

УДК 553.491.8:552.112 (470.21)

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ МАЛОСУЛЬФИДНОГО ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛОЙПИШНЮН, МОНЧЕТУНДРОВСКИЙ БАЗИТОВЫЙ МАССИВ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

© 2017 г. В. В. Чашчин¹, А. А. Кульчицкая², И. Р. Елизарова³¹Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, e-mail: chashchin@geoksc.apatity.ru²Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, 03142, г. Киев-142, пр. Палладина, 34, e-mail: kulchec@ukr.net³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а, e-mail: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 14.12.2016 г.; принята к печати 13.03.2017 г.

Методом пиролизической газовой хроматографии исследованы особенности распределения летучих компонентов (H_2O , H_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , CH_4 и N_2) в безрудных и рудоносных породах малосульфидного платинометалльного месторождения Лойпишнюн базального структурного типа, локализованного в пределах Мончетундровского базитового массива Кольского региона. Установлено, что платинометалльные руды отличаются от безрудных пород более высокой общей флюидонасыщенностью, повышенным содержанием H_2O и, особенно, H_2S и SO_2 . В безрудных породах в отличие от оруденелых выявлена более высокая концентрация CO , H_2 и N_2 . Основную роль в процессе платинометалльного рудообразования играют H_2S и SO_2 . На начальном этапе платинометалльного рудообразования вклад этих компонентов равноценен, о чем свидетельствуют близкие величины положительных корреляционных связей этих летучих компонентов с платиноидами и рудными элементами. При дальнейшем снижении температуры доминирующую роль в рудогенезе играет сероводород, который имеет высокую положительную корреляцию в основном с медью и платиноидами. Полученные результаты позволяют предполагать, что процесс платинометалльного рудообразования протекал в широком диапазоне температур от 1050 до 450°C. Он начинался на позднемагматической, посткумulusной стадии (1050–850°C) при переменных окислительно-восстановительных условиях и продолжался в процессе постепенного снижения температуры до 450°C в условиях уменьшения концентрации серы.

Ключевые слова: летучие компоненты, пиролизная газовая хроматография, флюидный режим, платинометалльное оруденение, месторождение Лойпишнюн, Мончетундровский массив

FLUID REGIME OF FORMATION OF THE LOIPISHNYUN LOW-SULFIDE PGE DEPOSIT, MONCHETUNDRA BASIC MASSIF (KOLA PENINSULA, RUSSIA)

Victor V. Chashchin¹, Anna A. Kulchitskaya², Irina R. Yelizarova³¹Geological Institute KSC RAS, 14 Fersman st., Apatity, 184209, Russia, e-mail: chashchin@geoksc.apatity.ru²Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of Ukraine NAS, 34 Palladin p., Kiev, 03142, Ukraine, e-mail: kulchec@ukr.net³Institute of Rare-Element Chemistry and Technology and Mineral Resources KSC RAS, 26a Akademgorodok, Apatity, 184209, Russia, e-mail: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

Received 14.12.2016; accepted 13.03.2017

The distribution features of the volatile components (H_2O , H_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , CH_4 and N_2) was investigated by method of pyrolytic gas chromatography in the ore-free and ore-bearing rocks of the low-sulfide PGE deposit Loipishnyun of the basal structural type, which localized within Monchetundra mafic massif of the Kola region. It was established that PGE ore, compared with the ore-free rocks are higher overall fluid-saturated, higher contents of H_2O and especially H_2S and SO_2 . In the ore-free rocks, in contrast to the mineralized one, was revealed higher concentrations of CO , H_2 and N_2 . H_2S and SO_2 play the main role to the process of the platinum-metal ore formation. The contribution of these components at the initial stage of the platinum-metal ore genesis is equivalent, as evidenced by the close values of positive correlations

Для цитирования: Чашчин В.В., Кульчицкая А.А., Елизарова И.Р. (2017) Флюидный режим формирования малосульфидного платинометалльного месторождения Лойпишнюн, Мончетундровский базитовый массив (Кольский полуостров, Россия). *Литосфера*, 17(6), 91–109. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-6-091-109

For citation: Chashchin V.V., Kulchitskaya A.A., Yelizarova I.R. (2017) Fluid regime of formation of the Loipishnyun low-sulfide PGE deposit, Monchetundra basic massif (Kola Peninsula, Russia). *Litosfera*, 17(6), 91–109. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-6-091-109

of these volatile compounds with platinum group metals and ore elements. With further decrease of temperature in the process of the ore genesis are dominated by the hydrogen sulfide, which has a high positive correlation mainly with copper and platinum group metals. The obtained results suggest that the process of the platinum-metal ore genesis proceeded in a wide temperature range from 1050 to 450°C. It began in late-magmatic, postcumulus stage (1050–850°C) under variable redox conditions and continued with the gradual reduction of the temperature to 450°C in conditions decreasing sulfur fugacity.

Keywords: *volatile components, pyrolysis gas chromatography, fluid regime, PGE mineralization, Loipishnyun deposit, Monchetundra massif*

Acknowledgments

The authors are sincerely grateful for employees of the Central-Kola expedition (Monchegorsk) T.V. Petryashova and S.A. Boyko for technical assistance in the sampling process.

The research was carried out on the materials and with the consent of ZAO "Terskaya Gornaya Kompaniya", with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the projects 13-05-12055 and 15-35-20501.

ВВЕДЕНИЕ

Общепризнанна важная роль, которую играют летучие компоненты в магматических и рудообразующих процессах, поскольку они несут ценную информацию о характере и условиях их протекания [см., например: Ballhaus, Stumpfl, 1986; Борисенко и др., 2006; Летников, 2006; и др.]. Изучение флюидного режима особенно важно при исследовании особенностей формирования платинометалльного оруденения в различной геологической обстановке, в процессе которого флюиды во многом определяют характер мобилизации, транспортировки и переотложения рудных компонентов [Горбачев и др., 2010; Barnes, Liu, 2012; Gal et al., 2013; и др.]. В последнее время летучие компоненты, изученные главным образом во флюидных включениях, успешно использовались для расшифровки условий сложного, многостадийного образования гидротермальной малосульфидной медно-никелево-платинометалльной минерализации, локализованной в подошве комплекса Садбери [Molnar et al., 1999; Tuba et al., 2014]. Кроме того, они внесли весомый вклад в определение разных генетических аспектов образования платинометалльного оруденения в таких расслоенных базит-ультрабазитовых интрузиях, как комплекс Бушвельд (ЮАР) [Ballhaus, Stumpfl, 1986; Ballhaus et al., 1994; Житова и др., 2009] и массив Стиллутер (США) [Boudreau, 1999; Hanley, 2005].

В Кольской платиноносной провинции первые результаты по определению широкого спектра летучих компонентов были получены для платиноносного Западно-Панского расслоенного базитового интрузива (Федорово-Панский рудный район) с использованием другого метода – пиролитической газовой хроматографии [Нивин и др., 2009]. Они показали более высокое содержание флюидов, в том числе сероводорода и сернистого ангидрида, в платинометалльной руде по сравнению с таковым безрудной породы, а также позволили проследить изменение флюидного режима по ме-

ре снижения температуры пироллиза. В то же время изучение летучих компонентов в известных платинометалльно-медно-никелевых и открытых за последнее годы собственно платинометалльных месторождениях Мончегорского рудного района ранее не проводилось. Считая необходимым хотя бы частично восполнить этот пробел, мы исследовали методом пиролитической газовой хроматографии состав и особенности распределения летучих компонентов в безрудных породах и платинометалльной руде малосульфидного платинометалльного месторождения Лойпишнюн, локализованного в Мончетундровском базитовом массиве.

Характерной минерагенической особенностью Мончетундровского массива является приуроченность к его нижней зоне двух месторождений малосульфидных платинометалльных руд, отнесенных к базальному структурному типу: Южная Сопча [Гроховская и др., 2012] и Лойпишнюн [Чащин и др., 2017]. Первые признаки платинометалльного оруденения в районе Лойпишнюн получены в результате поисковых работ, проведенных на рубеже веков ОАО "Центрально-Кольская экспедиция". В дальнейшем, в течение 2004–2009 гг., в пределах этой площади выполнены поисково-оценочные работы ЗАО "Терская горная компания", в результате которых контурено и исследовано платинометалльное месторождение Лойпишнюн.

Геологическое строение и минералогия месторождения изучены сравнительно хорошо, однако вопросы, касающиеся роли летучих компонентов и условий формирования рудоносных пород месторождения, остаются неясными. Для решения этих задач был проведен комплекс исследований, цель которых состояла в определении вклада летучих компонентов в рудоносных и безрудных породах месторождения, характера эволюции флюидного режима и температурные условия процессов магмо- и рудогенеза. В данной статье приводятся результаты исследований, обсуждаются роль летучих соединений при платинометалльном рудообразовании и его температурные параметры.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОНЧЕТУНДРОВСКОГО БАЗИТОВОГО МАССИВА

Мончетундровский базитовый массив находится в центральной части Кольского региона (рис. 1а) и наряду с Мончегорским рудоносным плутоном является частью палеопротерозойской Восточно-Скандинавской крупной изверженной провинции [Митрофанов и др., 2013], а также входит в состав Мончегорского хромово-платинометалльно-медно-никелевого рудного района. Геологическое строение массива было подробно охарактеризовано ранее [Расслоенные интрузии..., 2004; Чашин и др., 2017], поэтому здесь отметим только наиболее важные моменты. Мончетундровский массив является одной из крупнейших базитовых интрузий в регионе. Его протяженность составляет около 30 км при ширине 2–6 км. В плане массив имеет форму сильно вытянутого овала, ось которого, ориентированная в северо-западном направлении, погружается на юго-восток, в разрезе он имеет мульдообразную форму. Вертикальная мощность сохранившейся части массива по данным глубокого структурного бурения составляет около 2 км, а его кровля и верхняя часть эродированы (см. рис. 1б). Во внутреннем строении массива выделяются нижняя норит-ортопироксенитовая и верхняя габбро-габброноритовая зоны.

Согласно данным бурения глубоких структурных скважин в осевой части мульды породы нижней зоны массива мощностью 250–270 м залегают в его основании. Тогда как в северо-восточном крыле мульды, в зоне, примыкающей к тектонической границе с Мончеплутон, строение нижней зоны, по данным многочисленных поисковых скважин, а также структурных скважин 753 и М-1, значительно сложнее. В основном слагающие ее породы образуют прослои и линзы разных размеров, залегающие среди габброидов верхней зоны (см. рис. 1б). Внутреннее строение таких тел характеризуется незаконным чередованием мезо-меланократовых норитов мощностью 1–30 м и ортопироксенитов, большей частью плагиоклазсодержащих, мощностью от 2–3 до 50 м и более, связанных между собой постепенными переходами, которые по вещественному составу аналогичны таковым, вскрытым структурными скважинами в подошве массива. Возраст плагиопироксенитов нижней зоны массива из района Пентландитового ущелья, определенный U-Pb методом по циркону, составляет 2502.3 ± 5.9 млн лет [Bayanova et al., 2014].

Верхняя зона Мончетундровского массива мощностью до 1500 м сложена мезократовыми среднезернистыми, реже крупнозернистыми габброноритами массивной, участками трахитоидной, текстуры, крупнозернистыми лейкогаббро и анортозитами. Кристаллизация пород верхней зоны массива,

согласно оценкам по пироксеновым термометрам, происходила в интервале 1150–1000°C [Чашин, 1999]. Возраст габброноритов и лейкогаббро из верхней зоны, определенный U-Pb методом по циркону и бадделеиту, находится в диапазоне 2476–2453 млн лет [Митрофанов и др., 1993; Нерович и др., 2009; Баянова и др., 2010].

Главным образом в пределах нижней зоны Мончетундровского массива встречаются линзовидно-пластовые тела метадунитов и метагарцбургитов мощностью до 50 м, а также ксенолиты глиноземистых гнейсов Кольского блока (рис. 2). Тела ультраосновных пород среди нижней зоны массива располагаются незакономерно, локализованы в разных частях ее разреза, имеют кососекающие контакты с вмещающими породами и, скорее всего, представляют собой более молодые образования. Об этом же свидетельствуют и результаты изотопного датирования одного из тел метадунитов Sm-Nd методом по породообразующим минералам, согласно которым его возраст составляет 2160 ± 41 млн лет (устное сообщение П.А. Серова). Породы обеих зон массива секутся многочисленными дайками метадолеритов. В целом по совокупности геолого-геохронологических данных существуют веские основания рассматривать Мончетундровский массив в качестве полифазной интрузии.

