO	14.09	14.62	14.29	24.48	25.13	17.55	18.75	17.70
Fe ₂ O ₃	3.18	3.49	3.15	0.85	0.41	5.18	4.67	5.59
MnO	0.13	0.18	0.00	0.53	0.43	0.2	0.18	0.26
MgO	13.95	13.84	13.65	5.28	4.85	10.45	9.72	10.37
V ₂ O ₅	0.21	0.18	0.22	0.29	0.29	0.26	0.26	0.28
Сумма	100.18	100.18	99.90	99.26	98.91	97.98	98.53	98.47
Формульные единицы в пересчете на три катиона								
Ti	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002
Al	0.786	0.872	0.732	0.310	0.306	0.578	0.537	0.553
Cr	1.135	1.042	1.187	1.657	1.671	1.286	1.336	1.299
Fe ³⁺	0.073	0.080	0.073	0.022	0.011	0.128	0.116	0.138
V	0.004	0.003	0.004	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005
Fe ²⁺	0.361	0.371	0.371	0.713	0.737	0.483	0.519	0.487
Mn	0.003	0.005	0.000	0.016	0.013	0.006	0.005	0.007
Mg	0.637	0.626	0.631	0.274	0.253	0.513	0.479	0.509
Отношения элементов								
Cr#	59	54	62	84	84	69	71	70
Mg#	64	63	63	28	26	51	48	51
Cr/sumR3	0.57	0.52	0.57	0.83	0.84	0.65	0.67	0.65
Fe ³⁺ /sumR3	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01	0.06	0.06	0.07
Fe ³⁺ /(Fe _{общ.})	0.17	0.18	0.16	0.03	0.01	0.21	0.18	0.22

Примечание. Содержания FeO и Fe₂O₃ рассчитаны по стехиометрии хромшпинелида, Cr# = 100 × Cr/(Cr + Al), Mg# = 100 × Mg/(Mg + Fe²⁺), sumR3 = Cr + Al + Fe³⁺.

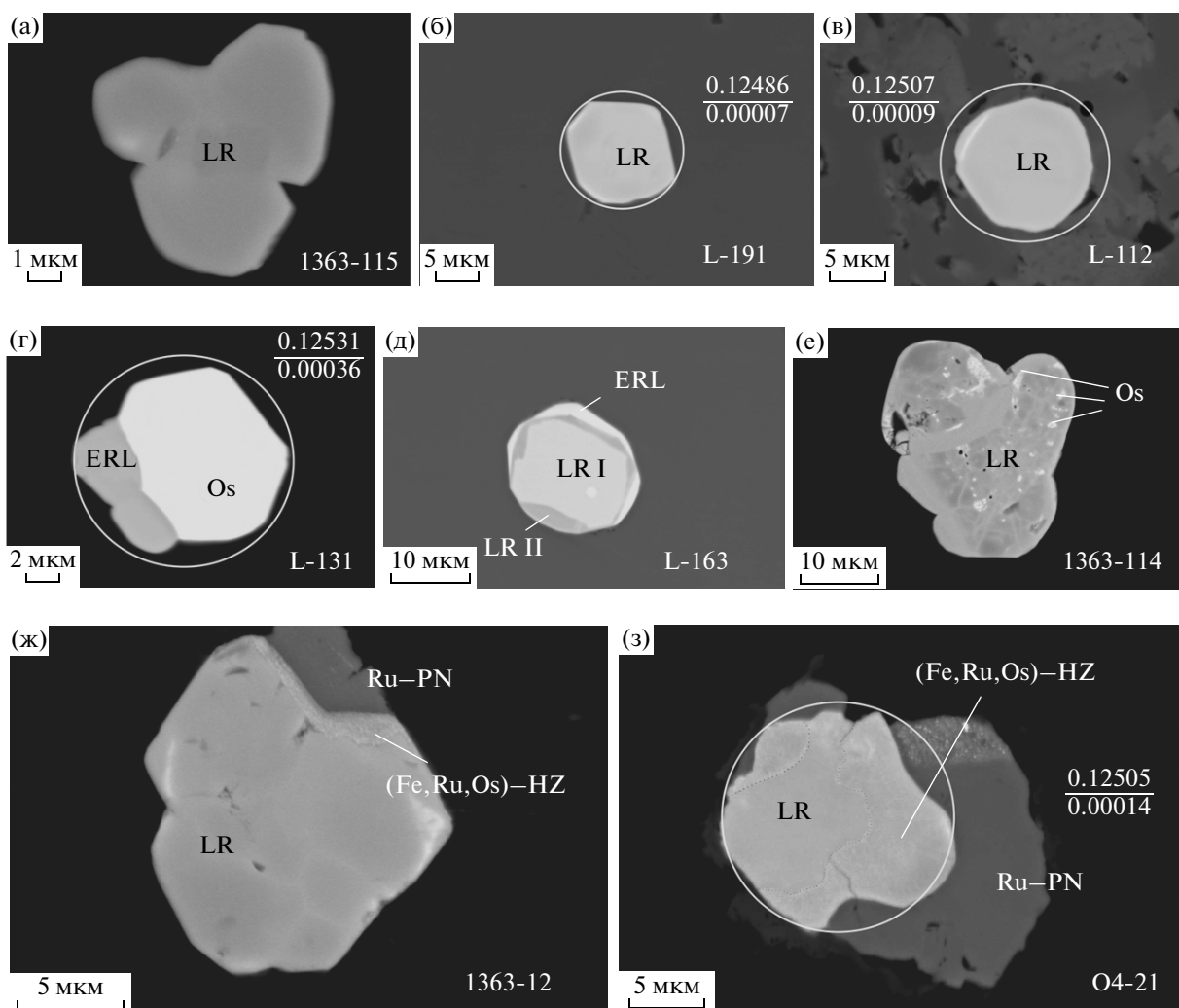
шинства изученных рудных проявлений в полосчатом комплексе Нуралинского массива, при более широких вариациях их магнезиальности (фиг. 5).

Первичные и вторичные ассоциации МПГ

Ранняя ассоциация МПГ представлена лаури-
том (#Ru = 62–72), самородным осмием и эрлик-
манитом (фиг. 6а–д), образующими зерна разме-
ром 5–40 мкм в магнезиальном хромшпинелиде
или в силикатном цементе руд. Преобладают
округлые и субидиоморфные индивиды мине-
ралов. Последние часто представляют собой срста-
ния мелких (менее 10 мкм) эвгдральных кристал-
лов (фиг. 6а, г). Нередко Ru–Os-сульфиды имеют
зональное строение (LR I, LR II и ERL, фиг. 6д),
которое выражается в чередовании зон с разным

соотношением Ru и Os (#Ru = 39–74, табл. 2). Зо-
ны образуют тонкие каймы по периферии кри-
сталлов или располагаются в них хаотично, ино-
гда сопровождаясь кристаллами самородного ос-
мия (фиг. 6е).

