

Минеральные ассоциации хромититов Алапаевского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал)

В. В. Мурзин¹, К. Н. Малич¹, И. Ю. Баданина¹, Д. А. Варламов², И. С. Чашухин¹

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: murzin@igg.uran.ru

²Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 4, e-mail: dima@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 25.03.2023 г., принята к печати 23.04.2023 г.

Объект исследования. Минералы и минеральные ассоциации благородных металлов в хромититах Алапаевского массива. **Цель.** Системное минералогическое изучение высокохромистых и глиноземистых хромититов и разработка схемы последовательности минералообразования и положения в ней минералов платиновой группы и золота. **Материалы и методы.** Образцы высокохромистых и глиноземистых хромититов из месторождений в разных частях Алапаевского массива. Использованы методы сканирующей электронной микроскопии (Tescan VEGAII XMU и JSM-6390LV фирмы Jeol с EDX спектрометрами INCA Energy 450) и рентгеноспектрального микроанализа (Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами). **Результаты.** Составлена схема последовательности минералообразования в хромититах, в которой выделены первичная и вторичные (ранняя и поздняя) ассоциации. Первичные ассоциации высокохромистых ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 50$ мас. %) и глиноземистых ($\text{Cr}_2\text{O}_3 < 50$ мас. %) руд представлены одними и теми же основными минералами – хромшпинелидом, клинопироксеном и оливином с характерными различающимися составами этих минералов в каждом типе руд. Акцессорные минералы первичной ассоциации синхронны с хромшпинелидом и представлены пентландитом, медистым пентландитом, халькопиритом, пирротинном, борнитом, а также минералами благородных металлов (лауридом RuS_2 , эрликманитом OsS_2 , самородным осмием, медистым золотом). Минералы ранней вторичной ассоциации присутствуют в составе полиминеральных включений в хромшпинелиде. Полиминеральные включения сложены Cr-хлоритом, амфиболом, гранатом, сульфидами (миллерит, хизлеудит) и самородными металлами (Ni, Cr-содержащей медью, никелистой медью, Cu, Fe, Cr-содержащим никелем, аварунитом). Минералы благородных металлов ранней вторичной ассоциации выявлены только в глиноземистых рудах и представлены лауридом, арсенидами и стибнидами Pt и Pd, Ru-пентландитом и высокопробным самородным золотом. К поздней вторичной ассоциации отнесены самородная медь и аварунит, находящиеся в сростании с серпентином в высокохромистом хромшпинелиде. Температурные условия образования вторичных ассоциаций оценены по хлоритовому геотермометру. Температуры образования изученных хлоритов из хромититов укладываются в диапазон 250–284°C. **Выводы.** Минералы благородных металлов во вторичных ассоциациях формировались при температуре ниже 350°C совместно с гранатом, амфиболом, хлоритом и сульфидами никеля. Зерна первичных Os–Ir–Ru-сплавов при эпигенетических процессах подверглись сульфуризации с образованием тонкозернистой пористой смеси самородных и сульфидных (иногда с As) фаз, а также замещению Ru-пентландитом. Наличие аварунита и самородных Cu и Ni как в первичных, так и во вторичных ассоциациях хромититов свидетельствует о восстановительных условиях образования минералов благородных металлов. Ограниченное развитие высокохромистых руд наряду с проявленными процессами сульфуризации первичных зерен Os–Ir–Ru-сплавов обусловили слабое развитие россыпной платиноидной минерализации на площади Алапаевского массива.

Ключевые слова: минералы платиновой группы, самородное золото, хромититы, хлоритовый геотермометр, сульфуризация, Алапаевский массив, Средний Урал

Источник финансирования

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 122022600107-1) и темы НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0003). Использовалось оборудование ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680)

Для цитирования: Мурзин В.В., Малич К.Н., Баданина И.Ю., Варламов Д.А., Чашухин И.С. (2023) Минеральные ассоциации хромититов Алапаевского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал). *Литосфера*, **23**(5), 740–765. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-740-765>