МАЛОСУЛЬФИДНОЕ ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ЛОЙПИШНЮН

Малосульфидное платинометалльное месторождение Лойпишнюн расположено вблизи зоны сочленения Мончетундровского массива с Мончегорским плутоном (см. рис. 1б) и приурочено исключительно к нижней норит-ортопироксенитовой зоне. На основании этого оно относится к базальному структурному типу, который характеризуется локализацией платинометалльного оруденения в пределах краевых зон интрузий [Митрофанов, 2005; Chashchin, Mitrofanov, 2014]. Рудные тела месторождения представлены минерализованными ортопироксенитами и плагиоортопироксенитами, реже норитами, которые по петрографическим особенностям не отличаются от таких же безрудных пород, в лучшем случае выделяясь наличием сульфидной минерализации. Они прослежены бурением на протяжении около 2 км, при этом в северо-западном направлении оруденение не оконтурено, не исключено его продолжение в район Пентландитового ущелья (см. рис. 1б). Рудные тела имеют линзовидно-пластовую форму мощностью от 0.5 до 25.0 м (см. рис. 2). Наиболее крупным из них свойственно незакономерное чередование прослоев с разным содержанием полезных компонентов. Платинометалльное оруденение пространственно тесно связано с сульфидной минерализа-

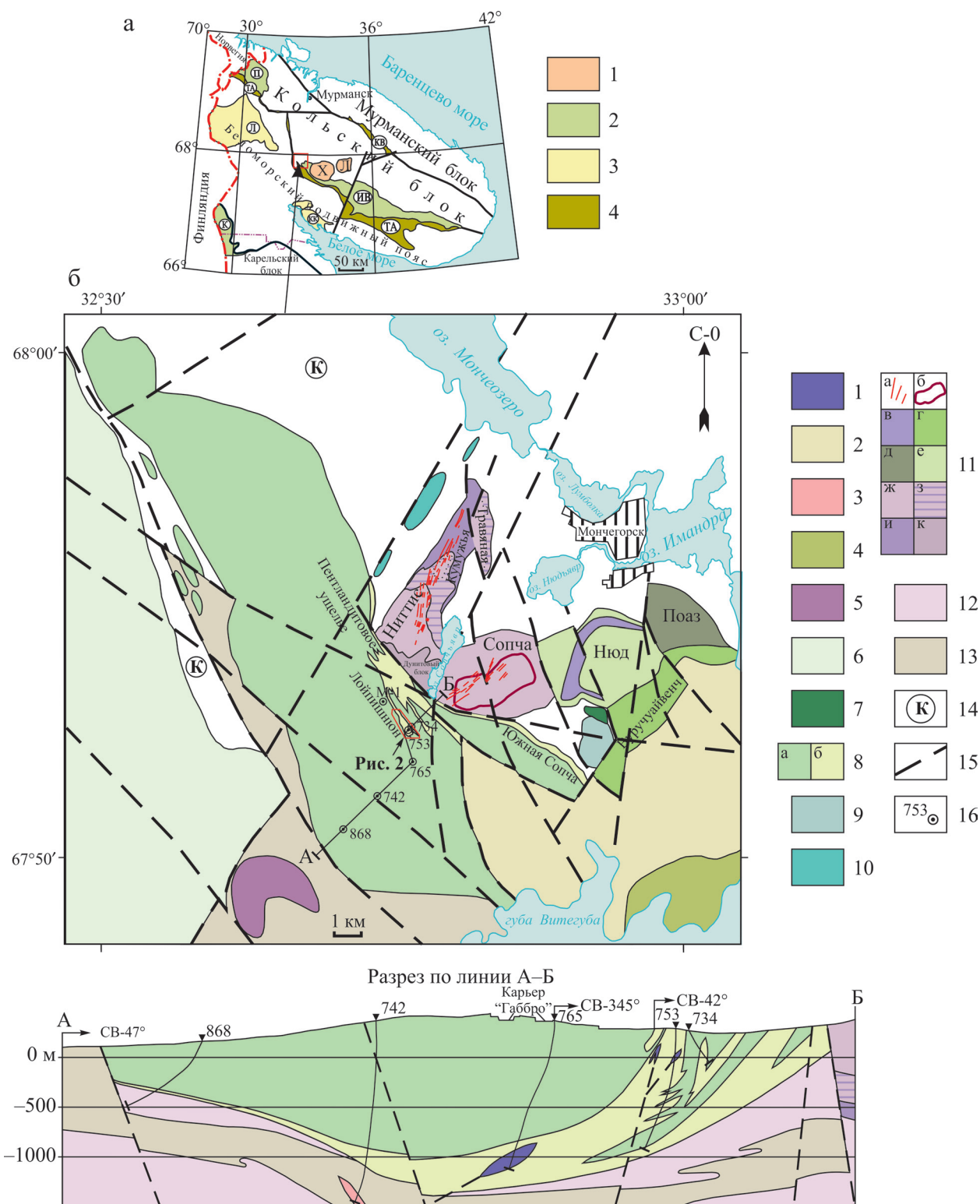


Рис. 1. Геологическая схема Кольского п-ва (а) и схема геологического строения Мончегондровского базитового массива и Мончегорского плутона с разрезом по линии А-Б (б).

а. 1 – палеозойские плутоны щелочных нефелиновых сиенитов: Хибинский (Х), Ловозерский (Л); 2 – палеопротерозойские рифтогенные структуры: Печенгская (П), Имандра-Варзугская (ИВ), Куолярвинская (К); 3 – палеопротерозойские гранулитовые пояса: Лапландский (Л), Кандалакшско-Колвицкий (КК); 4 – позднеархейские зеленокаменные пояса: Колмозеро-Воронинский (КВ), Терско-Аллареченский (ТА).

б. 1 – метадуниты и метагарцбургиты; 2 – кукшинская и сейдореченская свиты, палеопротерозойская Имандра-Варзугская рифтогенная структура: метабазалты, метаандезибазалты, метариолиты, метариодациты и метадациты, кварциты и сланцы пестрого состава; 3 – микроклин-плагиоклазовые граниты; 4 – расслоенные базитовые интрузии Имандровского комплекса; 5 – Островской массив, расслоенный от перидотитов до габброноритов; 6 – интрузия Чуна-тундры комплекса Главного хребта: анортозиты, лейкогаббро, габбронориты и лейконориты; 7 – кварцевое метагаббро массива 10-й аномалии; 8 – Мончетундровский базитовый массив: а – верхняя зона: лейкогаббро и габбронориты, б – нижняя зона: нориты и ортопироксениты; 9 – метагаббронориты и метанориты массива оз. Морошечное; 10 – габбронориты массива Кириха; 11 – Мончегорский pluton: а – жильные Cu-Ni руды, б – пласт 330 Сопчи, в – оливиновые нориты и ортопироксениты, г – метагаббро массива предгорий Вуручайвенч, д – габбронориты, е – нориты, ж – ортопироксениты, з – переслаивание ортопироксенитов и гарцбургитов, и – гарцбургиты, к – дуниты; 12 – гнейсодiorиты и кварцевые гнейсодiorиты; 13 – витегубская свита неогархейского Терско-Аллареченского зеленокаменного пояса: амфиболиты, биотит-амфиболовые и биотитовые плагиосланцы; 14 – палеонегархейские метаморфические и ультраметаморфические образования Кольского блока; 15 – разрывные нарушения; 16 – структурные скважины и их номера.

Fig. 1. Geological scheme of the Kola Peninsula (a) Monchetundra basic massif and Monchegorsk Pluton with section on line A–B (б).

а. 1 – Paleozoic plutons of alkaline nepheline syenites: Khibiny (X) and Lovozero (Л); 2 – Paleoproterozoic rifting structures: Pechenga (П), Imandra-Varzuga (ИВ) and Kuolayarvi (K); 3 – Paleoproterozoic granulite belts: Lapland (Л) and Kandalaksha-Kolvitsa (KK); 4 – Late Archean greenstone belts: Kolmozero-Voron'ya (KB) and Tersko-Allarechenskiy (ТА).

б. 1 – metadunite and metaharzburgite; 2 – Kukshinskaya and Seidorechenskaya Suites, Paleoproterozoic Imandra-Varzuga rifting structure: metabasalt, metaandesibasalt, quartzite, shale variegated composition; 3 – microcline-plagioclase granite; 4 – Imandra complex mafic layered intrusions; 5 – Ostrovskoi massif layered from the peridotite to the gabbronorite; 6 – Chuna-tundra intrusion of the Main ridge complex: anorthosite, leucogabbro, gabbronorite and leuconorite; 7 – 10 anomalies massif quartz metagabbro; 8 – Monchetundra basic massif: а – upper zone: leucocratic metagabbro and metagabbronorite, anorthosite, б – lower zone: norite and orthopyroxenite; 9 – Lake Moroshechnoe massif metagabbronorite and metanorite; 10 – Kirikha massif gabbronorite; 11 – Monchegorsk Pluton: а – Cu-Ni ore vein, б – 330 horizon of Sopcha, в – olivine norite and orthopyroxenite, г – metagabbro of the foothills Vuruchuaivench massif, д – norite, е – gabbronorite, ж – orthopyroxenite, з – layering orthopyroxenite and harzburgite, и – harzburgite, к – dunite; 12 – gneiss diorite and quartz gneiss diorite; 13 – Vitegubskaya Suite of the Neoproterozoic Tersko-Allarechenskiy greenstone belt: metariorite, metarioridachite and metabasalt, amphibolite, biotite-amphibole and biotite plagioclase; 14 – Paleo-Neoproterozoic metamorphic and ultrametamorphic rocks of the Kola block; 15 – faults; 16 – structural boreholes and its numbers.

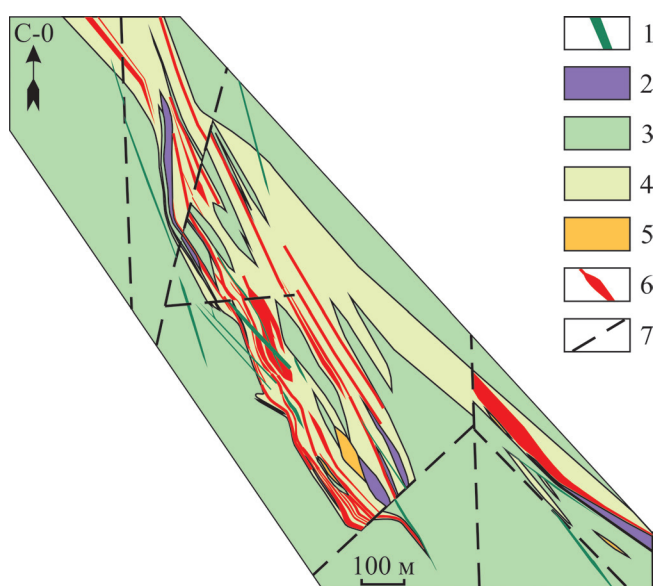


Fig. 2. Geological scheme of the Loipishnyun low-sulfide PGE deposit (modified after (M.S. Lyulko, 2007)) with simplify.

1 – metadolerite dykes; 2 – metadunite and metagartzburgite; 3, 4 – Monchetundra massif: 3 – upper zone: medium to coarse-grained leucocratic gabbro and gabbronorite, 4 – lower zone: norite and orthopyroxenite; 5 – gneiss garnet-biotite and amphibole-garnet-biotite; 6 – PGE ore; 7 – faults.

Рис. 2. Схема геологического строения малосульфидного платинометалльного месторождения Лойпишнюн (М.С. Люлько. Отчет, 2007), с упрощениями.

1 – дайки метадолеритов; 2 – метадуниты и метагарцбургиты; 3, 4 – Мончетундровский массив: 3 – верхняя зона: средне-крупнозернистые лейкократовые габбро и габбронориты, 4 – нижняя зона: нориты и ортопироксениты; 5 – гнейсы гранат-биотитовые и амфибол-гранат-биотитовые; 6 – платинометалльное оруденение; 7 – разрывные нарушения.