В составе лаурита выявлена примесь Fe (от 0.3
до 2 мас. %) и никеля (от 0.37 до 0.68 мас. %). Со-
держание примесей связано прямой корреляци-
онной зависимостью, причем максимальные ко-
личества обоих компонентов отмечаются в лаури-
те, находящемся в ассоциации с пентландитом.
Ru–Os-сульфиды во включениях в хромшпине-
лиде и в силикатном базисе руд часто сопровож-
даются Ru-содержащим пентландитом (фиг. 6ж,
з, табл. 3). На границе Ru-содержащего пентлан-
дита и лаурита наблюдаются каймы, отвечающие
по стехиометрии Fe–Ru–Os-содержащему хизле-
вудиту (фиг. 6ж, з; табл. 3). Отношение Ni и Fe в



Фиг. 6. Особенности морфологии и внутреннего строения первичной (а–г) и вторичной (д–з) ассоциаций МПГ в составе моно- и полифазных включений магнезиальных хромититов Нуралинского массива. Изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом: а–в – включения лаурита (LR); г – осмия (Os) и эрликманита (ERL); д–з – проявления диффузионных преобразований лаурита, выражающиеся в перераспределении осмия и образовании: д – LR II и эрликманита, е – самородного осмия, ж–з – Fe–Ru–Os-содержащего хизлевудита [(Fe–Ru–Os)–HZ] на границе с Ru-содержащим пентландитом [Ru–PN]. Круги соответствуют местам проведения Os-изотопных анализов. Цифры в числителе и знаменателе соответствуют значению $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и погрешности измерения соответственно.

данном минерале такое же, как и в Ru-содержащем пентландите, а отношение Ru и Os всегда меньше, чем в ассоциирующем лаурите, при этом абсолютные концентрации Os и Ir в обеих фазах совпадают. Морфология кайм позволяет рассматривать их как вторичные, образовавшиеся по лауриту. Граница с Ru-содержащим пентландитом всегда резкая, а с лауритом – неправильной формы.

Как во включениях, так и в силикатном базисе руд индивиды лаурита подвергаются коррозии с одновременной кристаллизацией тонкодисперсных пористых неоднородных агрегатов (фиг. 7а), полностью или частично замещающих исходный

минерал (фиг. 7б–и). Текстура новообразованных агрегатов определяется хаотичным расположением отдельных минеральных индивидов размером в доли микрона. Валовый состав минеральных агрегатов, замещающих лаурит, приведен в табл. 4. Соотношения ЭПГ в них соответствуют таковым в исходном лаурите (фиг. 8), содержание серы составляет не более 0.2 мас. %, никеля – от 0.3–0.9 до 3–5 мас. %. В качестве постоянных примесей присутствуют Cr (1.04–1.58 мас. %), Si (2.07–3.92 мас. %), Mg (2.19–3.33 мас. %), Al (0.12–1.35 мас. %), Ca (0.11–0.61 мас. %). Содержания железа и кислорода заметно варьируют, количе-

Таблица 2. Типичные химические составы Ru–Os-сульфидов магнезиальных хромититов Нуралинского массива по данным рентгеноспектрального микроанализа

Анализ	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
Образец	L-12	L-61	L-163	L-121	L-191	L-192	1363-12	1363-19	1363-114	1363-115
Минерал	LR	LR	LR I	LR	LR	ERL	LR	LR	LR	LR
Массовые %										
Os	32.93	33.95	32.90	24.59	30.98	48.13	24.95	27.07	31.24	28.95
Ir	4.06	3.78	3.00	6.59	5.53	4.88	6.67	6.22	4.78	6.03
Ru	29.56	28.98	30.22	33.25	29.78	16.11	31.90	31.58	29.71	30.33
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.42	0.43	0.28	1.04	0.49	0.77	1.05	0.61	0.62	1.06
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.68	0.37	0.41	0.48
S	32.62	32.47	31.99	33.97	31.84	29.20	34.28	33.39	33.05	32.84
Сумма	99.59	99.61	98.39	99.94	98.62	99.09	99.53	99.24	99.81	99.69
Атомные %										
Os	11.45	11.86	11.61	8.19	10.94	18.57	8.30	9.21	10.72	9.91
Ir	1.40	1.31	1.05	2.17	1.93	1.86	2.19	2.09	1.62	2.04
Ru	19.35	19.05	20.06	20.83	19.80	11.70	19.96	20.21	19.19	19.55
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.50	0.51	0.34	1.18	0.59	1.01	1.19	0.71	0.72	1.24
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00	0.73	0.41	0.46	0.53
S	67.30	67.29	66.94	67.09	66.74	66.86	67.63	67.37	67.29	66.72
Ru#	63	62	63	72	64	39	70	69	64	66

Примечание. LR и LR I – лаурит, ERL – эрликманит, Ru# = $100 \times \text{Ru}_{\text{ат}} \% / (\text{Os} + \text{Ru})_{\text{ат}} \%$.

ства двух компонентов связаны обратной корреляционной зависимостью.

Shi *et al.*, 2007; Walker *et al.*, 2002), образуют близкие возрастные кластеры (420 ± 30 и 412 ± 32 млн лет соответственно).

Изотопный состав осмия в первичных и вторичных ассоциациях МПГ

В Ru–Os-сульфидах (лаурите, эрликманите) и самородном осмии первичной ассоциации, как правило, приуроченных к хромитовым “ядрам”, значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ варьируют в незначительных пределах от 0.12486 до 0.12553 (табл. 5, фиг. 9); средневзвешенное значение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ составляет 0.12515 ± 0.00020 (2 sigma, $n = 26$), $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ меньше, чем 0.00006. Вторичная ассоциация МПГ характеризуется сходными значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – от 0.12474 до 0.12568 (2 sigma, $n = 34$, табл. 5, фиг. 9), при средневзвешенном $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -значении 0.12520 ± 0.00022 . Модельные возрасты первичных и вторичных ассоциаций МПГ, рассчитанные с использованием модели энстатитового хондритового резервуара (ECR,

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вещественные характеристики и петрологические особенности хромшпинелидов и МПГ

Природа образования магнезиальных хромитов полосчатого комплекса Нуралинского массива остается дискуссионной. Ранний хромшпинелид по составу сопоставим с хромшпинелидом из гарцбургитов офиолитовых комплексов Урала (Чашухин и др., 2007). Особенности его состава, преобладание в раннем парагенезисе с ним ортопироксена и Ru–Os-специализация платинометальной минерализации послужили основанием для отнесения магнезиальных хромитов к апогарцбургитовым метасоматическим образованиям (Молошаг, Смирнов, 1996). В других генетических моделях хромититы полосчатого комплекса

Таблица 3. Типичные химические составы ЭПГ-содержащих хизлевудита и пентландита магнезиальных хромитов Нуралинского массива по данным рентгеноспектрального микроанализа

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Образец	O4-21	O4-41	O2-61	L-431	O3-22	O4-21	O4-41	O4-833	O2-61	L-432
Минерал	Fe—Ru—Os-содержащий хизлевудит					Ru-содержащий пентландит				
Массовые %										
Os	24.88	22.91	25.39	22.96	24.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ir	5.45	3.36	6.09	5.52	6.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	16.52	12.89	11.93	12.47	15.12	12.38	12.51	11.95	12.00	12.12
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	15.85	16.42	15.38	17.41	15.49	23.04	20.87	24.57	20.92	22.53
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	19.14	22.82	21.06	20.48	18.44	32.29	32.83	29.48	31.31	30.71
S	17.86	19.97	19.29	19.42	18.09	31.47	31.60	31.40	30.52	30.96
Сумма	99.70	98.37	99.14	98.26	98.83	99.18	97.81	97.40	94.75	96.32
Атомные %										
Os	8.78	7.67	8.79	7.84	8.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ir	1.90	1.11	2.09	1.87	2.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	10.97	8.12	7.77	8.02	10.17	5.93	6.06	5.80	6.00	5.96
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	19.05	18.71	18.13	20.25	18.85	19.96	18.30	21.57	18.93	20.05
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	21.89	24.74	23.62	22.67	21.35	26.61	27.38	24.62	26.96	26.00
S	37.41	39.65	39.60	39.35	38.33	47.50	48.26	48.01	48.11	47.99
Ru#	56	51	47	51	53	—	—	—	—	—
Ni#	53	57	57	53	53	57	60	53	59	56

Примечание. $Ru\# = 100 \cdot Ru_{ат} \% / (Os + Ru)_{ат} \%$, $Ni\# = 100 \cdot Ni_{ат} \% / (Fe + Ni)_{ат} \%$.