For citation: Murzin V.V., Malitch K.N., Badanina I.Yu., Varlamov D.A., Chashchukhin I.S. (2023) Mineral assemblages from chromitites of the Alapaevsk dunite-harzburgite massif (Middle Urals). *Lithosphere (Russia)*, **23**(5), 740–765. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-740-765>

Mineral assemblages from chromitites of the Alapaevsk dunite-harzburgite massif (Middle Urals)

Valery V. Murzin¹, Kreshimir N. Malitch¹, Inna Yu. Badanina¹, Dmitry A. Varlamov²,
Igor' S. Chashchukhin¹

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,
e-mail: murzin@igg.uran.ru

²D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, RAS, 4 Academician Osipyan st., Chernogolovka 142432, Russia,
e-mail: dima@iem.ac.ru

Received 25.03.2023, accepted 23.04.2023

Research subject. Minerals and mineral assemblages of noble elements in chromitites of the Alapaevsk massif. **Aim.** A systematic mineralogical study of high-chromium (Cr) and alumina-rich (Al) chromitites with the development of a sequence scheme for mineral formation, including platinum-group minerals (PGMs) and gold alloys. **Materials and Methods.** Samples of high-Cr and Al chromitites from chromite deposits in various parts of the Alapaevsk massif. Scanning electron microscopy (Tescan VEGAII XMU and JSM-6390LV Jeol with EDX INCA Energy 450 X-Max 80 spectrometers) and electron microprobe analysis (Cameca SX 100 with five wave spectrometers) were used. **Results.** A diagram showing the sequence of mineral formation in chromitites was designed; primary and secondary mineral assemblages were distinguished, with the latter assemblage being divided into early and late mineral associations. Primary assemblages of high-Cr ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 50 \text{ wt } \%$) and Al ($\text{Cr}_2\text{O}_3 < 50 \text{ wt } \%$) ores are represented by similar minerals, including chrome-spinel, clinopyroxene, and olivine, with characteristically distinct compositions of these minerals in each type of ores. Minerals of the primary assemblage are synchronous with chrome-spinel and are represented by pentlandite, Cu-bearing pentlandite, chalcopyrite, pyrrhotite, bornite, as well as PGMs (laurite RuS_2 , erlichmanite OsS_2 , native osmium) and Cu-rich gold. Minerals of the secondary early association occur in the form of polyphase inclusions within chrome-spinel. Polyphase inclusions are composed of Cr-bearing chlorite, amphibole, garnet, sulfides (millerite, heazlewoodite) and minerals of native elements, including (Ni, Cr)-bearing copper, nickel-bearing copper, (Cu, Fe, Cr)-bearing nickel, awaruite. Noble metal minerals from the secondary early association were found only in Al chromitites and are represented by laurite, Pt- and Pd arsenides and stibnides, Ru-bearing pentlandite, and high-grade native gold. The secondary late mineral association consists of native copper and awaruite, which are intergrown with serpentine in high-Cr ore. The temperature conditions for the formation of secondary assemblages were estimated using a chlorite geothermometer. The formation temperatures of the studied chlorites from chromitites fall within the range of 250–284°C. **Conclusions.** Noble metal minerals from secondary associations were formed at temperatures below 350°C together with garnet, amphibole, chlorite, and nickel sulfides. Grains of primary Os–Ir–Ru alloys during epigenetic processes underwent sulfurization with the formation of a fine-grained porous mixture of native and sulfide (sometimes with As) phases, and replacement by Ru-pentlandite. The presence of awaruite and native Cu and Ni in both primary and secondary assemblages of chromitites indicates the reducing conditions for the formation of noble metal minerals. The limited occurrence of high-Cr ores, along with the manifested processes of sulfurization for primary grains of Os–Ir–Ru alloys, led to the scarcity of detrital PGM in the area of the Alapaevsk massif.

Keywords: platinum-group minerals, native gold, chromitites, chlorite geothermometer, sulfurization, Alapaevsk massif, Middle Urals

Funding information

This study was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (state registration No. 122022600107-1) and the research theme of the Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences (FMUF-2022-0003). The re-equipment and comprehensive development of the “Geoanalitik” shared research facilities of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg) was funded by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2021-680)

Acknowledgements

The authors are grateful to A.V. Alekseev and V.P. Moloshag, research members of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, for the opportunity to study chromitite samples from their collections, and to I.A. Gottman and L.V. Leonova for their assistance the analytical laboratory.