цией, представленной преимущественно мелкой и редкой (около 1–2 об. %), иногда более густой (3–5 об. %) вкрапленностью, реже прожилково-гнездовыми агрегатами пирротина, пентландита и халькопирита. Сульфиды расположены обычно в интерстициях между кристаллами в той или иной степени измененных ортопироксенов и ассоциируют с агрегатами амфибола, хлорита, реже карбоната и эпидота (рис. 3). Размеры вкрапленников сульфидов обычно составляют 1–2 мм, а редкие полиминеральные гнезда достигают размера 0.5–1.0 см в поперечнике и зачастую сопровождаются ореолом тонкораспыленных зерен сульфидов. Состав руды месторождения характеризуется следующими средними параметрами: Pd/Pt = 1.7, Cu и Ni = 0.08 мас. %, ЭПГ (элементы платиновой группы, г/т)/S (мас. %) = 4.3, причем по величине последнего параметра они в полной мере соответствуют платинометалльным рудам малосульфидного типа, выделенным в Норильских

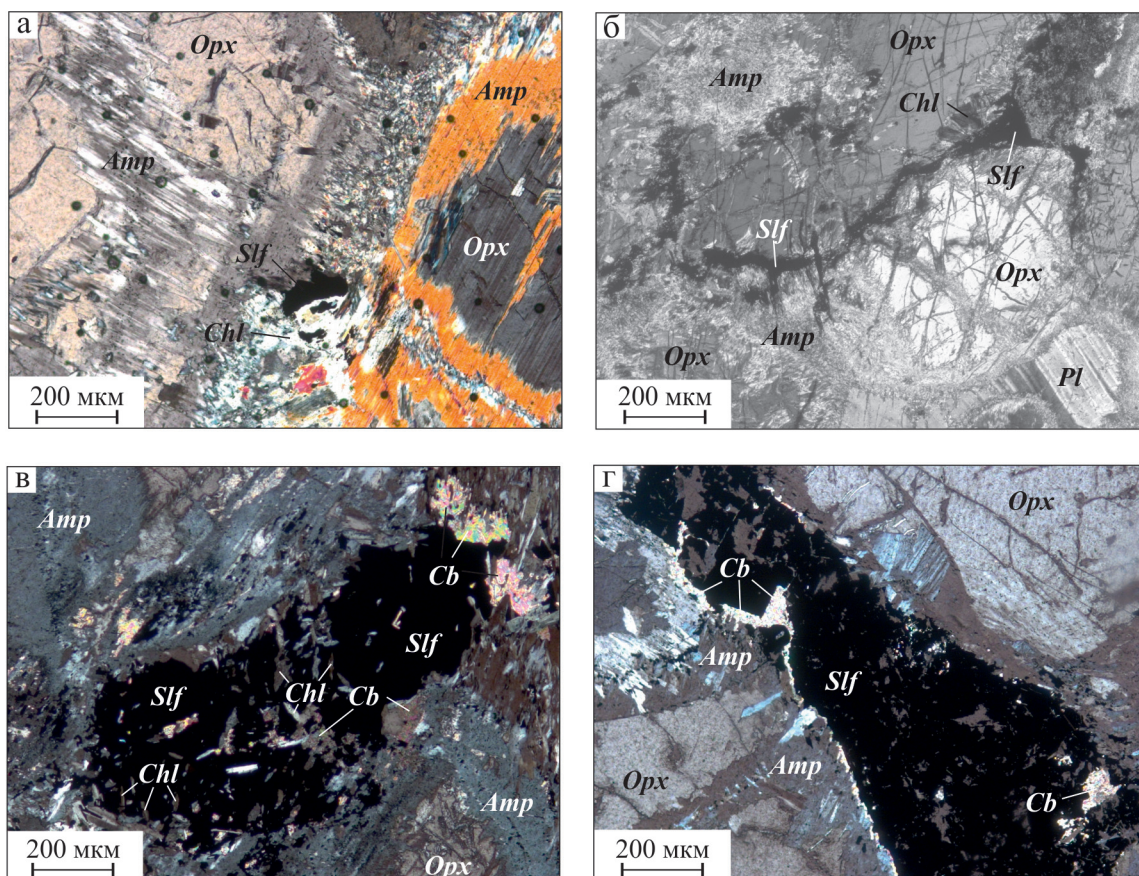


Рис. 3. Фотографии шлифов типичных образцов платинометалльной руды месторождения Лойпишнюн (николи скрещены).

а – плагиоортопироксенит амфиболизированный (обр. 72108); б – ортопироксенит плагиоклазсодержащий амфиболизированный (обр. 72103); в, г – сульфиды в сростаниях с хлоритом и карбонатом (обр. 69095). Символы минералов по [Whitney, Evans, 2010].

Fig. 3. The thin section photographs of the Loypishnyun deposit typical PGE ore (nicols crossed).

а – plagioclase orthopyroxenite amphibolization (sample 72108); б – orthopyroxenite plagioclase-containing amphibolization (sample 72103); в, г – sulphides in the intergrowth with chlorite and carbonate (sample 69095). Mineral symbols by [Whitney, Evans, 2010].

дифференцированных интрузиях [Служеникин и др., 1994].

Минеральный состав руды представлен 45 фазами, из которых 24 выражены минералами платиновой группы (МПГ), 13 – интерметаллидами и самородными элементами благородных металлов, 8 – неназванными фазами. Среди МПГ преобладают сульфиды, висмутотеллуриды, теллуриды, Fe-Pt сплавы и арсениды. Для пространственного распределения МПГ характерна латеральная зональность. Она выражается в преобладании в центральной части месторождения висмутотеллуридно-сульфидной ассоциации МПГ с подчиненным количеством арсенидов и незначительной долей теллуридов и самородных элементов Pd, Ag и Au. Тогда как на юго-восточном фланге доминирует ассоциация медно-платиноидных и железо-

платиновых сплавов с резко подчиненной ролью висмутотеллуридно-сульфидной ассоциации. Температура образования сульфидных МПГ оценивается в 1000–700°C, а висмутотеллуридов – в 700–500°C [Чащин и др., 2017].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав и содержание летучих компонентов определены методом пиролизической газовой хроматографии в Институте геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины (г. Киев). Для исследования использовали навески массой 0.4–0.6 г фракции 0.5–1.0 мм, отобранные из материала керновых проб поисковых скважин. Всего отобраны 25 проб, из них 8 проб из безрудных плагиоортопироксенитов и норитов и 17 – из плати-

нометаллической руды с содержанием $Pt + Pd > 1$ г/т. Каждую пробу ступенчато, от 50 до 1050°C, нагревали в реакторе в атмосфере гелия, используемого в качестве газа-носителя, и через каждые 200°C на хроматографе определялся состав пиролизного газа. Время нагревания составляло 5 мин. В течение 2 мин температура стремительно повышалась, а затем 3 мин удерживалась на требуемом уровне. Перед нагреванием из каждой пробы потоком гелия при 50°C в течение 20 мин удалялись легко сорбируемые компоненты воздуха. Степень очистки контролировали данными нагревания до 50°C. Газовые компоненты, выделенные при нагревании из породы, посылали в специально сконструированную криоприсапку к хроматографу, где они удерживались полисорбом при температуре жидкого азота. При постепенном нагреве трубки с сорбентом накопленные газы последовательно, в зависимости от сорбционных свойств и температуры возгонки, подавались в колонку хроматографа, где регистрировались детектором по теплопроводности. Полученные в пробах концентрации летучих компонентов (H_2O , H_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , CH_4 и N_2) суммировались по пяти температурным ступеням (50–250, 250–450, 450–650, 650–850 и 850–1050°C). Таким образом, все газовые компоненты определялись из одной навески и одной и той же порции, на одном сорбенте, что дает возможность сопоставлять не только относительное, но и абсолютное количество летучих компонентов, выделяющихся из породы. Применение ступенчатого отбора газовых продуктов при нагревании проб позволяет установить возможные источники летучих соединений в продуктах пиролиза. Состав полученных соединений отражает соотношения летучих компонентов в породах и, соответственно, в магматической среде, но не идентичен ему, а скорее всего, характеризует состав только той доли флюида, которая сохранилась в породе после ее кристаллизации.

Во всех пробах платинометаллической руды определено содержание Pt , Pd , Ni и Cu методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре с реакционной ячейкой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (г. Апатиты). Нижние пределы обнаружения для Ni и Cu составляют 0.008 г/т, Pt и Pd – 0.005 г/т. Погрешности определения для Ni и Cu – 7 отн. %, Pt и Pd – 15 отн. % при вероятности 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрации летучих компонентов в пробах безрудных пород и платинометаллической руды, суммированные по пяти указанным ступеням пиролиза, приведены в табл. 1.

Распределение летучих компонентов

Вода (H_2O) является преобладающим летучим компонентом в составе флюидов. В безрудных породах ее общее количество варьирует от 8300 до 16 700 г/т, в среднем – 12 800 г/т (табл. 2), или около 1.3 мас. %, что составляет 71 отн. % от суммарного количества летучих компонентов. В платинометаллической руде общее количество воды заметно возрастает (рис. 4). Ее содержание в ней колеблется в более широком, чем в безрудных породах, диапазоне: от 10 900 до 42 100 г/т, в среднем – 20 000 г/т (см. табл. 2), или 2.0 мас. %, составляя 74 отн. % от суммарного объема летучих компонентов.

По мере повышения температуры пиролиза количество воды, выделившейся как в безрудных породах, так и в платинометаллических рудах, сначала снижается от первой (50–250°C) до второй (250–450°C) ступени, а затем закономерно возрастает, достигая максимума на пятой ступени пиролиза (850–1050°C) (см. табл. 2, рис. 5).

В безрудных породах в диапазоне температур 450–1050°C содержание воды устойчиво взаимосвязано только с содержанием водорода, а также метана при температуре 450–650°C (табл. 3). Для воды, выделившейся из платинометаллической руды на третьей – пятой ступенях пиролиза, установлено отсутствие корреляции как с платиноидами, так и с рудными компонентами (табл. 4), содержание которых приведено в табл. 5. Эти данные, как и отсутствие связи между степенью изменения пород, обусловленной концентрацией в ней воды и обогащением их платиноидами, свидетельствуют о том, что вода в большей степени ответственна за минералогические изменения пород (см. рис. 3), но не способствует мобилизации платиноидов.

Диоксид углерода (CO_2) является вторым по значимости летучим компонентом, выделившимся в результате пиролиза. В безрудных породах его содержание колеблется весьма значительно: от 350 до 10 700 г/т, в среднем – 4400 г/т (см. табл. 1, рис. 4), или около 0.4 мас. %, что составляет 25 отн. % от суммы газовых компонентов. В платинометаллической руде содержание CO_2 также варьирует очень широко: от 710 до 22 600 г/т, составляя в среднем – 5300 г/т (см. табл. 1, рис. 4), или около 0.5 мас. %, достигая 19 отн. % от суммарного объема флюидов. По мере повышения температуры пиролиза общее содержание CO_2 как в безрудных породах, так и в платинометаллической руде закономерно возрастает, достигая пика на четвертой ступени (650–850°C), а затем резко снижается на пятой ступени пиролиза (850–1050°C) (см. табл. 2, рис. 5).

В безрудных породах содержание диоксида углерода в диапазоне температур 450–1050°C имеет постоянную тесную корреляционную связь только с монооксидом углерода, иногда с сероводоро-

Таблица 1. Содержание летучих компонентов в продуктах пиролиза пород платинометалльного месторождения Лойпишнюн (Мончетундровский массив)**Table 1.** The volatile component contents in pyrolysis products of the Loypishnyun PGE deposit rocks (Monchetundra massif)

№ пробы	Общее количество летучих компонентов, выделившихся при нагревании от 50 до 1050°C, г/т								
	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	SO ₂	CH ₄	N ₂	Сумма
<i>Платинометалльная руда</i>									
69091	19 200	80	1400	30	1200	980	0.4	0.8	22 900
69092	20 300	110	2000	80	1500	1000	0.5	1.5	25 000
69095	15 100	90	2100	40	1300	1100	0.7	2.3	20 000
69096	21 500	150	3500	90	1300	1500	0.7	1.2	28 100
69106	16 300	90	870	40	940	670	1.4	0.4	19 200
69107	19 500	90	1400	70	620	180	0.7	0.2	21 800
72080	32 200	90	6100	50	810	1400	2.8	1.9	40 600
72082	20 800	90	4700	110	690	730	0.5	0.6	27 100
72083	23 500	140	3000	90	760	760	0.9	2.4	28 300
72084	19 000	60	11 600	160	400	1400	2.4	2.1	32 700
72087	42 100	90	10 000	100	420	760	2.4	0.4	53 500
72088	22 500	80	9600	100	520	360	6.4	2.0	33 200
72089	14 100	60	6800	60	1600	1400	1.3	2.9	23 900
72091	10 900	50	22 600	410	290	370	6.4	0.8	34 600
72103	13 500	100	2500	80	1100	940	0.5	2.7	18 300
72108	15 300	90	1400	160	490	220	2.5	0.7	17 700
72110	13 600	130	710	40	480	450	1.1	2.3	15 500
Среднее	20 000	90	5300	100	840	840	1.9	1.5	27 200
<i>Безрудные плагиоортопироксениты и нориты</i>									
72038	11 500	180	350	20	360	—	0.5	5.5	12 500
72039	14 600	170	6900	380	250	20	1.8	4.8	22 400
72041	16 700	170	4200	230	80	—	2.8	2.7	21 400
72044	16 100	140	3300	390	1.8	—	2.4	0.8	19 900
72045	12 400	120	4600	290	80	—	3.4	1.4	17 500
72046	9300	120	910	100	130	—	2.3	1.4	10 600
72047	8300	100	3900	310	160	320	2.4	1.0	13 000
72048	13 200	100	10 700	720	590	580	2.3	4.0	25 900
Среднее	12 800	140	4400	310	210	120	2.2	2.7	17 900

Примечание. Здесь и в табл. 2 прочерк – компонент не обнаружен.