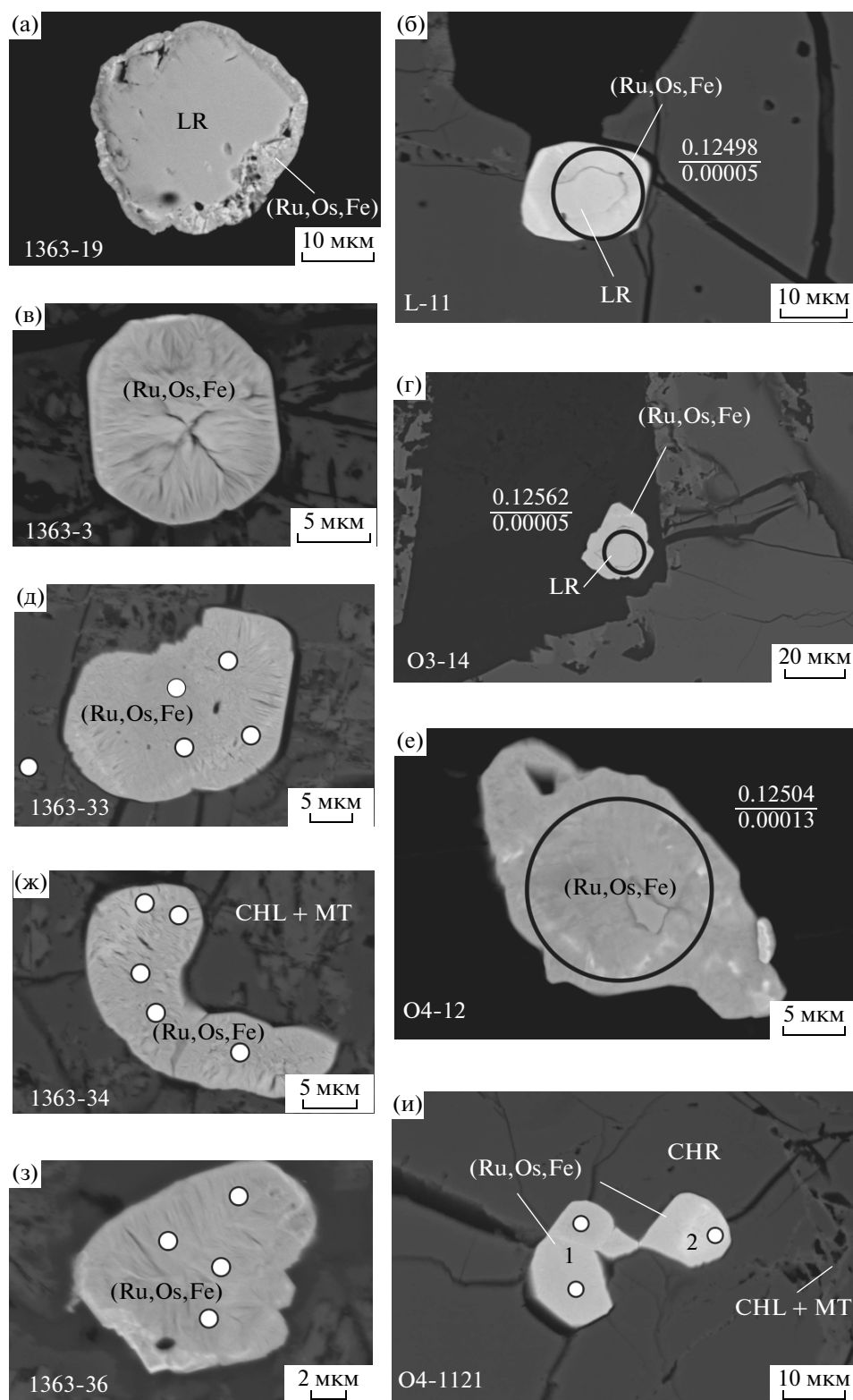
Нуралинского массива рассматриваются каккумулятивные (Zaccarini *et al.*, 2004; Grieco *et al.*, 2007; и др.)

Магнезиальные хромиты в значительной степени метаморфизованы. В наиболее измененных участках ранний хромшпинелид становится более хромистым и железистым, он интенсивно замещается агрегатом обогащенного Cr и Fe^{2+} хромита и хлорита, который, в свою очередь, на самых последних стадиях родингитизации преобразуется в хромит, обогащенный трехвалентным железом.

Подобный характер вторичных преобразований хромшпинелида широко проявлен в различных ультрамафитах и объясняется либо реакцией хромшпинелида с магнетитовой каймой при прогрессивном метаморфизме (Barnes, 2000; и др.), либо флюидным воздействием в процессе регрессивного метаморфизма ($T = 700\text{--}450^\circ\text{C}$; Gervilla *et al.*, 2012; Colas *et al.*, 2014). Аналогичный тренд

изменения состава хромшпинелидов в близком температурном интервале ($T = 800\text{--}500^\circ\text{C}$) установлен (Arai, Akizawa, 2014) в апогарибургитовых и апогаббровых диопсидитах северного Омана.

Синхронно с метаморфизмом хромитов, выражающемся в образовании хромита, Cr-амфибола, хлорита и граната по раннему парагенезису магнезиально-глиноземистого хромшпинелида, ортопироксена и диопсида, происходит преобразование раннего лаурита и образование вторичных МПГ. Химические и морфологические особенности позволяют считать Fe–Ru–Os-содержащий хизлевудит реакционной фазой, образующейся по лауриту синхронно с Ru-содержащим пентландитом из микропорций насыщенного серой флюида. Индивиды Ru-содержащего пентландита сопровождаются клинохлором $(Mg_{5.12}Al_{0.71}Fe_{0.1}Cr_{0.06})_6(Si_{3.12}Al_{0.88})_4O_{10}(OH)_8$ и низкоглиноземистым диопсидом $Ca_{1.4}Mg_{0.5}Fe_{0.1}Si_2O_6$,



Фиг. 7. Разные стадии преобразования лаурита (LR) в результате коррозии: от образования пористых кайм (а, б, г) до полного замещения (в, д–и). На фиг. д, ж–и обозначены места измерения состава минералов, химический состав которых приведен в табл. 4 и 6. (Ru,Os,Fe) – рутений; CHR – хромшпинелид; CHL – хлорит, MT – магнетит. Круги на фиг. б, г, е соответствуют местам проведения Os-изотопных анализов. Цифры в числителе и знаменателе соответствуют значению $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и погрешности измерения соответственно.