ВВЕДЕНИЕ

Урал является уникальной структурой Земли, в которой сосредоточены все главные формационные типы ультрамафитов, сформированные в раз-

личных геодинамических обстановках (континентальной, океанической и островодужной). Особенности минералогии и геохимии элементов платиновой группы (ЭПГ) наиболее полно изучены на примере дунит-гарцбургитовых массивов, приу-

роченных к зоне Главного уральского глубинного разлома (Аникина и др., 1993; Аникина, 1995; Молошаг и др., 1999; Мурзин и др., 1999; Garuti et al., 1999, 2012; Гурская, Смелова, 2003; Волченко и др., 2009; Малич и др., 2016; Zaccarini et al., 2018; Malitch et al., 2021; и др.). Однако особенности платиноносности дунит-гарцбургитовых массивов восточного склона Урала, включая наиболее крупный Алапаевский массив, изучены недостаточно (Zaccarini et al., 2016, 2008; Пушкарев и др., 2019).

Имеющиеся данные о содержаниях благородных металлов и их минеральных ассоциациях в хромититах Алапаевского массива малочисленны (Волченко и др., 2009; Zaccarini et al., 2016; Баданина и др., 2019). Для образцов хромититов месторождения Большая Круглышка и рудопроявлений Малокаменское и Шаровское характерно незначительное содержание платиноидов (110.7–122.7 мг/т) при близком характере распределения ЭПГ с преобладанием тугоплавких платиноидов над легкоплавкими ЭПГ (Баданина и др., 2019). Незначительно повышенный уровень концентраций ЭПГ (243 мг/т) с палладиевым максимумом (61 мг/т) выявлен в образце хромитита из месторождения Поденное III (обр. А-27) (Баданина и др., 2019). В целом уровень концентраций и характер распределения платиноидов в хромититах Алапаевского массива оказался сходным с таковыми в подиформных хромититах из мантийных разрезов дунит-гарцбургитовых массивов Урала и мира (Walker et al., 2002; Волченко и др., 2009; и др.).

Несмотря на то что магматическое происхождение включений минералов платиновой группы (МПГ) в хромите является бесспорным, ряд исследований показал, что первичные МПГ могут быть преобразованы во вторичные МПГ посредством интенсивной флюидной проработки при относительно низкой температуре (например: Prichard, Tarkian, 1988; Garuti, Zaccarini, 1997; Malitch et al., 2001; Tsoupas, Economou-Eliopoulos, 2008; Derbyshire et al., 2013; Киселева и др., 2014; Малич и др., 2016). Такие минералы могут образовываться на месте ранее существовавших сульфидов и сульфарсенидов с преобладанием ЭПГ (например: Escayola et al., 2011; Малич и др., 2016) или осаждаться непосредственно из поздних гидротермальных флюидов, циркулирующих в литосферной мантии на постмагматическом этапе (например: Киселева и др., 2014). Данные по первичным и вторичным минеральным ассоциациям платиноидов и сопутствующих им минералов, таким образом, исключительно полезны при диагностировании первичных (т. е. магматических) и вторичных (метасоматических и метаморфических) процессов, которым были подвержены хромититы дунит-гарцбургитовых массивов.

Ранее (Zaccarini et al., 2016) среди МПГ были охарактеризованы лаурит (RuS_2), купроирид-

сит (CuIr_2S_4) и Os–Ir–Ru-сплавы. Лаурит и купроиридсит классифицируются названными авторами как первичные минералы, а Os–Ir–Ru-минералы – как вторичные, образующиеся в процессе серпентинизации. Тем не менее данные об особенностях состава МПГ, последовательности их образования, минеральных парагенезисах и особенностях состава отдельных минералов оставались неполными.