Note. Here and in table. 2 the dash – a component is not detected.

Таблица 2. Изменение средних составов летучих компонентов по мере повышения температуры пиролиза в безрудных породах и платинометалльной руде месторождения Лойпишнюн**Table 2.** The change volatile components average compositions with increasing temperature of pyrolysis in the ore-free rocks and Loypishnyun deposit PGE ore

Температура пиролиза, °C	Среднее содержание летучих компонентов, г/т								
	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	SO ₂	CH ₄	N ₂	
<i>Платинометалльная руда (17)</i>									
50–250	890	0.02	9.1	0.2	—	—	—	0.13	
250–450	450	0.60	80.0	4.0	—	—	0.20	0.02	
450–650	1680	10.00	1560.0	20.0	30.0	10	1.40	0.07	
650–850	4800	30.00	3460.0	70.0	110.0	15	0.20	0.36	
850–1050	12 200	50.00	230.0	8.0	700.0	810	0.01	1.00	
<i>Безрудные плагиоортопироксениты и нориты (8)</i>									
50–250	470	—	5.7	0.3	—	—	0.01	—	
250–450	220	0.40	30.0	3.3	0.1	—	0.20	0.10	
450–650	1500	30.00	380.0	5.9	7.9	—	1.50	0.01	
650–850	2600	60.00	3300.0	260.0	20.0	—	0.50	0.70	
850–1050	8000	50.00	610.0	40.0	180.0	120	0.03	1.90	

Примечание. В скобках указано количество проб.

Note. In parentheses – number of samples.

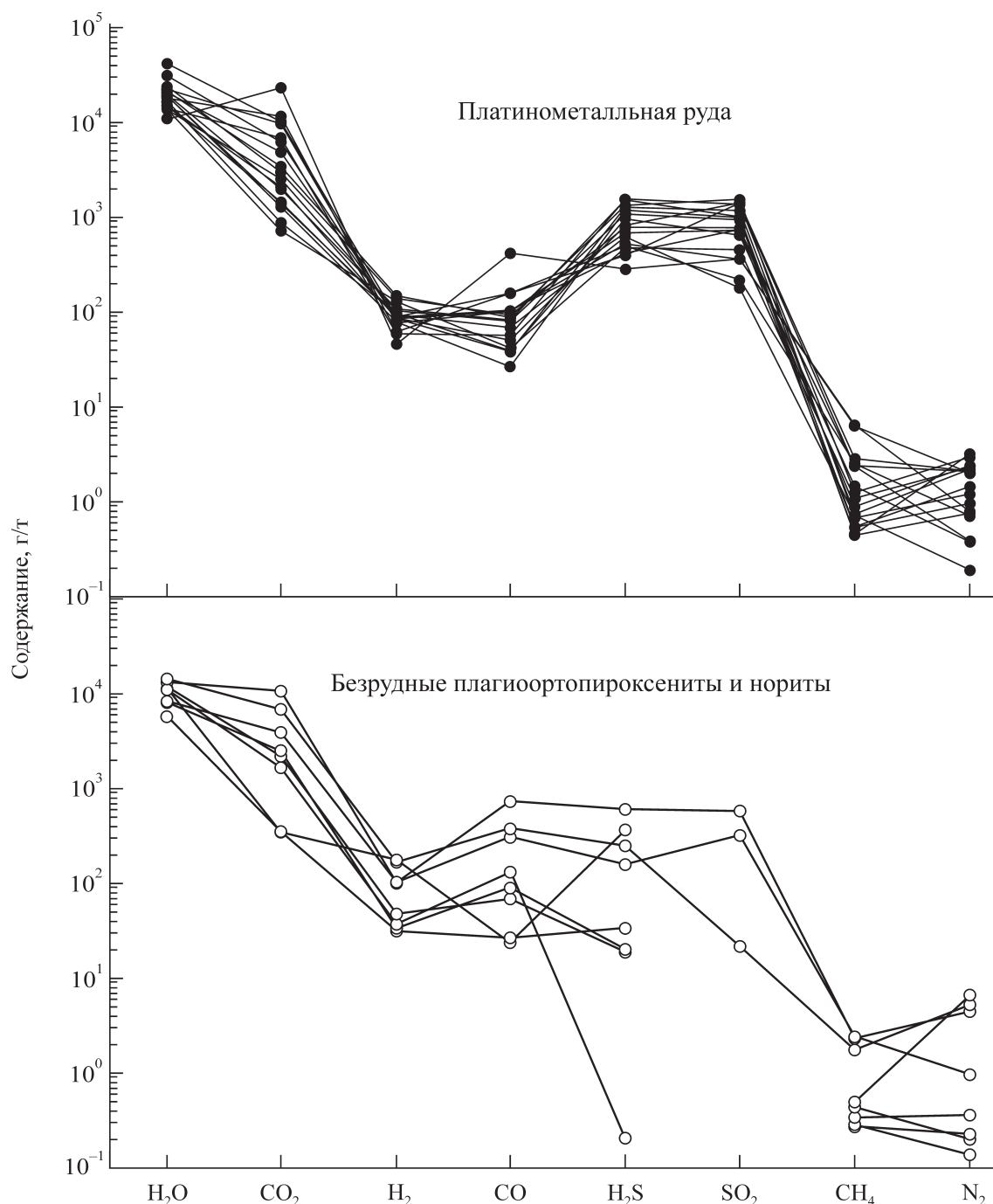


Рис. 4. Суммарное содержание летучих компонентов в безрудных породах и платинометалльной руде месторождения Лойпишнюн.

Fig. 4. The total content of volatile components in ore-free rocks and Loypishnyun deposit PGE ore.

дом (при 850–1050°C), а также метаном и азотом (при 650–850°C) (см. табл. 3). У содержания диоксида углерода, выделившегося из платинометалльной руды при нагревании на третьей – пятой ступенях пиролиза, корреляционная связь как с платинидами, так и рудными компонентами отсутствует (см. табл. 4).

Монооксид углерода (CO) встречается во всех типах пород в тесной связи с углекислым газом, отличаясь от него существенно более низким (на 1.0–1.5 порядка) содержанием (см. табл. 1, рис. 4). В безрудных породах он находится в количестве от 20 до 720 г/т, в среднем 310 г/т, или 0.03 мас. %, составляя около 2 отн. % от общего количества в них

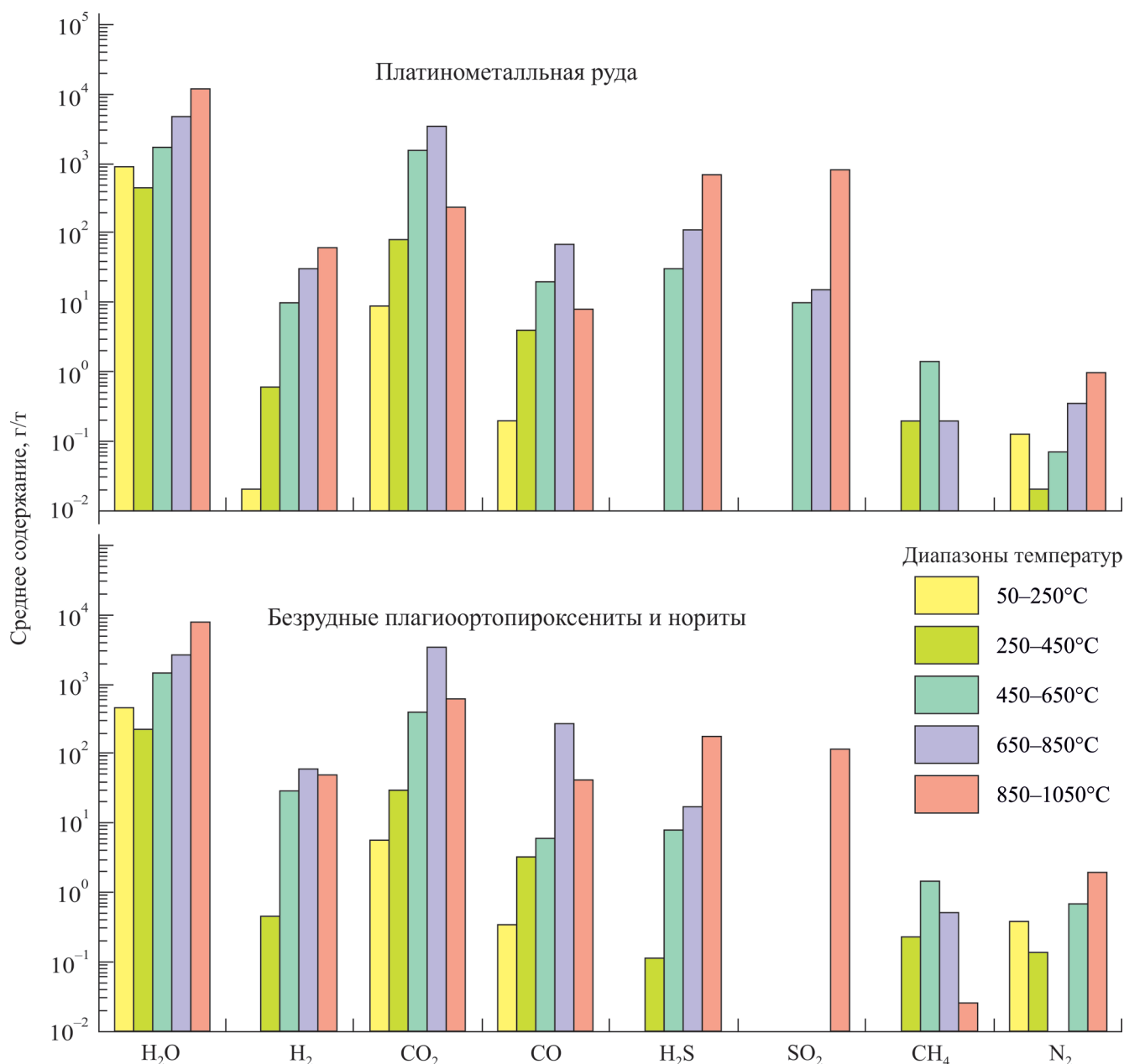


Рис. 5. Характер изменения среднего содержания летучих компонентов по мере повышения температуры пиролиза в безрудных породах и платинометаллической руде месторождения Лойпишнюн.

Fig. 5. The character of change average contents of the volatile components with increasing pyrolysis temperature in the ore-free rocks and Loypishnyun deposit PGE ore.

летучих компонентов. В платинометаллических рудах содержание монооксида углерода варьирует от 30 до 410 г/т, в среднем 100 г/т, или 0.01 мас. %, что составляет 0.4 отн. % от суммарного количества летучих компонентов.

В безрудных породах, кроме диоксида углерода, монооксид углерода имеет значимую корреляционную связь (0.63) с сероводородом при температуре 850–1050°C и азотом при 650–850°C (см. табл. 3). Примечательно, что в платинометаллической руде на

пятой ступени пиролиза монооксид углерода имеет слабые положительные связи с платиной и палладием (см. табл. 4).