Таблица 4. Химический состав минерального агрегата, замещающего лаурит, по данным рентгеноспектрального микроанализа

Образец, рисунок	1363-36, 7з	1363-33, 7д	1363-34, 7ж	О4-1121-1, 7и	О4-1121-2, 7и	831
Количество анализов	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1
Массовые %						
Os	23.91	25.56	27.35	24.91	42.35	29.33
Ir	5.78	7.02	6.70	7.03	5.41	3.71
Ru	35.69	33.93	32.69	35.24	18.70	29.58
Rh	0.00	0.31	0.42	0.21	0.00	0.17
O*	12.11	12.33	13.63	9.17	10.63	8.93
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.22
Si	3.08	2.44	2.07	3.92	2.65	3.48
Al	1.35	1.31	1.10	0.30	0.23	0.12
Cr	1.38	1.04	1.47	1.31	1.58	1.09
Mg	2.33	2.41	2.19	3.70	2.39	3.33
Fe	6.89	8.73	8.70	10.64	12.60	11.98
Ni	4.34	0.90	0.61	0.37	0.65	3.00
Ca	0.61	0.19	0.16	0.20	0.21	0.11
Сумма	97.46	96.17	97.09	97.00	97.40	97.05
Атомные %						
Os	7.13	7.86	8.25	8.08	14.14	9.34
Ir	1.71	2.14	1.99	2.26	1.79	1.17
Ru	20.08	19.72	18.42	21.50	11.75	17.73
Rh	0.08	0.18	0.24	0.13	0.00	0.10
O	42.98	44.89	48.26	35.36	42.23	33.84
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.20
Si	6.23	5.07	4.16	8.62	6.00	7.52
Al	2.83	2.83	2.28	0.70	0.54	0.27
Cr	1.50	1.15	1.61	1.55	1.93	1.27
Mg	5.42	5.77	5.06	9.40	6.25	8.30
Fe	7.02	9.19	8.92	11.74	14.33	13.00
Ni	4.21	0.90	0.60	0.38	0.70	3.10
Ca	0.86	0.28	0.23	0.30	0.33	0.17

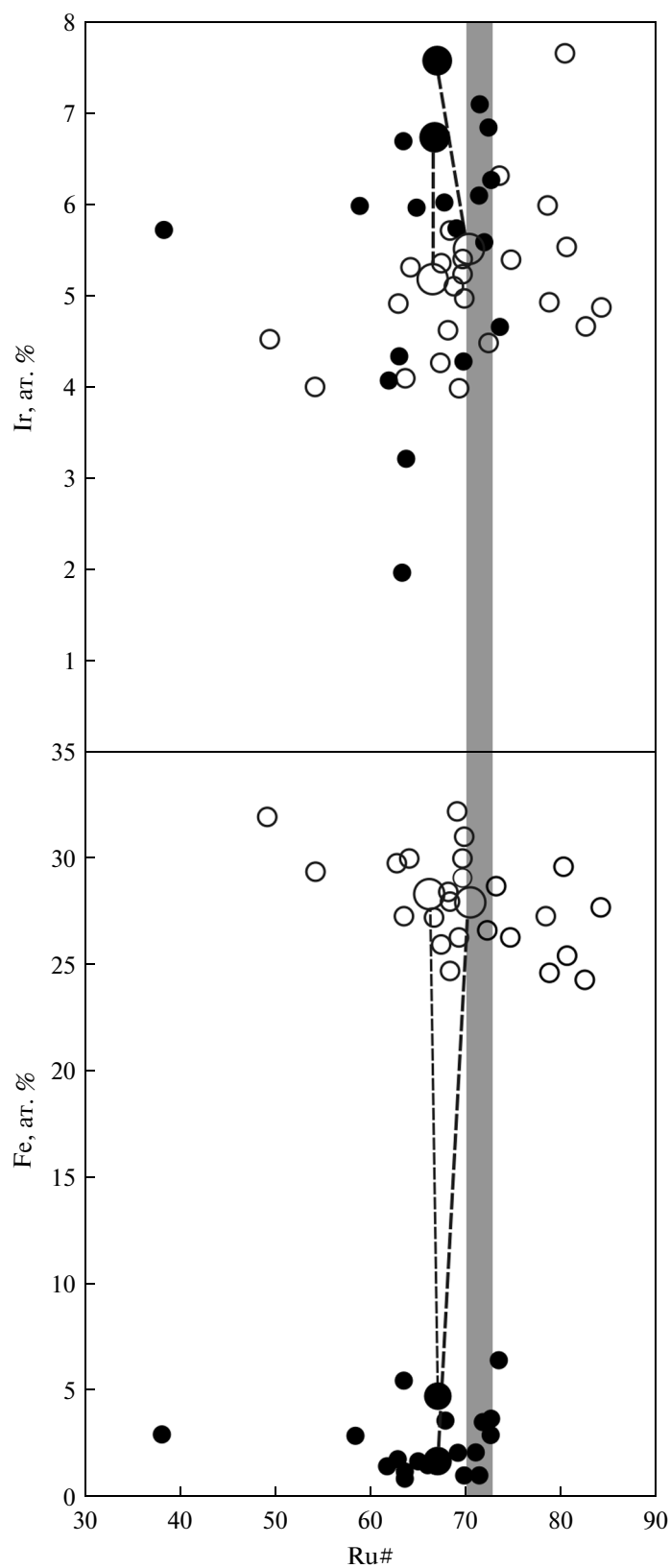
Примечание. Измерение содержания кислорода проведено при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока пучка 50 нА, диаметре пучка электронов 2 мкм, угле отбора рентгеновского излучения – 40°. Стандартный образец для определения кислорода – FeO. Аналитическая линия O Kα (специальный кристалл-анализатор LPC0, 2d = 45 Å). Время измерения интенсивности на пике 20 с. При измерении произведен учет спектрального наложения линии O Kα и линий Ir Mz (3 порядок), Os Mz (3 порядок), Rh Mz (1 порядок).

что указывает на их генетическую связь с процессом родингитизации, широко проявленной в породах Нуралинского массива.

Во вторичных минеральных агрегатах, замещающих Ru–Os-сульфиды, сохраняется соответствующее минералам ряда лаурит–эриклиманит содержание Ru, Os и Ir, а соотношения остальных компонентов могут варьировать (фиг. 8). При содержании в составе агрегатов 12–13 мас. % кислорода и 7–9 мас. % Fe (табл. 6) измеренное количество кислорода соответствует расчетному при

условии, что все компоненты, кроме ЭПГ и Ni, находятся в форме оксидов.

Возникающий при расчетах небольшой недостаток кислорода по сравнению с измеренным может быть объяснен присутствием воды и/или гидроксильной группы. То есть в этом случае продукт преобразования лаурита может быть представлен смесью самородного Ru (Ru# = 69–74) и силикатно-оксидного вещества в пропорции 70 : 30 (табл. 6), с учетом того, что Fe находится в оксидной форме (в расчете принята валентность Fe³⁺).



Фиг. 8. Составы первичного лаурита (круги черного цвета) и вторичных Ru–Os–(Fe)-содержащих сплавов (полые круги) в координатах Ru#–Ir и Ru#–Fe. $Ru\# = 100 \times Ru_{\text{ат}}\% / (Ru + Os)_{\text{ат}}\%$. Пунктирными линиями соединены составы сосуществующих минералов. Серой вертикальной полосой обозначен состав лаурита, соответствующий хондритовым значениям (Zaccarini *et al.*, 2004).