Целью нашего исследования являлось проведение системного минералогического изучения высокохромистых и глиноземистых хромититов из различных месторождений Алапаевского массива. Полученные результаты позволили детально охарактеризовать первичные и вторичные МПГ, их ассоциации с сульфидными и силикатными минералами и предложить схему последовательности минералообразования в хромититах.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛАПАЕВСКОГО ДУНИТ-ГАРЦБУРГИТОВОГО МАССИВА И ЕГО ХРОМИТОНОСНОСТИ

Дунит-гарцбургитовые массивы и связанные с ними хромитовые и платиноидные типы оруденения локализованы на Среднем Урале в нескольких мегазонах субмеридионального простираения. На западе они располагаются в пределах Тагило-Магнитогорской, а на востоке – Восточно-Уральской и Зауральской мегазон. В Восточно-Уральской мегазоне южнее наиболее крупного Алапаевского массива известны и более мелкие (Режевской, Ключевской, Останинский и др.).

Алапаевский массив сложен серпентинитами, преимущественно апогарцбургитовыми и в меньшей степени аподунитовыми. В северной части массива картируется габбро (рис. 1). Массив находится среди палеозойских вулканогенно-осадочных пород (D_3 – C_1), которые с запада превращены в сланцы вследствие метаморфического воздействия гранитоидов Мурзинско-Адуйского комплекса (P_3 – T_2). С этим комплексом связывается метаморфизм самих ультраосновных пород и превращение их в хризотил-лизардитовые и антигоритовые серпентиниты, а также тальково-карбонатные породы (Чашухин, Вотяков, 2012). В непосредственной близости к западному контакту массива локализованы небольшие Старокривчанский и Новокривчанский интрузии гранодиоритов, плагиогранитов и кварцевых диоритов (C_{2-3}), с которыми связаны месторождения золота.

В Алапаевском массиве известны 7 месторождений и около 100 проявлений (Реестр хромитопроявлений..., 2000), которые в основном сконцентрированы в пределах двух полей – Северо-Алапаевского и Центрально-Алапаевского (см. рис. 1). Масштабность месторождений незначительна – не выше первых сотен тысяч тонн хрома.