Сероводород (H_2S) и сернистый ангидрид (SO_2) встречаются как в платинометаллических рудах, так и в безрудных породах, но в разных количествах. В безрудных породах содержание сероводорода изменяется в широком диапазоне: от 1.8 до 590 г/т, составляя в среднем 210 г/т, а сернистый ангидрид определен в менее половины проб, его содержание

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между летучими компонентами, выделившимися из безрудных пород в интервалах пиролиза 850–1050 – 450–650°C

Table 3. The correlation coefficients between volatile components isolated from the ore-free rocks in pyrolysis intervals 850–1050 – 450–650°C

850–1050°C							
Компо- нет	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	N ₂	
H ₂ O	1						
H ₂	0.56	1					
CO ₂	0.06	−0.34	1				
CO	−0.04	−0.45	0.98	1			
H ₂ S	0.16	0.33	0.71	0.63	1		
N ₂	0.01	0.61	−0.14	−0.20	0.47	1	
650–850°C							
Компо- нент	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	CH ₄	N ₂
H ₂ O	1						
H ₂	0.62	1					
CO ₂	0.32	−0.23	1				
CO	0.05	−0.46	0.90	1			
H ₂ S	0.25	−0.08	0.43	0.36	1		
CH ₄	0.43	−0.33	0.60	0.46	0.25	1	
N ₂	0.11	−0.04	0.80	0.70	0.42	0.32	1
450–650°C							
Компо- нент	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	CH ₄	
H ₂ O	1						
H ₂	0.76	1					
CO ₂	0.02	−0.18	1				
CO	−0.18	0.02	0.79	1			
H ₂ S	−0.35	−0.37	0.28	0.12	1		
CH ₄	0.61	0.41	−0.20	−0.30	−0.81		1

Таблица 4. Коэффициенты корреляции (r) летучих компонентов, выделившихся из платинометаллической руды в интервалах пиролиза 850–1050 – 450–650°C, с ЭПГ и рудными элементами

Table 4. The correlation coefficients (r) of volatile components, isolated from PGE ore in the pyrolysis interval 850–1050 – 450–650°C, with PGE and ore elements

850–1050°C		650–850°C		450–650°C	
Компо- нент	r	Компо- нент	r	Компо- нент	r
Ni – H ₂ O	0.05	Ni – H ₂ O	–0.14	Ni – H ₂ O	–0.13
Ni – H ₂	0.25	Ni – H ₂	–0.38	Ni – H ₂	–0.18
Ni – CO ₂	–0.37	Ni – CO ₂	–0.29	Ni – CO ₂	–0.21
Ni – CO	–0.03	Ni – CO	–0.45	Ni – CO	–0.25
Ni – H ₂ S	0.55	Ni – H ₂ S	0.40	Ni – H ₂ S	0.57
Ni – SO ₂	0.45	Ni – CH ₄	–0.19	Ni – CH ₄	–0.49
Ni – N ₂	0.19	Ni – N ₂	–0.07		
Cu – H ₂ O	–0.10	Cu – H ₂ O	–0.12	Cu – H ₂ O	–0.14
Cu – H ₂	0.02	Cu – H ₂	–0.53	Cu – H ₂	–0.29
Cu – CO ₂	–0.03	Cu – CO ₂	0.08	Cu – CO ₂	–0.18
Cu – CO	0.01	Cu – CO	–0.20	Cu – CO	–0.25
Cu – H ₂ S	0.31	Cu – H ₂ S	0.45	Cu – H ₂ S	0.77
Cu – SO ₂	0.49	Cu – CH ₄	–0.09	Cu – CH ₄	–0.41
Cu – N ₂	0.24	Cu – N ₂	0.37		
Pt – H ₂ O	–0.17	Pt – H ₂ O	–0.12	Pt – H ₂ O	–0.11
Pt – H ₂	0.21	Pt – H ₂	–0.32	Pt – H ₂	–0.28
Pt – CO ₂	–0.04	Pt – CO ₂	–0.10	Pt – CO ₂	–0.13
Pt – CO	0.31	Pt – CO	–0.28	Pt – CO	–0.19
Pt – H ₂ S	0.42	Pt – H ₂ S	0.39	Pt – H ₂ S	0.79
Pt – SO ₂	0.28	Pt – CH ₄	–0.14	Pt – CH ₄	–0.34
Pt – N ₂	0.55	Pt – N ₂	0.22		
Pd – H ₂ O	–0.19	Pd – H ₂ O	0.00	Pd – H ₂ O	0.00
Pd – H ₂	0.11	Pd – H ₂	–0.40	Pd – H ₂	–0.01
Pd – CO ₂	–0.22	Pd – CO ₂	–0.17	Pd – CO ₂	–0.23
Pd – CO	0.16	Pd – CO	–0.38	Pd – CO	–0.19
Pd – H ₂ S	0.26	Pd – H ₂ S	0.54	Pd – H ₂ S	0.70
Pd – SO ₂	0.32	Pd – CH ₄	–0.06	Pd – CH ₄	–0.36
Pd – N ₂	0.40	Pd – N ₂	0.12		

Таблица 5. Содержание ЭПГ и рудных компонентов в платинометаллической руде месторождения Лойпишнюн, г/т

Table 5. The PGE and ore components contents in Loypishnyun deposit PGE ore, ppm

№ пробы	Компонент				№ пробы	Компонент			
	Pt	Pd	Ni	Cu		Pt	Pd	Ni	Cu
69091	0.79	1.41	694.5	1377.3	72084	0.63	1.04	491.4	2996.8
69092	3.27	2.32	907.4	1829.5	72087	1.21	0.53	438.0	680.5
69095	2.28	2.95	1134.0	2225.8	72088	0.35	0.94	467.7	467.4
69096	1.44	1.68	1004.4	1668.9	72089	8.48	7.50	1446.4	5870.1
69106	0.11	1.68	706.4	1115.6	72091	0.41	0.60	471.6	474.2
69107	0.36	1.19	727.0	1297.1	72103	4.65	4.30	942.2	2377.0
72080	1.18	4.85	1013.2	1944.1	72108	0.67	1.13	518.2	664.8
72082	1.25	5.74	1333.1	3085.6	72110	1.88	1.62	485.7	924.2
72083	2.46	3.39	704.2	1388.7					

достигает 580 г/т, в среднем – 120 г/т (см. табл. 1, рис. 4). В платинометаллических рудах содержание сероводорода и сернистого ангидрида варьирует от 290 до 1600 г/т и от 180 до 1500 г/т соот-

ветственно, в среднем – 840 г/т каждый, или около 0.08 мас. %, составляя суммарно до 6.0 отн. % от общего объема в них летучих компонентов (см. табл. 1).

Выделения сероводорода и сернистого ангидрида в платинометаллической руде начинаются с третьей ступени пиролиза, достигая максимума на пятой ступени (см. табл. 2, рис. 5). В безрудных породах незначительное количество сероводорода определено на второй ступени пиролиза, а максимальное его количество зафиксировано на пятой ступени, тогда как сернистый ангидрид в них присутствует только на пятой ступени нагрева (см. табл. 2, рис. 5).

В безрудных породах помимо положительной взаимосвязи с монооксидом углерода наблюдается высокая отрицательная связь с метаном при 450–650°C (см. табл. 3). В платинометаллической руде, согласно полученным данным, соотношения сероводорода и сернистого ангидрида с платиноидами и рудными компонентами всегда имеют положительную корреляцию, но различаются по величине в зависимости от температуры пиролиза (см. табл. 4). Наиболее тесная корреляционная зависимость между сероводородом и никелем определена на третьей и пятой ступенях пиролиза, меди и платины – на третьей, а палладия – на третьей и четвертой (см. табл. 4, рис. 6). Для сернистого ангидрида на пятой ступени нагрева отмечаются более слабые по сравнению с сероводородом положительные связи с никелем и платиной, но более прочные – с медью и палладием (см. табл. 4).

Водород (H_2) обнаружен во всех породах массива в незначительном количестве, от 50 до 180 г/т (см. табл. 1). В безрудных породах содержание водорода определено в количестве 100–180 г/т, в среднем – 140 г/т (см. табл. 1). В платинометаллической руде содержание водорода в целом ниже при более широком диапазоне значений, от 50 до 150 г/т, в среднем – 100 г/т (см. табл. 1). По мере повышения температуры пиролиза общее содержание водорода, который мы считаем главным образом продуктом диссоциации гидроксильных групп, во всех породах закономерно возрастает, достигая пика в безрудных породах на четвертой ступени пиролиза (650–850°C) и в платинометаллических рудах на пятой ступени (850–1050°C) (см. табл. 2, рис. 5).

В безрудных породах у водорода наблюдается значимая положительная корреляция помимо воды еще только с азотом при 850–1050°C (см. табл. 3). Определение корреляционных связей с рудными компонентами и платиноидами на третьей – пятой ступенях пиролиза показало значимую отрицательную корреляцию водорода только с медью (см. табл. 4) в интервале температур 650–1050°C и очень слабую положительную корреляцию с никелем и платиной при 850–1050°C (см. табл. 4).

Метан (CH_4) и азот (N_2) встречаются в безрудных породах и платинометаллических рудах в незначительном количестве, от 0.2 до 6.4 г/т (см. табл. 1). При этом более высокое содержание этих газов определено в безрудных породах: метана – от 0.5 до 2.8 г/т, в среднем 2.2, азота – от 0.8 до 5.5, в сред-

нем 2.7 г/т, тогда как в платинометаллической руде содержание метана варьирует от 0.4 до 6.4 г/т, в среднем 1.9, а азота – от 0.2 до 2.9, в среднем 1.5 г/т (см. табл. 1). Наибольшее количество метана выделяется на третьей ступени пиролиза во всех типах пород, а азота – на пятой ступени нагрева (см. табл. 2, рис. 5).

Характер взаимосвязи между метаном, а также азотом с остальными летучими компонентами в безрудных породах указан ранее. В платинометаллической руде у метана с рудными компонентами и платиноидами корреляционная зависимость отрицательная (см. табл. 4), а у азота – слабая положительная корреляция с никелем на пятой ступени и медью на четвертой и пятой ступенях нагрева. При этом у азота на пятой ступени наблюдается значимая положительная корреляция с платиной и несколько меньшая – с палладием (см. табл. 4, рис. 7).

Таким образом, описанные результаты свидетельствуют о том, что платинометаллические руды характеризуются в среднем более высоким содержанием H_2O , H_2S и SO_2 относительно безрудных пород, тогда как безрудные породы отличаются от рудоносных повышенным содержанием H_2 , CO и N_2 . Эти данные находятся в хорошем соответствии с полученными ранее для платиноносного Западно-Панского расслоенного базитового интрузива (Федорово-Панский рудный район) [Нивин и др., 2009].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Источник и эволюция летучих компонентов

Определенные в результате исследования летучие компоненты представляют собой газовую смесь, принадлежащую к простой системе C–H–O–S. В процессе реакций диссоциации и конденсации этих элементов друг с другом образовались летучие соединения (H_2O , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , H_2 , CH_4 и N_2), которые зафиксированы пиролитической газовой хроматографией. Среди них наибольшим распространением в породах и рудах месторождения Лойпишнюн пользуются H_2O , CO_2 , H_2S и SO_2 .