Таблица 5. Начальный Os-изотопный состав и модельный $T_{\text{Ma}}^{\text{ECR}}$ возраст МПГ магнезиальных хромититов Нуралинского массива

Номер образца, номер рисунка	Минералы платиновой группы	Вмещающий минерал	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	1σ	$T_{\text{Ma}}^{\text{ECR}}$ (млн лет)
Первичная ассоциация МПГ					
L-21	LR	CHR	0.12528	0.00004	401
L-41	LR + Os	SIL	0.12506	0.00006	432
L-61	LR	CHR	0.12515	0.00004	419
L-81	LR	CHR	0.12549	0.00004	371
L-131, рис. 6г	ERL + Os	CHR	0.12531	0.00036	397
L-141	LR	CHR	0.12523	0.00007	408
L-171	LR	CHR	0.12496	0.00003	447
L-91	LR	CHR	0.12492	0.00003	452
L-101	LR	CHR	0.12508	0.00007	429
L-112, рис. 6в	LR	CHR	0.12507	0.00009	430
L-121	LR	CHR	0.12508	0.00013	430
L-182	LR	CHR	0.12523	0.00009	409
L-191, рис. 6б	LR	CHR	0.12486	0.00007	461
L-192	ERL	SIL	0.12533	0.00004	394
O2-21	LR	CHR	0.12553	0.00012	365
O2-51	LR	CHR	0.12502	0.00020	438
O2-71	LR	SIL	0.12495	0.00003	448
O2-91	LR	CHR	0.12497	0.00005	444
O2-112	LR	CHR	0.12512	0.00003	423
O2-121	LR	CHR	0.12542	0.00009	381
O2-122	LR	CHR	0.12553	0.00010	366
O2-123	LR	SIL	0.12501	0.00017	439
O2-311	LR	CHR	0.12524	0.00005	406
O4-101	LR	CHR	0.12526	0.00074	404
O4-111	LR	CHR	0.12488	0.00005	458
O4-121	LR	SIL	0.12486	0.00013	461
Вторичная ассоциация МПГ					
L-12	LR центр + LR край	CHR	0.12508	0.00014	429
L-13	LR центр + LR край	CHR	0.12545	0.00004	376
L-71	LR центр + LR край	CHR	0.12549	0.00007	371
L-161	LR центр + LR край	SIL	0.12494	0.00013	449
L-181	LR центр + LR край	CHR	0.12535	0.00005	391
O2-62	LR центр + LR край	CHR	0.12542	0.00008	381
O2-102	LR центр + LR край	CHR	0.12539	0.00025	385
O2-152	LR центр + LR край	CHR	0.12523	0.00004	408
O4-61	LR центр + LR край	CHR	0.12524	0.00004	407
O2-312	LR + Ru–PN	CHR	0.12523	0.00003	408
O3-21	LR + Ru–PN	CHR	0.12528	0.00017	400
O3-81	LR + (Ru,Os,Fe) + HZ	CHR	0.12510	0.00006	426
O4-21, рис. 6з	LR + HZ + Ru–PN	SIL	0.12505	0.00014	434
O4-71	LR + ERL + Ru–PN	CHR	0.12505	0.00011	434
L-11, рис. 7б	LR + (Ru,Os,Fe)	SIL	0.12498	0.00005	444

Таблица 5. Окончание

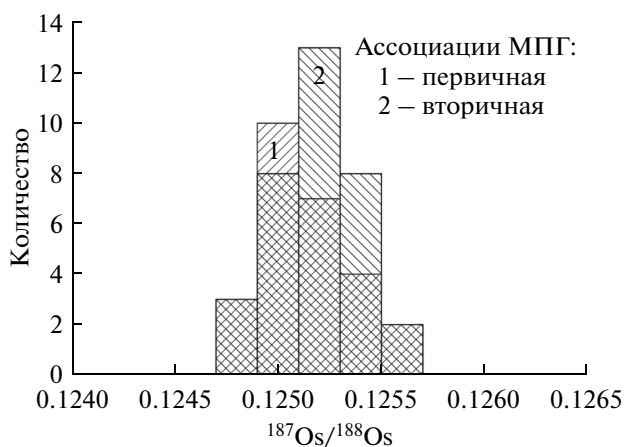
Номер образца, номер рисунка	Минералы платиновой группы	Вмещающий минерал	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	1σ	$T_{\text{Ma}}^{\text{ECR}}$ (млн лет)
L-51	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12494	0.00006	449
L-92	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12516	0.00024	418
O2-53	(Ru,Os,Fe) + HZ	SIL	0.12525	0.00015	405
O2-102	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12523	0.00027	408
O3-14, рис. 7г	(Ru,Os,Fe) + HZ	SIL	0.12562	0.00005	353
O3-22	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12568	0.00033	344
O3-31	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12519	0.00005	415
O3-63	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12525	0.00008	406
O3-71	(Ru,Os,Fe)+ HZ	SIL	0.12532	0.00025	396
O3-91	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12547	0.00005	374
O3-151	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12512	0.00010	423
O3-161	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12524	0.00008	407
O3-181	(Ru,Os,Fe) + HZ	SIL	0.12489	0.00006	456
O3-191	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12476	0.00011	475
O4-11	(Ru,Os,Fe)	CHR	0.12474	0.00007	478
O4-12, рис. 7е	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12504	0.00001	434
O4-31	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12522	0.00016	409
O4-51	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12502	0.00011	438
O4-81	(Ru,Os,Fe)	SIL	0.12542	0.00007	380

Примечание. LR – лаурит, ERL – эрликманит, Os – осмий, (Ru,Os,Fe) – рутений, HZ – Fe–Ru–Os-содержащий хизлевудит, Ru–PN – Ru-содержащий пентландит, SIL – силикат, LR центр + LR край – полифазный агрегат, состоящий из неизмененного лаурита в центральной части и измененного лаурита в краевой части.

При обратном соотношении содержания кислорода (9–11 мас. %) и Fe (11–13 мас. %) большая часть железа в соответствии с расчетом может находиться в самородной форме (табл. 6), а образующийся за счет лаурита минеральный агрегат, вероятно, может представлять смесь твердого раствора Ru, Os, Ir и Fe (гексаферрума) и силикатного вещества (серпентина) в пропорции 80 : 20. То есть измеренное количество кислорода в новообразованном по лауриту веществе позволяет предполагать, что в одних случаях это тонкодисперсная механическая смесь твердого раствора на основе рутения, осмия и иридия с силикатно-оксидным (например, хлорит + хроммагнетит) компонентом, в других случаях – это смесь рутения, осмия и железа в самородной форме (гексаферрума) и силикатного компонента.

На основании характерного облика и низкой суммы анализа сходные минеральные фазы интерпретировались как оксиды ЭПГ (Garuti *et al.*, 1997; Ahmed, Arai, 2003; Zaccarini *et al.*, 2004), твердые растворы (“сплавы”) ЭПГ в смеси с гетитом или гематитом (González-Jiménez *et al.*, 2009) или пористые твердые растворы ЭПГ с железом (Мочалов и др., 1998). С помощью локальных рентгенографических исследований было уста-

новлено (Zaccarini *et al.*, 2014), что химически и морфологически сходное вещество представляет собой механическую смесь самородного рутения и магнетита.



Фиг. 9. Гистограмма изотопного состава осмия в МПГ магнетиальных хромитов Нуралинского массива. Штриховки 1 и 2 соответствуют первичной и вторичной ассоциации МПГ соответственно.