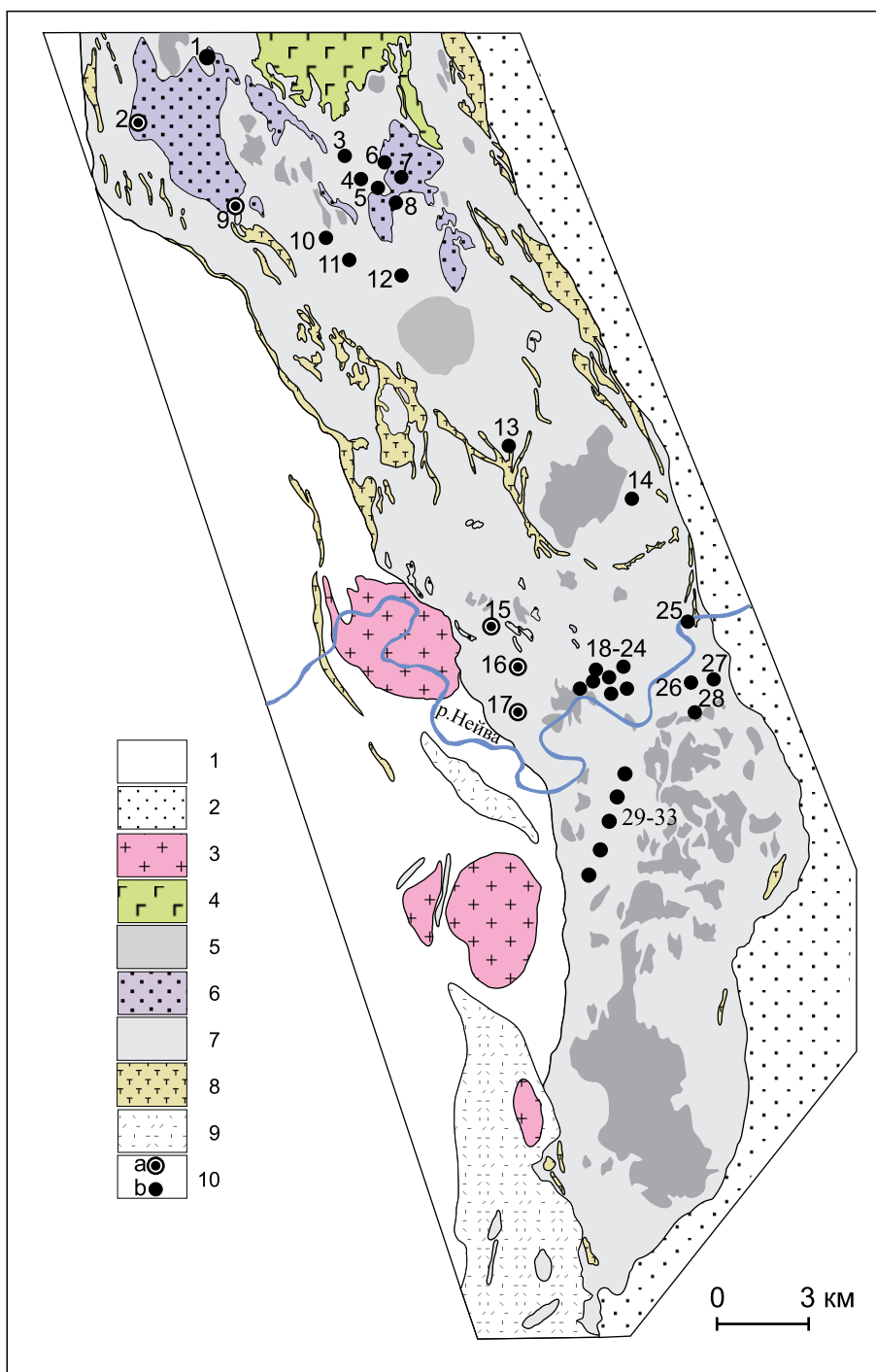


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Алапаевского массива. Модифицировано из (Чашухин, Вотяков, 2012).

1 – сланцевая толща метаморфического ореола Мурзинской гранитной интрузии (мурзинская свита); 2 – вулканогенно-осадочная толща, кремнисто-глинистые сланцы, диабазы D_3-C_1 ; 3 – плагиограниты (Старо- и Новокривчанские массивы); 4 – габбро; 5 – серпентинизированные перидотиты; 6 – дуниты и аподунитовые серпентиниты; 7 – апоперидотитовые серпентиниты; 8 – тальковые, тальк-карбонатные породы; 9 – туфогенно-обломочная свита S–D; 10 – хромитовые месторождения и рудопроявления: а – с высокохромистой хромшпинелью, б – с глиноземистой хромшпинелью. Месторождения: 3 – Вершина р. Алапах, 4 – Поденное III, 6 – Аиб, 12 – Поденное I, 14 – Большая Круглышка, 19 – Норское II. Рудопроявления: 1 – Ясашное, 2 – Баканов Ключ, 5 – Поденный II южный, 7 – Поденный II северный, 8 – Водяновское, 9 – Малокаменское, 10 – Артемовское, 11 – Прохоровское, 13 – Сусановское, 15 – Шакирзяновское, 16 – Курмановское, 17 – Вкрапленное, 18 – Норское I, 20 – Норское III, 21 – Горемычное, 22 – Крест, 23 – У мельницы, 24 – Михайловское, 25 – Поляков Камень, 26 – Васильевское, 27 – Шаровское, 28 – Яковлевское, 29–33 – Кривское.

Fig. 1. Schematic geological map of the Alapaevsk massif modified after (Chashchukhin, Votyakov, 2012).

1 – shale sequence of the metamorphic aureole of the Murzinskaya granite intrusion (Murzinskaya suite); 2 – volcanogenic-sedimentary sequence, siliceous-clay shales, diabases D₃–C₁; 3 – plagiogranites (Starokrivchansk and Novokrivchansk massifs); 4 – gabbro; 5 – serpentinized peridotites; 6 – dunites and apodunite serpentinites; 7 – apoperidotite serpentinites; 8 – talc, talc-carbonate rocks; 9 – tuffaceous clastic suite S–D₁; 10 – chromite deposits and ore occurrences: a – with high-chromium chrome-spinel, 6 – with alumina-rich chrome-spinel.