Безрудные и рудоносные породы месторождения в различной степени преобразованы и содержат в значимых количествах водосодержащие силикаты (амфибол, хлорит, эпидот и биотит), что может свидетельствовать о существенной роли преимущественно водного флюида в процессе позднемагматического минералообразования. Вероятно, такой флюид был привнесен в магматическую камеру и имеет большей частью коровое происхождение, поскольку среднее содержание таких летучих компонентов, как H_2O и CO_2 , в породах массива на порядок выше, чем в примитивной мантии [Zhang, Zindler, 1993; O'Neill, Palme, 1998]. В пользу коро-

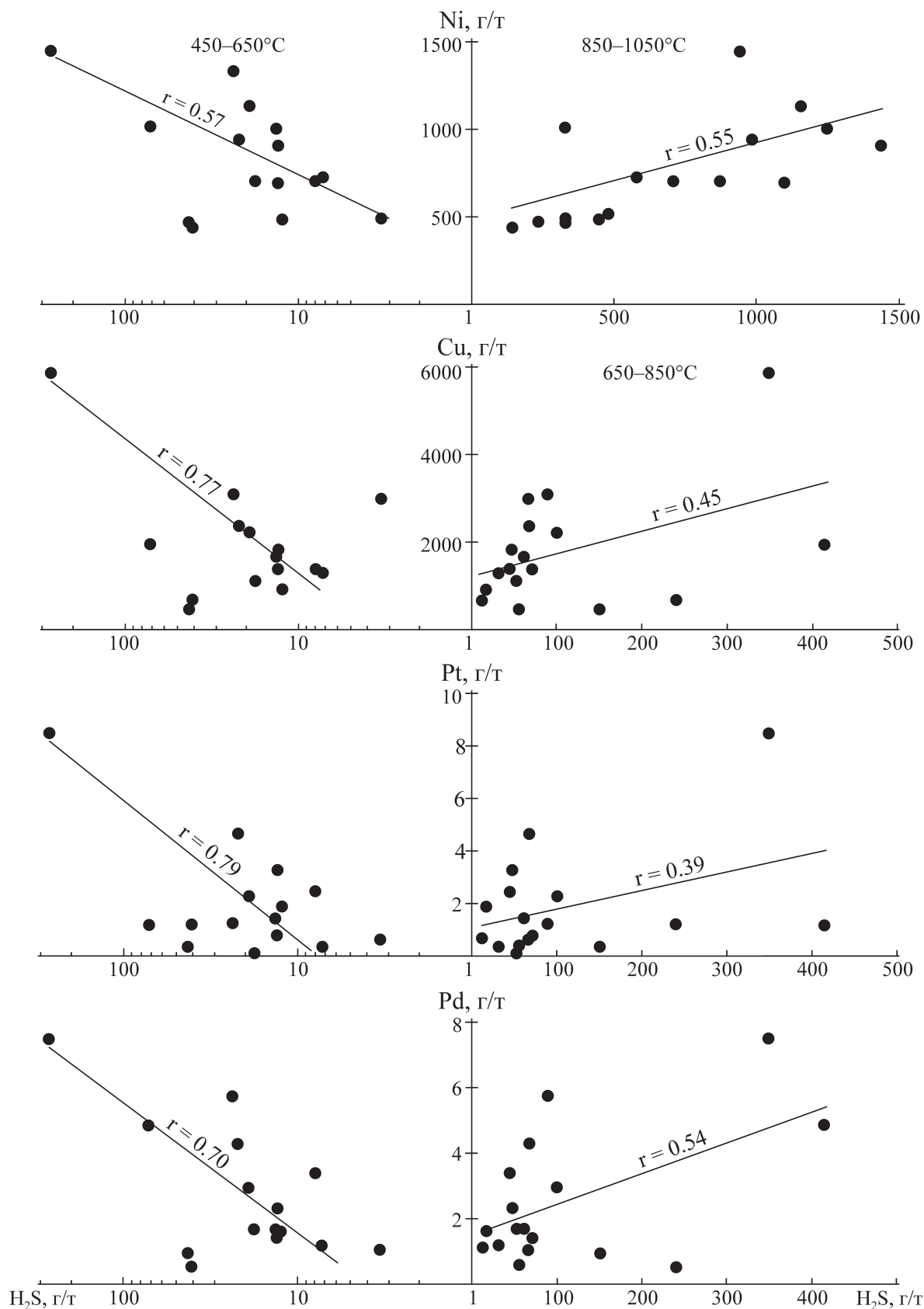


Рис. 6. Корреляция содержания сероводорода с содержанием рудных компонентов и платиноидов.

Fig. 6. The contents correlation of the hydrogen sulfide with ore elements and PGE content.

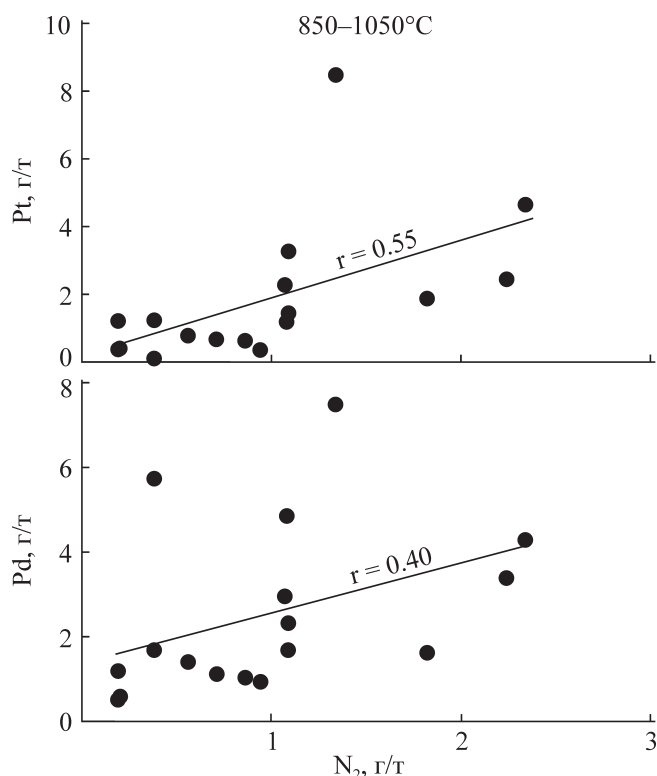


Рис. 7. Корреляция содержания азота с содержанием платиноидов на пятой ступени пиролиза.

Fig. 7. The nitrogen contents correlation with PGE contents on the pyrolysis fifth step.

вого происхождения большей части флюидов, содержащихся в породах и минералах Мончеплутона и Мончетундровского массива, свидетельствует и существенный вклад радиогенного гелия в изотопное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ [Толстихин и др., 1991; Tolstikhin et al., 1992]. Кроме того, еще одним доказательством ассимиляции базитовой магмой водонасыщенных коровых пород гранит-зеленокаменных поясов при становлении расслоенных массивов служит, как считается [Шарков, Богатиков, 1998], обогащение рудоносных пород такими халькофильными элементами, как Bi, Te, As, Se и S.

Особенно важным генетическим аспектом для платинометалльных месторождений является насыщение расплава серой, как отчасти изначально растворенной в магме, так и поглощенной ею из вмещающих коровых пород. Она способствует эффективной экстракции цветных и благородных металлов из расплава с образованием сульфидной жидкости, миграция и последующая кристаллизация которой приводит к большим значениям концентрации как сульфидов основных металлов, так и платиноидов [Baker et al., 2001]. Такой механизм особенно эффективен для платинометалльных месторождений, локализованных в эндоконтактовых зонах (базального типа), таких как Платриф Буш-

вельда [Hutchinson, McDonald, 2008; Sharman et al., 2013], и, по всей видимости, применим в случае месторождений Мончетундровского массива.

Полученная совокупность физико-химических параметров летучих компонентов (флюидный режим) в безрудных породах характеризует состояние флюидно-магматической системы Мончетундровского массива, что позволяет оценить ее динамику при охлаждении. Содержание H_2O в них последовательно уменьшается по мере снижения температуры от 1050–850 до 450–250°C (см. табл. 2), но затем увеличивается при дальнейшем уменьшении температуры в интервале 250–50°C. Поведение при охлаждении таких летучих компонентов, как CO_2 и CO , имеет схожий характер и определяется возрастанием их содержания по мере снижения температуры от 1050 до 650°C, а затем уменьшения до 250–50°C (см. табл. 2). Наиболее высокое содержание CO_2 в отдельных пробах пород Мончетундровского массива хорошо коррелирует с присутствием в них карбоната (в форме кальцита), развитого как в виде отдельных зерен (см. рис. 3в, г), так и выполняющего тонкие трещины. Это свидетельствует о том, что выделяющийся при 850–650°C углекислый газ главным образом участвует в процессе карбонатизации породы. Содержание H_2S в этой системе закономерно снижается во всем диапазоне измерений, полностью исчезая при 250–50°C (см. табл. 2). Таким образом, по мере снижения температуры кристаллизации Мончетундровского массива состав летучих компонентов его флюидно-магматической системы изменяется от сероводородно-углекислотно-водного (1050–850°C) до водно-углекислотно-водного (850–650), углекислотно-водного (650–250) и заканчивается существенно водным (250–50°C).

Флюидный контроль платинометалльной минерализации

Учитывая сходство вещественного состава безрудных и рудоносных пород месторождения, изменчивость состава флюидов в руде определяется только рудной составляющей и отражает роль летучих компонентов в процессе платинометалльного рудообразования, а совместный анализ рудных компонентов и флюидов позволяет оценить значимость последних при формировании рудных концентраций платинометалльного оруденения.

Среди исследованных летучих компонентов значимые положительные корреляционные связи с рудными элементами и платиноидами имеют H_2S и SO_2 (см. табл. 4). Характер корреляционных связей H_2S и SO_2 с рудными компонентами платинометалльной руды свидетельствует о достаточно сложных соотношениях между ними, обусловленных изменчивостью окислительно-восстановительных условий. На высокотемпературном этапе платино-

металльного рудообразования (1050–850°C) вклад H_2S и SO_2 в рудный процесс примерно равноценен, о чем свидетельствуют близкие величины положительных корреляционных связей этих летучих компонентов с платиноидами и рудными элементами (см. табл. 4). При дальнейшем снижении температуры сернистый ангидрид практически исчезает из состава флюида, сохраняясь только в отдельных пробах, и, напротив, резко преобладает сероводород, который играет доминирующую роль, отражая восстановительные условия рудогенеза. В интервале 850–650°C сероводород имеет более тесную корреляционную связь с медью, чем с никелем, и повышенную – с палладием, а при 650–450°C – весьма высокую с медью и платиноидами (см. табл. 4).

Обращают на себя внимание положительные, хотя и довольно слабые, корреляционные связи Pt, в меньшей степени Pd, с монооксидом углерода, характерные только для пятой ступени пиролиза (см. табл. 4). Возможно, это является признаком того, что перенос некоторой части платиноидов осуществлялся в форме карбониллов $Pt(CO)_4$ и $Pd(CO)_4$ [Сыркин, 1983], весьма устойчивых при повышенных температурах, или в виде карбонилхлоридов [Белозерский, 1958].

Следует отметить интересный факт обнаружения значимых корреляционных связей Pt и Pd с азотом на пятой ступени пиролиза платинометалльной руды. До недавнего времени считалось, что платиноиды являются инертными по отношению к азоту, тем не менее, в результате синтеза в условиях высоких давлений и температур ($P \approx 60$ ГПа, $T \approx 2000$ К) были получены нитриды платиноидов [Ивановский, 2009]. Однако, учитывая незначительное содержание азота в составе изученных флюидов и нереальность подобных P - T условий на ранней стадии платинометалльного рудогенеза, эти взаимосвязи пока не поддаются интерпретации.

В платинометалльных рудах месторождения Лойпишнюн основное количество летучих компонентов выделено в температурном диапазоне 1050–450°C (см. табл. 2). Характер их распределения в сравнении с таковым безрудных пород при соответствующей температуре представлен на рис. 8. В частности, в руде при 1050–850°C суммарная доля H_2S и SO_2 в составе газов максимальна и достигает более 10 отн. %. При дальнейшем снижении температуры их вклад в общий баланс летучих компонентов существенно уменьшается – от 1.2 до 2.7 отн. % – и, наоборот, резко возрастает доля CO_2 , достигая 40.8 отн. % при 850–650°C и 47.1 отн. % при 650–450°C (см. рис. 8). Таким образом, для эволюции состава газовых компонентов в рудно-магматической системе месторождения Лойпишнюн характерна смена ассоциации CO_2 – H_2S – SO_2 – H_2O при 1050–850°C на ассоциацию CO – H_2S – CO_2 – H_2O в температурном интервале 850–450°C (см. табл. 2).

Таким образом, сульфидное насыщение и последующее образование платинометалльного оруднения Лойпишнюна являются закономерным итогом длительной кристаллизации массива. Согласно результатам исследования можно предположить, что основной процесс платинометалльного рудообразования протекал в температурном диапазоне от 1050 до 450°C. После кристаллизации основного объема силикатных минералов на позднемагматической, посткумулусной стадии при 1050–850°C образовался флюидизированный остаточный расплав, обогащенный водой и серой, а также цветными и благородными металлами. Его кристаллизация привела к образованию интерстициальных сульфидов пентландит-пирротинового состава (mss) и сравнительно высокотемпературных МПГ (сульфидов Pt и Pd) в условиях повышенной концентрации серы. Процесс платинометалльного рудообразования продолжился при дальнейшем остывании массива при 850–450°C на постмагматической стадии в условиях снижения концентрации серы по мере истощения ресурсов сероводорода, что сопровождалось кристаллизацией сплавов ЭПГ и Cu, а также низкотемпературных МПГ (теллуридов Pd) [Чашин и др., 2017].