Таблица 6. Расчетный состав минерального агрегата, замещающего Ru–Os-сульфиды

Образец, рисунок	1363-36, 7з	1363-33, 7д	1363-34, 7ж	О4-1121-1, 7и	О4-1121-2, 7и	831
Количество анализов	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1
Массовые %						
Os	27.51	29.38	31.09	25.28	43.15	31.04
Ir	6.65	8.06	7.61	7.13	5.51	3.93
Ru	41.06	38.99	37.16	35.76	19.05	31.30
Rh	0.17	0.36	0.48	0.21	0.10	0.18
Fe	0.00	0.00	0.00	11.71	12.12	14.03
Сумма	75.39	76.79	76.34	80.08	79.93	80.48
SiO ₂	7.59	6.00	5.04	8.52	5.79	7.88
Al ₂ O ₃	2.93	2.85	2.36	0.58	0.44	0.24
Cr ₂ O ₃	2.32	1.76	2.44	1.94	2.35	1.69
MgO	4.44	4.60	4.13	6.23	4.04	5.84
Fe ₂ O ₃	5.10	6.45	6.36	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	1.46	4.40	2.28
CaO	0.99	0.31	0.26	0.28	0.30	0.16
H ₂ O	1.24	1.24	3.07	0.91	2.75	1.43
Сумма	24.61	23.21	23.66	19.92	20.07	19.52
Элементы, атомные % в пересчете на 100%						
Os	24.64	26.37	28.41	18.08	34.27	21.87
Ir	5.89	7.16	6.88	5.05	4.33	2.74
Ru	69.19	65.87	63.90	48.11	28.47	41.50
Rh	0.28	0.60	0.81	0.28	0.15	0.23
Fe	0.00	0.00	0.00	28.48	32.78	33.66
Ru#	74	71	69	73	45	65
Силикаты ± магнетит, массовые % в пересчете на 100%						
SiO ₂	30.84	25.84	21.30	42.76	28.83	40.38
Al ₂ O ₃	11.91	12.29	9.98	2.93	2.21	1.23
Cr ₂ O ₃	9.41	7.55	10.30	9.71	11.73	8.63
MgO	18.07	19.83	17.47	31.30	20.13	29.92
Fe ₂ O ₃	20.71	27.80	26.88	0.00	0.00	0.00
FeO	0.00	0.00	0.00	7.32	21.90	11.68
CaO	4.01	1.34	1.10	1.39	1.49	0.84
H ₂ O	5.05	5.35	12.97	4.59	13.71	7.32

Несмотря на различную интерпретацию природы новообразованных фаз, их происхождение в результате десульфуризации ранних сульфидов под воздействием водного агента не вызывает сомнений. Возникновение неоднородностей в лаури-те, выражающееся в чередовании участков с разным Ru/Os-отношением, сопровождается частичным высвобождением Os в виде самородной фазы. Это свидетельствует о начальной стадии процесса десульфуризации лаурита, протекавшего как диффузионный процесс.

Образование Fe–Ru–Os-содержащего хизлеу-дита также отвечает десульфуризации лаурита — соотношение Me/S в новообразованной фазе по сравнению с исходным лаури-том увеличивается в три раза за счет привноса Ni и Fe при частичном выносе S и Ru. Последний концентрируется в образующемся синхронно Ru-содержащем пент-ландите. Этот процесс также имеет диффузную природу и не приводит к изменению агрегатного состояния вещества.

По мере увеличения количества флюида диффузия сменяется растворением-переотложением и на месте лаурита образуется тонкодисперсный агрегат самородных металлов и силикатного вещества, при этом сосуществующие Ru-содержащий пентландит и Fe—Ru—Os-содержащий хизлевудит сохраняют устойчивость. Возникновение неравновесных “коронарных” структур свидетельствует о быстром изменении условий кристаллизации. Силикатное, силикатно-оксидное или оксидное “наполнение” пор в самородном рутении может варьировать в зависимости от локальных условий минералообразования.

Таким образом, лаурит представляет собой самую раннюю фазу в изученной минеральной ассоциации МПГ и Fe—Ni-сульфидов. При этом ряд последовательных преобразований лаурита не приводил к нарушению соотношений ЭПГ, а лишь к их перераспределению между ранними и новообразованными минералами.

Re—Os-изотопные характеристики и геодинамические особенности образования МПГ

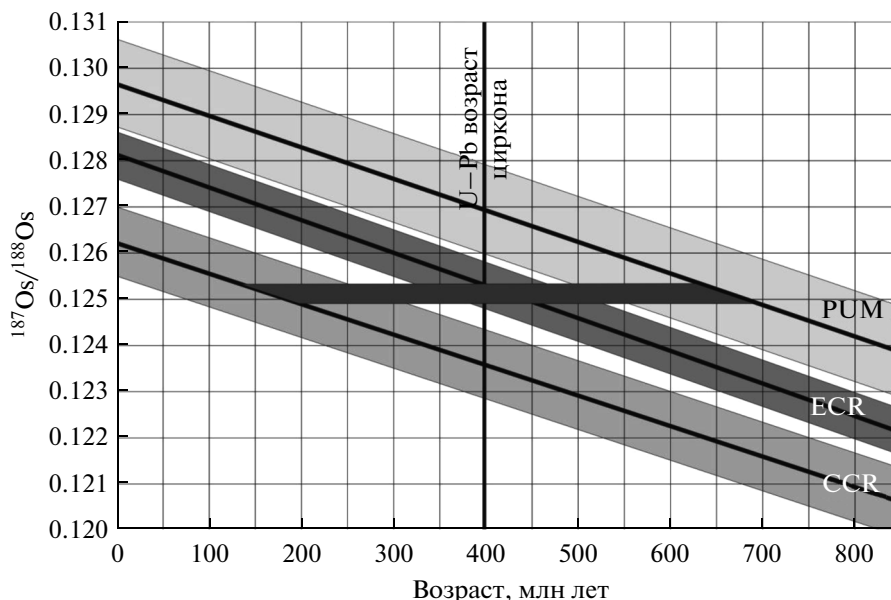
Выявленные близкие “нерадиогенные” значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ для “первичной” и “вторичной” ассоциаций МПГ (со средними $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ значениями 0.12515 ± 0.00020 и 0.12520 ± 0.00022 соответственно, табл. 5, фиг. 9) в пределах погрешности отвечают изотопному составу осмия в магнезиальном хромитите Нуралинского массива ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1254 \pm 0.0002$; Tessalina *et al.*, 2007). Сходный характер вариаций изотопного состава осмия для первичной и вторичной ассоциаций МПГ (со средними значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12419 и 0.12454 соответственно) и хромитита (0.1240 ± 0.0006) был ранее выявлен для рудопроявления Гарольд Грейв (Harold's Grave) в мантийных тектонитах Шетландского офиолитового массива (Badanina *et al.*, 2013; Баданина и др., 2014).

Сходство значений начального изотопного состава осмия хромититов и изученных ассоциаций МПГ Нуралинского и Шетландского массивов свидетельствует о том, что Os-изотопная систематика в целом контролируется изотопным составом лаурита. При этом “вторичная” ассоциация МПГ унаследовала субхондритовую характеристику изотопного состава осмия “первичной” ассоциации МПГ. Новые данные контрастируют с большим разбросом значений $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в сосуществующих минералах из полифазных включений, охарактеризованных в работе (González-Jiménez *et al.*, 2012), а также со значительными вариациями изотопного состава осмия, характерными для Ru—Os—Ir-сплавов и Ru—Os-сульфидов из мантийных разрезов дунит-гарцбургитовых массивов (Malitch *et al.*, 2003; Ahmed *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2007; González-Jiménez *et al.*, 2012; 2014; 2015; и др.).

Вариации значений $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ для изученных МПГ и хромититов Нуралинского массива позволяют предположить, что процесс родингитизации не приводил к нарушениям Os-изотопной системы. Таким образом, не выявлено свидетельств в пользу вклада более “радиогенного” источника осмия, как это обосновывается (Brandon *et al.*, 1996; González-Jiménez *et al.*, 2012) в сходных геологических обстановках при воздействии “ ^{187}Os -радиогенных” флюидов в процессе вторичных термальных событий.

Устойчивость изотопной системы осмия ранее была продемонстрирована на примере претерпевших многократное термальное воздействие Ru—Os—Ir—Pt-сплавов восточного Витватерсранда, Южная Африка (Malitch, Merkle, 2004) и Ru—Os-сульфидов хромититов Краубатского и Шетландского офиолитовых массивов (Malitch *et al.*, 2003; Badanina *et al.*, 2013).

Пониженные относительно хондритового универсального резервуара значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ МПГ Нуралинского массива указывают на субхондритовый источник ЭПГ. Статистически представительные Os-изотопные данные в нашем исследовании позволяют применить их для тестирования различных Os-изотопных резервуаров (фиг. 10), используемых при модельных построениях длительной Re—Os-эволюции мантии Земли (Walker *et al.*, 2002). По реалистичному сценарию, модельный Os-изотопный возраст ультрамафитов должен быть древнее U—Pb-возраста циркона из габбро-диоритов верхней части комплекса (399 ± 2 млн лет; Ферштатер и др., 2000), ограничивающей верхнюю временную границу образования ультрамафитов Нуралинского массива. Использование модели резервуара углистых хондритов (модели CCR) дает нереально молодой возраст (в интервале 150—200 млн лет, фиг. 10), что гораздо моложе вероятного времени внедрения ультрамафитов офиолитовой ассоциации Урала. Согласно модели PUM (Meisel *et al.*, 2001), Os-изотопный возрастной интервал образования МПГ соответствует 625—675 млн лет (фиг. 10), что древнее времени открытия Уральского палеокеана, с которым связаны офиолитовые комплексы. Средние модельные возрасты МПГ и хромитита, рассчитанные с использованием модели энстатитового хондритового резервуара (ECR, Shi *et al.*, 2007; Walker *et al.*, 2002), образуют кластеры 415 ± 30 и 385 ± 30 млн лет соответственно. Эти оценки в пределах погрешности совпадают с U—Pb-возрастом циркона (399 ± 2 млн лет; Ферштатер и др., 2000) из габбро-диорита и соответствуют временному диапазону формирования океанической коры Урала (390—470 млн лет, ссылки в Tessalina *et al.*, 2007).



Фиг. 10. Модели Re–Os-изотопной эволюции верхней мантии по (Shi *et al.*, 2007). Горизонтальная область темно-серого цвета соответствует изотопному составу осмия МПГ и хромититов Нуралинского массива.

Мантийные эволюционные линии были определены следующим образом: линия резервуара углистых хондритов (CCR) предполагает, что мантия Земли имеет Os-изотопный состав и Re/Os, идентичные составу углистых хондритов ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{CC}} = 0.1262 \pm 0.0006$, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{CC}} = 0.392 \pm 0.015$ (Walker *et al.*, 2002); линия, соответствующая эволюции резервуара энстатитовых хондритов (ECR), рассчитывается с использованием современного значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{ECR}} = 0.1281 \pm 0.0004$ и $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{ECR}} = 0.421 \pm 0.013$ в соответствии с результатами измерения энстатитовых хондритов (Walker *et al.*, 2002); линия примитивной верхней мантии (PUM) имеет следующие параметры – $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{PUM}} = 0.1296 \pm 0.0008$ и $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{PUM}} = 0.42$. Эти параметры основаны на данных по (1) мантийным ксенолитам перидотитов и (2) орогенным перидотитам субконтинентальной верхней мантии Фанерозоя (Meisel *et al.*, 2001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Привлечение комплекса современных методов впервые позволило показать сходство изотопного состава осмия для МПГ первичного и вторичного парагенезисов в магнезиальных хромититах полосчатого комплекса Нуралинского лерцолитового массива. Изученные ассоциации МПГ, представленные Ru–Os-сульфидами раннего парагенезиса частично или полностью преобразованного в ассоциацию вторичного рутения с серпентином или хлоритом, отвечают различным стадиям преобразования МПГ под воздействием родингитизирующего флюида. Пониженные относительно хондритового резервуара значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ хромититов и МПГ свидетельствуют в пользу субхондритового источника ЭПГ. Полученные результаты свидетельствуют о высокой устойчивости Os-изотопной системы МПГ к вторичным воздействиям и возможности использования модельных $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ возрастов МПГ при геодинамических построениях и моделировании изотопно-геохимической эволюции мантийного вещества.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны С.П. Главатских и Н.Дж. Пирсону (N.J. Pearson) за содействие при

проведении аналитических исследований, а также рецензентам и соредактору спецвыпуска М.А. Юдовской за замечания, способствовавшие улучшению статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-05-01166-а) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проекты 12-П-5-1020 и 15-11-5-17). Os-изотопные данные получены с помощью измерительных приборов, поддерживаемых системой грантов Центра по изучению геохимической эволюции и металлогении континентов (ARC National Key Centre GEMOC, статья № 1026, <http://www.gemoc.mq.edu.au>) и Ведущего центра по изучению флюидных систем от ядра к коре (ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems, статья № 655; <http://www.ccfcs.mq.edu.au>) Университета Маквори.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баданина И.Ю., Малич К.Н., Мурзин В.В. и др. Минерало-геохимические особенности платиноидной минерализации Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал, Россия) // Тр. Ин-та геологии и геохимии и геохимии и геохимии УрО РАН. 2013. Вып. 160. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. С. 188–192.
- Баданина И.Ю., Малич К.Н., Белоусова Е.А. и др. Осмиево-изотопная систематика Ru–Os–Ir-сплавов и Ru–