ВЫВОДЫ

1. Методом пиролитической газовой хроматографии определен широкий спектр летучих компонентов (H_2O , H_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , CH_4 и N_2) и характер их распределения в безрудных породах и платинометалльных рудах малосульфидного платинометалльного месторождения Лойпишнюн базального структурного типа в диапазоне температур от 50 до 1050°C. Установлено, что платинометалльные руды характеризуются в среднем более высоким содержанием H_2O , H_2S и SO_2 относительно безрудных пород, тогда как безрудные породы отличаются от рудоносных повышенным содержанием H_2 , CO и N_2 .

2. Для флюидно-магматической системы массива по мере снижения температуры кристаллизации состав летучих компонентов меняется от сероводородно-углекислотно-водного (1050–850°C) до водно-углекислотного (850–650), углекислотно-водного (650–250) и заканчивается существенно водным (250–50°C).

3. Основную роль в процессе платинометалльного рудообразования играют такие летучие компоненты, как H_2S и SO_2 . На начальном этапе их вклад равноценен, о чем свидетельствуют близкие величины положительных корреляционных связей этих летучих компонентов с платиноидами и рудными элементами. По мере снижения температуры доминирующую роль при рудогенезе играет сероводород, который имеет высокую положительную корреляцию в основном с медью и платиноидами.

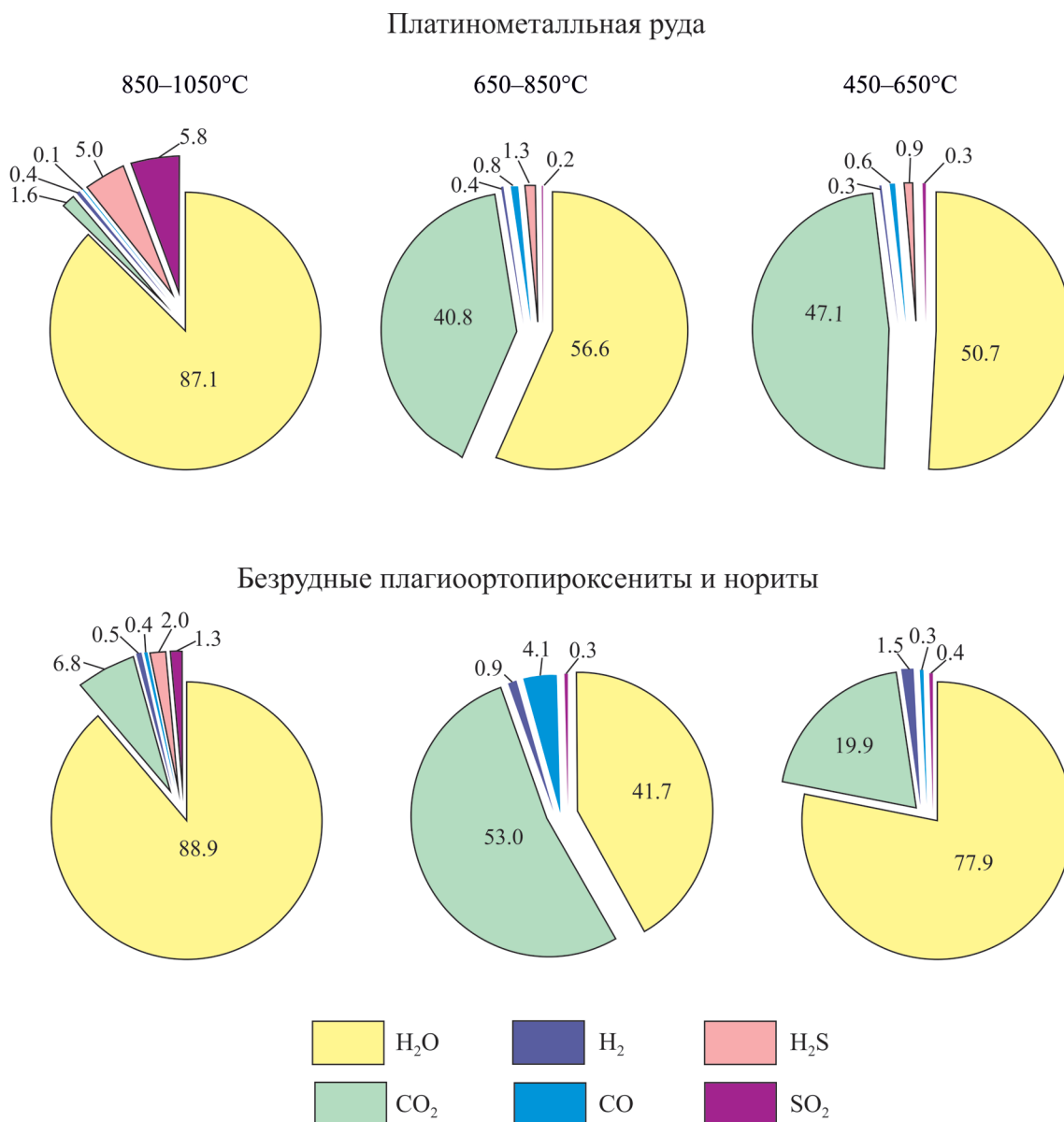


Рис. 8. Содержание летучих компонентов в безрудных породах и платинометалльной руде месторождения Лошпишнюн, отн. %.

Fig. 8. The volatile components content in ore-free rocks and Loypishnyun deposit PGE ore, rel. %.

4. Процесс платинометалльного рудогенеза протекал главным образом в температурном диапазоне от 1050 до 450°C при переменных окислительно-восстановительных условиях. Он начинался на позднемагматической посткумулясной стадии (1050–850°C) и продолжался при дальнейшем остывании массива на постмагматическом этапе (850–450°C) в условиях постепенного снижения концентрации серы.

5. Результаты свидетельствуют о высокой эффективности метода пиролитической газовой хроматографии для определения условий формирования платинометалльного оруденения, а также

о перспективности его использования для оценки флюидного режима магматических и рудообразующих процессов.

Авторы выражают искреннюю признательность за техническую помощь в процессе отбора проб сотрудникам ОАО “Центрально-Кольская экспедиция” (г. Мончегорск) Т.В. Петряшовой и С.А. Бойко.

Исследование выполнено на материалах и с согласия ЗАО “Терская горная компания”, при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов офи_м 13-05-12055 и мол_а_вед 15-35-20501.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баянова Т.Б., Нерович Л.И., Митрофанов Ф.П., Жавков В.А., Серов П.А. (2010) Мончетундровский базитовый массив Кольского региона: новые геологические и изотопно-возрастные данные. *Докл. АН*, **431**(2), 216-222.
- Белозерский Н.А. (1958) Карбонилы металлов. М.: Металлургия, 272 с.
- Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г. (2006) Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности. *Геология и геофизика*, **47**(12), 1308-1325.
- Горбачев Н.С., Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Кунц А.Ф. (2010) Флюидный перенос золота, палладия и редкоземельных элементов и генезис рудопроявлений Приполярного Урала. *Геология рудных месторождений*, **52**(3), 241-259.
- Гроховская Т.Л., Иванченко В.Н., Каримова О.В., Грибоедова И.Г., Самошникова Л.А. (2012) Геологическое строение, минералогия и генезис ЭПГ-минерализации массива Южная Сопча, Мончегорский комплекс, Россия. *Геология рудных месторождений*, **54**(5), 416-440.
- Житова Л.М., Боровиков А.А., Гора М.П., Шевко А.Я. (2009) О направленной эволюции магматогенных флюидов интеркумулусной стадии кристаллизации рифа Меренского, Бушвельдский комплекс, ЮАР. *Докл. АН*, **428**(5), 648-653.
- Ивановский А.Л. (2009) Нитриды и карбиды металлов платиновой группы: синтез, свойства и моделирование. *Успехи химии*, **78**(4), 328-344.
- Летников Ф.А. (2006) Флюидный режим эндогенных процессов и проблема рудогенеза. *Геология и геофизика*, **47**(12), 1296-1307.
- Митрофанов Ф.П. (2005) Новые виды минерального сырья Кольской провинции: открытия и перспективы. *Мат-лы конф. "Научное наследие акад. В.И. Смирнова"*. М.: ИГЕМ РАН, 29-53.
- Митрофанов Ф.П., Балаганский В.В., Балашов Ю.А., Ганнибал Л.Ф., Докучаева В.С., Нерович Л.И., Радченко М.К., Рюнгген Г.И. (1993) U-Pb возраст габбро-анортозитов Кольского полуострова. *Докл. АН*, **331**(1), 95-98.
- Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б., Корчагин А.У., Грошев Н.Ю., Малич К.Н., Жиров Д.В., Митрофанов А.Ф. (2013) Восточно-Скандинавская и Норильская плюмовые базитовые обширные изверженные провинции Pt-Pd руд: геологическое и металлогеническое сопоставление. *Геология рудных месторождений*, **55**(5), 357-373.
- Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Савченко Е.Э., Серов П.А., Екимов Н.А. (2009) Новые данные по геологии, петрографии, изотопной геохимии и ЭПГ минерализации Мончетундровского массива. *Вестн. МГТУ*, **12**(3), 461-477.
- Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Рундквист Т.В. (2009) Флюидно-геохимические особенности платинометалльных руд Западно-Панского расслоенного интрузива на Кольском полуострове. *Геология рудных месторождений*, **51**(4), 369-376.
- Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. (2004) Ч. 1. (Под ред. Ф.П. Митрофанова, В.Ф. Смолькина). Апатиты: КНЦ РАН, 177 с.
- Служеникин С.Ф., Дистлер В.В., Дюжиков О.А., Кравцов В.Ф., Кунилов В.Е., Лапутина И.П., Туровцев Д.М. (1994) Малосульфидное платиновое оруденение в Норильских дифференцированных интрузивах. *Геология рудных месторождений*, **36**(3), 195-217.
- Сыркин В.Г. (1983) Карбонилы металлов. М.: Химия, 200 с.
- Толстихин И.Н., Докучаева В.С., Каменский И.Л. (1991) Ювенильный гелий в древних породах. Гелий, аргон, уран и калий в Мончегорском плутоне (Кольский полуостров). *Геохимия*, (8), 1146-1158.
- Чашин В.В. (1999) Пироксены Мончетундровского перидотит-пироксенит-лейкогаббрового и Волчетундровского габбро-анортозитового массивов. *Зап. ВМО*, **128**(3), 101-111.
- Чашин В.В., Петров С.В., Дрогобужская С.В. (2017) Малосульфидное платинопалладиевое месторождение Лойпишнюн Мончетундровского базитового массива (Кольский полуостров, Россия). *Геология рудных месторождений*, в печати.
- Шарков Е.В., Богатиков О.А. (1998) Механизмы концентрирования элементов платиновой группы в расслоенных интрузивах Карело-Кольского региона. *Геология рудных месторождений*, **40**(5), 419-439.
- Baker D.R., Barnes S.-J., Simon G., Bernier F. (2001) Fluid transport of sulfur and metals between sulfide melt and basaltic melt. *Can. Miner.*, **39**, 537-546.
- Ballhaus C., Ryan C.G., Mernagh T.P., Green D.H. (1994) The partitioning of Fe, Ni, Cu, Pt, and Au between sulfide, metal, and fluid phases: a pilot study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(2), 811-826.
- Ballhaus C.G., Stumpfl E.F. (1986) Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *Contrib. Miner. Petrol.*, **94**, 193-204.
- Barnes S.J., Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: evidence from komatiites and from thermodynamic modeling. *Ore Geol. Rev.*, **44**, 49-58.
- Bayanova T., Mitrofanov F., Serov P., Nerovich L., Yekimova N., Nitkina E., Kamensky I. (2014) Layered PGE paleoproterozoic (LIP) intrusions in the N-E part of the Fennoscandian Shield – isotope Nd-Sr and ³He/⁴He data, summarizing U-Pb ages (on baddeleyite and zircon), Sm-Nd data (on rock-forming and sulphide minerals), duration and mineralization *Geochronology – Methods and Case Studies*. (Ed. N.-A. Mörner). INTECH, 143-193. <http://dx.doi.org/10.5772/58835>.
- Boudreau A. (1999) Fluid fluxing of cumulates: the J-M reef and associated rocks of the Stillwater Complex, Montana. *J. Petrol.*, **40**(5), 755-772.
- Chashchin V.V., Mitrofanov F.P. (2014) The paleoproterozoic Imandra-Varzuga rift structure (Kola Peninsula): intrusive magmatism and minerageny *Geodynamics & Tectonophysics*, **5**(1), 231-256. URL: <http://dx.doi.org/10.5800/GT-2014-5-1-0126>.
- Gal B., Molnar F., Gusmics T., Mogessie A., Szabo C., Peterson D.M. (2013) Segregation of magmatic fluids and their potential in the mobilization of platinum-group elements in the South Kawishiwi intrusion, Duluth Complex, Minnesota – evidence from petrography, apatite, geochemistry and coexisting fluid and melt inclusions. *Ore Geol. Rev.*, **54**, 59-80.

- Hanley J.J. (2005) The aqueous geochemistry of the platinum group elements (PGE) in surficial, low-*T* hydrothermal and high-*T* magmatic-hydrothermal environments. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, **35**, 35-56.
- Hutchinson D., McDonald I. (2008) Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulfides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa. *Min. Depos.*, **43**(6), 695-711.
- Molnar F., Watkinson D.H., Everest J.O. (1999) Fluid-inclusion characteristics of hydrothermal Cu-Ni-PGE veins in granitic and metavolcanic rocks at the contact of the Little Stobie deposit, Sudbury, Canada. *Chem. Geol.*, **154**, 279-301.
- O'Neill H.St.C., Palme H. (1998) Composition of silicate Earth: implication for accretion and core formation. *The Earth's Mantle, Composition, Structure and Evolution*. Ed. by I. Jackson. Cambridge: Cambridge University Press, 3-126.
- Sharman E.R., Penniston-Dorland S.C., Kinnaird J.A., Nex P.A.M., Brown M., Wing B.A. (2013) Primary origin of marginal Ni-Cu-(PGE) mineralization in layered intrusions: $\delta^{34}\text{S}$ evidence from the Platreef, Bushveld, South Africa. *Econ. Geol.*, **108**(2), 365-377.
- Tolstikhin I.N., Dokuchaeva V.S., Kamensky I.L., Amelin Yu.V. (1992) Juvenile helium in ancient rocks: II. U-He, K-Ar, Sm-Nd, and Rb-Sr systematic in the Monche Pluton. $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios frozen in uranium-free ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 987-999.
- Tuba G., Molnar F., Ames D.E., Pentek A., Watkinson D.H., Jones P.C. (2014) Multi-stage hydrothermal processes involved in "low-sulfide" Cu(Ni)-PGE mineralization in the footwall of the Sudbury igneous complex (Canada): Amy Lake PGE zone, East Range. *Miner. Deposita*, **49**, 7-49.
- Whitney D.L., Evans B. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.*, **95**, 185-187.
- Zhang Y., Zindler A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 331-345.
- Baker D.R., Barnes S.-J., Simon G., Bernier F. (2001) Fluid transport of sulfur and metals between sulfide melt and basaltic melt. *Can. Mineral.*, **39**, 537-546.
- Ballhaus C., Ryan C.G., Mernagh T.P., Green D.H. (1994) The partitioning of Fe, Ni, Cu, Pt, and Au between sulfide, metal, and fluid phases: a pilot study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (2), 811-826.
- Ballhaus C.G., Stumpfl E.F. (1986) Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 193-204.
- Barnes S.J., Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geol. Reviews*, **44**, 49-58.
- Bayanova T., Mitrofanov F., Serov P., Nerovich L., Yekimova N., Nitkina E., Kamensky I. (2014) Layered PGE paleoproterozoic (LIP) intrusions in the N-E part of the Fennoscandian Shield – isotope Nd-Sr and $^3\text{He}/^4\text{He}$ data, summarizing U-Pb ages (on baddeleyite and zircon), Sm-Nd data (on rock-forming and sulphide minerals), duration and mineralization. *Geochronology – Methods and Case Studies* (Ed. Möner N.-A.). INTECH, 143-193 (<http://dx.doi.org/10.5772/58835>).
- Bayanova T.B., Nerovich L.I., Mitrofanov F.P., Zhavkov V.A., Serov P.A. (2010) The Monchetundra basic massif of the Kola region: new geological and isotope geochronological data. *Dokl. Earth Sciences*, **431**(1), 288-293.
- Belozersky N.A. (1958) *Karbonily metallov* [Metal carbonyls]. Moscow, Metallurgiya Publ., 272 p. (In Russian)
- Borisenko A.S., Borovikov A.A., Zhitova L.M., Pavlova G.G. (2006) Composition of magmatogene fluids and factors of their geochemical specialization and metal content. *Geol. Geofiz.*, **47**(12), 1308-1325. (In Russian)
- Boudreau A. (1999) Fluid fluxing of cumulates: the J-M reef and associated rocks of the Stillwater Complex, Montana. *J. Petrology*, **40**(5), 755-772.
- Chashchin V.V. (1999) Pyroxenes of Monchetundrovsky peridotite-pyroxenite-leucogabbroic and Volch'etundrovsky gabbro-anorthositic massifs. *Zapiski VMO*, (3), 101-111. (In Russian)
- Chashchin V.V., Mitrofanov F.P. (2014) The Paleoproterozoic Imandra-Varzuga rifting structure (Kola Peninsula): intrusive magmatism and minerageny. *Geodynamics & Tectonophysics*, **5**(1), 231-256 (<http://dx.doi.org/10.5800/GT-2014-5-1-0126>).
- Chashchin V.V., Petrov S.V., Drogobuzhskaya S.V. (2017) Low-sulfide Pt-Pd Loypishnyun deposit of Monchetundra basic massif (Kola Peninsula, Russia). *Geology Ore Deposits*, in press.
- Gal B., Molnar F., Gusmics T., Mogessie A., Szabo C., Peterson D.M. (2013) Segregation of magmatic fluids and their potential in the mobilization of platinum-group elements in the South Kawishiwi intrusion, Duluth Complex, Minnesota – evidence from petrography, apatite, geochemistry and coexisting fluid and melt inclusions. *Ore Geol. Reviews*, **54**, 59-80.
- Gorbachev N.S., Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Kunts A.F. (2010) Fluid transfer of gold, palladium, and rare earth elements and genesis of ore occurrences in the Subpolar Urals. *Geology Ore Deposits*, **52**(3), 215-233.
- Grokhovskaya T.L., Ivanchenko V.N., Karimova O.V., Griboedova I.G., Samoshnikova L.A. (2012) Geology, mineralogy and genesis of PGE mineralization in the South Sopcha massif, Monchegorsk complex, Russia. *Geology Ore Deposits*, **54**(5), 347-369.
- Hanley J.J. (2005) The aqueous geochemistry of the platinum group elements (PGE) in surficial, low-*T* hydrothermal and high-*T* magmatic-hydrothermal environments. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*. Oulu: Finland, **35**, 35-56.
- Hutchinson D., McDonald I. (2008) Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulfides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa. *Miner. Deposita*, **43**(6), 695-711.
- Ivanovskiy A.L. (2009) Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation. *Usp. Khimii*, **78**(4), 303-318.
- Letnikov F.A. (2006) Fluid regime of endogenic processes and the problem of ore genesis. *Geol. Geofiz.*, **47**(12), 1296-1307. (In Russian)
- Mitrofanov F.P., Balagansky V.V., Balashov Yu.A., Gannibal L.F., Dokuchaeva V.S., Nerovich L.I., Radchenko M.K., Ryungenen G.I. (1993) U-Pb age of

REFERENCES

- the gabbro-anorthosite Kola Peninsula. *Dokl. Akad. Nauk*, **331**(1), 95-98. (In Russian)
- Mitrofanov F.P., Bayanova T.B., Korchagin A.U., Groshchev N.Yu., Malich K.N., Zhirov D.V., Mitrofanov A.F., (2013) East Scandinavian and Noril'sk plume mafic large igneous provinces of Pt-Pd ores: Geological and metallogenic comparison. *Geology Ore Deposits*, **55**(5), 305-319.
- Mitrovanov F.P. (2005) New types of mineral products of the Kola province: discoveries and prospects. *Materialy konferentsii "Nauchnoe nasledie akad. V.N. Smirnov"* [Proc Conf. "The scientific heritage of acad. V.N. Smirnov"]. Moscow, IGM RAN, 29-53. (In Russian)
- Molnar F., Watkinson D.H., Everest J.O. (1999) Fluid-inclusion characteristics of hydrothermal Cu-Ni-PGE veins in granitic and metavolcanic rocks at the contact of the Little Stobie deposit, Sudbury, Canada. *Chem. Geol.*, **154**, 279-301.
- Nerovich L.I., Bayanova T.B., Savchenko E.E., Serov P.A., Ekimova N.A. (2009) New data on the geology, petrography, isotope geochemistry and PGE mineralization of the Monchetundra massif. *Vestn. MGUTU*, **12**(3), 461-477. (In Russian)
- Nivin V.A., Rundqvist T.V., Kul'chitskaya A.A. (2009) Geochemistry of volatiles in PGE ore of the Western Panna layered pluton in the Kola Peninsula. *Geology Ore Deposits*, **51**(4), 330-337.
- O'Neill H.St.C., Palme H. (1998) Composition of silicate Earth: implication for accretion and core formation. *The Earth's Mantle, Composition, Structure and Evolution* (Ed. I. Jackson). Cambridge: Cambridge University Press, 3-126.
- Rassloennye intruzii Monchegorskogo rudnogo raiona: petrologiya, orudnenie, izotopiya, glubinnoe stroenie. P. 1* (2004) (Ed. F.P. Mitrofanov, V.F. Smol'kin) [Layered intrusions Monchegorsk ore region: petrology, mineralization, isotopy, deep structure. Pt 2 (Ed. F.P. Mitrofanov and V.F. Smol'kin)]. Apatity, KNTs RAN, 177 p. (In Russian)
- Sharkov E.V., Bogatkov O.A. (1998) Concentration mechanisms of the platinum-group elements in the layered intrusions of the Kola-Karelia region. *Geology Ore Deposits*, **40**(5), 372-390.
- Sharman E.R., Penniston-Dorland S.C., Kinnaird J.A., Nex P.A.M., Brown M., Wing B.A. (2013) Primary origin of marginal Ni-Cu-(PGE) mineralization in layered intrusions: $\delta^{33}\text{S}$ evidence from the Platreef, Bushveld, South Africa. *Econ. Geol.*, **108**(2), 365-377.
- Sluzhenikin S.F., Distler V.V., Dyuzhikov O.A., Kravtsov V.F., Kunilov V.E., Laputina I.P., Turovtsev D.M. (1994) Low-sulfide platinum mineralization in the Norilsk differentiated intrusions. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **36**(3), 195-217. (In Russian)
- Syrkin V.G. (1983) *Karbonily metallov* [Metal carbonyls]. Moscow, Khimiya Publ., 200 p. (In Russian)
- Tolstikhin I.N., Dokuchaeva V.S., Kamensky I.L. (1991) Juvenile helium in old rocks. Helium, argon, uranium, and potassium in the Monchegorsk Pluton (Kola Peninsula). *Geokhimiya*, (8), 1146-1158. (In Russian)
- Tolstikhin I.N., Dokuchaeva V.S., Kamensky I.L., Amelin Yu.V. (1992) Juvenile helium in ancient rocks: II. U-He, K-Ar, Sm-Nd, and Rb-Sr systematic in the Monche Pluton. $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios frozen in uranium-free ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 987-999.
- Tuba G., Molnar F., Ames D.E., Pentek A., Watkinson D.H., Jones P.C. (2014) Multi-stage hydrothermal processes involved in "low-sulfide" Cu(Ni)-PGE mineralization in the footwall of the Sudbury igneous complex (Canada): Amy Lake PGE zone, East Range. *Miner. Deposita*, **49**, 7-49.
- Whitney D.L., Evans B. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.*, **95**, 185-187.
- Zhang Y., Zindler A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 331-345.
- Zhitova L.M., Borovikov A.A., Gora M.P., Shevko A.Ya. (2009) Evolution trend of magmatogenic fluids of the intercumulus crystallization stage of the Merensky reef, Bushveld complex, Republic of South Africa. *Dokl. Earth Sciences*, **429**(8), 1299-1304.