- Os-сульфидов дунит-гарцбургитовых массивов: синтез новых данных // Тр. Ин-та геологии и геохимии акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН. 2014. Вып. 161. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. С. 167–172.
- Денисова Е.А. История деформаций Нуралинского ультраосновного массива (Южный Урал). Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1985. № 8. С. 25–38.
- Дмитренко Г.Г., Горячева Е.М., Савельева Г.Н. Минералы платиноидов в хромитах массива Нурали (Южный Урал) // ДАН. 1992. Т. 324. № 2. С. 403–406.
- Малич К.Н. Os–Ru–Ir-сплавы и Ru–Os-сульфиды ультраосновных массивов и россыпных месторождений: состав, источники вещества, условия образования // Сб. публикаций по результатам V и VI ежегодных научных чтений им. Г.П. Кудрявцевой (Ред. Гаранин В.К.). М.: Ин-т прикладной минералогии, 2013. С. 94–105.
- Малич К.Н., Баданина И.Ю., Костоянов А.И. Начальный изотопный состав осмия Os–Ir–Ru-сплавов ультраосновных массивов Полярной Сибири // ДАН. 2011. Т. 440. № 3. С. 397–402. [Malitch K.N., Badanina I.Yu., Kostoyanov A.I. Initial Os-isotopic composition of Os–Ir–Ru alloys from ultramafic massifs of the Polar Siberia // Dokl. Earth Sci. 2011. V. 440. № 1. P. 1343–1348.]
- Молошаг В.П., Смирнов С.В. Платиноидная минерализация Нуралинского гипербазит-габбрового массива (Южный Урал) // Записки ВМО. 1996. Вып. 1. С. 48–54.
- Мочалов А.Г., Дмитренко Г.Г., Рудашевский Н.С. и др. Гексаферрум (Fe,Ru), (Fe,Os), (Fe,Ir) – новый минерал // Записки ВМО. 1998. № 5. С. 41–51.
- Пушкарев Е.В., Ферштатер Г.Б., Смирнов С.В. и др. Первая находка шорломитов в офиолитовых гипербазитах Урала // Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1207–1212.
- Рудник Г.Б. Петрогенезис ультраосновных пород Нуралинского массива на Южном Урале // Соотношение магматизма и метаморфизма в генезисе ультрабазитов. М.: Наука, 1965. С. 68–100.
- Савельева Г.Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре. М.: Наука, 1987. 246 с.
- Савельева Г.Н., Денисова Е.А. Структура и петрология ультраосновного массива Нурали на Южном Урале // Геотектоника. 1983. № 2. С. 42–57.
- Смирнов С.В., Волченко Ю.А. Первая находка платиноидной минерализации в хромитовых рудах Нуралинского массива на Южном Урале // Ежегодник Ин-та геологии и геохимии Уральского отделения АН СССР. Свердловск: ИГиГ УрО АН СССР, 1992. С. 115–117.
- Ферштатер Г.Б., Беа Ф. Геохимическая типизация уральских офиолитов // Геохимия. 1996. № 3. С. 195–218.
- Ферштатер Г.Б., Котов А.Б., Смирнов С.В. и др. U–Pb-возраст циркона из диоритов Нуралинского лерцолит-габбрового массива на Южном Урале // ДАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 96–100.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2007. 310 с.
- Ahmed, A.H., Arai, S. Platinum-group minerals in podiforms chromitites of the Oman ophiolite // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 597–616.
- Ahmed A.H., Hanghuj K., Kelemen P.B. et al. Osmium isotope systematics of the Proterozoic and Phanerozoic ophiolitic chromitites: In situ ion probe analysis of primary Os-rich PGM // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 245. P. 777–791.
- Arai S., Akizawa N. Precipitation and dissolution of chromite by hydrothermal solutions in the Oman ophiolite: New behavior of Cr and chromite // Amer. Miner. 2014. V. 99. P. 28–34.
- Badanina I.Yu., Lord R.A., Malitch K.N. et al. Origin of platinum-group mineral assemblages in a mantle tectonite at Unst deduced from mineral chemistry and osmium isotopes // Geophys Res Absr. 2013. V. 15. EGU2013-8418-1. EGU General Assembly 2013 (CD-ROM).
- Barnes S.-J. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to midamphibolite facies metamorphism // J. Petrol. 2000. V.41. P. 387–409.
- Brandon A.D., Creaser R.A., Shirey S.B. et al. Osmium recycling in subduction zones. Science. 1996. V. 272. P. 861–864.
- Brandon A.D., Walker R.J., Puchtel I.S. Platinum-osmium isotope evolution of the Earth's mantle: constraints from chondrites and Os-rich alloys // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2093–2103.
- Burton K.W., Schiano P., Birck J.-L. et al. Osmium isotope disequilibrium between mantle minerals in a spinel lherzolite. Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 172. P. 311–322.
- Carlson R.W. Application of the Pt–Re–Os isotopic systems to mantle geochemistry and geochronology // Lithos. 2005. V. 82. P. 249–272.
- Colás V., González-Jiménez J.M., Griffin W.L. et al. Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements // Chem. Geol. 2014. V. 389. P. 137–152.
- Fonseca R.O.C., Laurenz V., Mallmann G. et al. New constraints on the genesis and long-term stability of Os-rich alloys in the Earth's mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 87. P. 227–242.
- Garuti G., Zaccarini F., Cabella R. et al. Occurrence of unknown Ru–Os–Ir–Fe oxides in the chromitites of the Nurali ultramafic complex, Southern Urals, Russia // Can. Mineral. 1997. V.35. P. 1431–1439.
- Gervilla F., Padryn-Navarra J., Keredstedjian T. et al. Formation of ferrian chromite in podiform chromitites from the Golyamo Kamenyane serpentinite, Eastern Rhodopes, SE Bulgaria: a two-stage process // Contr. Miner. Petrol. 2012. V. 164. P. 1–15.
- González-Jiménez J.M., Gervilla F., Proenza J.A. et al. Distribution of platinum-group minerals in ophiolitic chromitites // Applied Earth Section B (Transactions Institution Mining and Metallurgy). 2009. V. 118. P. 101–110.
- González-Jiménez J.M., Gervilla F., Griffin W.L. et al. Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites // Chem. Geol. 2012. V. 291. P. 224–235.
- González-Jiménez J.M., Griffin W.L., Gervilla F. et al. Chromitites in ophiolites: how, where, when, why? Part I. A review and new ideas on the origin and significance of platinum-group minerals // Lithos. 2014. V. 189. P. 127–139.

- González-Jiménez J.M., Locmelis M., Belousova E. et al.* Genesis and tectonic implications of podiform chromitites in the metamorphosed ultramafic massif of Dobromirski (Bulgaria) // *Gondwana Research*. 2015. V. 27. P. 555–574.
- Grieco G., Diella V., Chaplygina N.L., Savelieva G.N.* Platinum group elements zoning and mineralogy of chromitites from the cumulate sequence of the Nurali massif (Southern Urals, Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2007. V. 30. P. 257–276.
- Hart S.R., Ravizza G.E.* Os partitioning between phases in lherzolite and basalt // *Earth Processes: Reading the Isotopic Code* (Basu A., Hart S.R. eds.). Geophys. Monogr. Ser. V. 95. AGU, Washington, USA, 1996. P. 123–134.
- Hattori K.* A review of rhenium-osmium isotope geochemistry of platinum-group minerals and platinum mineralization // *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements* (Cabri L.J. ed.). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Spec. 2002. V. 54. P. 251–271.
- Malitch K.N.* Osmium isotope constraints on contrasting sources and prolonged melting in the Proterozoic upper mantle: evidence from ophiolitic Ru–Os–sulfides and Ru–Os–Ir–alloys // *Chem. Geol.* 2004. V. 208. P. 157–173.
- Malitch K.N., Merkle R.K.W.* Ru–Os–Ir–Pt and Pt–Fe alloys from the Evander Goldfield (Witwatersrand Basin, South Africa): detrital origin inferred from compositional and osmium isotope data // *Can. Mineral.* 2004. V. 42. P. 631–650.
- Malitch K.N., Junk S.A., Thalhammer O.A.R. et al.* Laurite and ruarsite from podiform chromitites at Kraubath and Hochgrossen, Austria: new insights from osmium isotopes // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 331–352.
- Meisel T., Walker R.J., Irving A.J. et al.* Osmium isotopic composition of mantle xenoliths: a global perspective // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 1311–1323.
- Pertsev A.N., Spadea P., Savelieva G.N. et al.* Nature of the transition zone in the Nurali ophiolite, Southern Urals // *Tectonophysics*. 1997. V. 276. P. 163–180.
- Rudnick R.L., Walker R.J.* Interpreting ages from Re–Os isotopes in peridotites // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 1083–1095.
- Shi R., Alard O., Zhi X. et al.* Multiple events in the Neotethyan oceanic upper mantle: Evidence from Ru–Os–Ir alloys in the Luobusa and Dongqiao ophiolitic podiform chromitites, Tibet // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 261. P. 33–48.
- Shirey S.B., Walker R.J.* The Re–Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. Annual Review of Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 26. P. 423–500.
- Tessalina S.G., Bourdon B., Gannoun A. et al.* Complex proterozoic to paleozoic history of the upper mantle recorded in the Urals lherzolite massifs by Re–Os and Sm–Nd systematics // *Chem. Geol.* 2007. V. 240. P. 61–84.
- Walker R.J., Horan M.F., Morgan J.W. et al.* Comparative ^{187}Re – ^{187}Os systematics of chondrites: implications regarding early solar system processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 4187–4201.
- Zaccarini F., Bindi L., Garuti G. et al.* Ruthenium and magnetite intergrowths from the Loma Peguera chromitite, Dominican Republic, and relevance to the debate over the existence of platinum-group element oxides and hydroxides // *Can. Mineral.* 2014. V. 52. P. 617–624.
- Zaccarini F., Pushkarev E.V., Fershtater G.B. et al.* Composition and mineralogy of PGE-rich chromitites in the Nurali lherzolite-gabbro complex // *Can. Mineral.* 2004. V. 42. P. 545–562.