Ore deposits: 3 – Vershina of the River Alapaiha, 4 – Podenny III, 6 – Aib, 12 – Podenny I, 14 – Bolshaya Kruglyshka, 19 – Norskoe II. Ore occurrences: 1 – Yasashnoye, 2 – Bakanov Klyuch, 5 – Podenny II southern, 7 – Podenny II northern, 8 – Vodyanovskoye, 9 – Malokamenskoye, 10 – Artemovskoye, 11 – Prokhorovskoye, 13 – Susanovskoye, 15 – Shakirzyanovskoye, 16 – Kurmanovskoye, 17 – Vkaplennoye, 18 – Norskoe I, 20 – Norskoe III, 21 – Goremychnoe, 22 – Krest, 23 – U mel'nitsy, 24 – Mikhailovskoye, 25 – Polyakov Kamen', 26 – Vasil'evskoe, 27 – Sharovskoe, 28 – Yakovlevskoe, 29–33 – Krivskoe.

Хромититы Алапаевского массива слагают тела линзовидной, уплощенно-линзовидной, жильной или жилообразной форм различной мощности обычно с резкими контактами с вмещающими породами (Реестр хромитопоявлений..., 2000). Руды имеют массивную, вкрапленную, реже полосчатую текстуру и от мелко- до крупнозернистой структуру. Хромититы в той или иной степени раздроблены, участками милонитизированы. Более подробно геологическая характеристика Алапаевского массивов приводится в работе (Чашухин, Вотяков, 2012).

Наибольшей степенью изученности хромититов Алапаевского массива характеризуются породообразующие минералы, а также сам хромшпинелид (Чашухин, Вотяков, 2012; Zaccarini et al., 2016; Пушкарев и др., 2019). В этих работах установлен высокохромистый ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 50$ мас. %) состав первичного хромшпинелида в хромитит-дунит-гарцбургитовой серии западной части массива и глиноземистый (среднехромистый) ($\text{Cr}_2\text{O}_3 < 50$ мас. %) в гарцбургитовой серии, преимущественно в восточной части массива. Кроме первичного хромшпинелида в хромититах были выделены также вторичные “атолловидный” и “пористый” типы (Пушкарев и др., 2019). К “атолловидному” отнесен хромшпинелид, находящийся в виде отрицательных кристаллов в составе полиминеральных включений с гранатом, амфиболом, флогопитом, хлоритом в зернах первичного хромшпинелида. К “пористому” типу отнесены участки пористого строения в краевых частях зерен первичного хромшпинелида или развитые в нем вдоль сети микротрещин. Эти участки сложены тонкими сростаниями хромшпинелида с хлоритом, серпентином и другими низкотемпературными минералами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследования базируются на образцах хромититов в пределах многочисленных хромититовых месторождений и рудопроявлений Алапаевского массива, включая Малокаменское, Поденное III, Норское I и II, Курмановское, Яковлевское, Шаровское и др. (положение месторождений см. на рис. 1).

Определение состава минералов хромититов проведено в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на цифровом сканирующем микроскопе Tescan VEGAII XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700 (аналитик Д.А. Варламов). Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов от 150 до 400 пА. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157–180 нм (Tescan). Аналитические линии и стандарты: Fe K α , Co K α , Ni K α , Cu K α , Zn K α , Mn K α , Ti K α , Ag L α , Au M α (металлы); S K α (FeS₂ синт.); Hg M α (Hg-Te синт.); Si K α , O K α (SiO₂), Na K α (альбит), Mg K α (MgO), Al K α (Al₂O₃), Ca K α (воластонит), K K α (ортоклаз). Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA Energy 300.

Часть зерен эрликманита и самородного осмия выполнены в ЦКП “Геоаналитик” (Институт геологии и геохимии УрО РАН) на микроанализаторе Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (аналитик И.А. Готтман). При проведении количественных анализов были использованы следующие рентгеновские спектральные линии и стандартные образцы: OsM α , IrL α , RuL α , RhL α , PtL α , PdL β , NiK α (все чистые металлы), FeK α , CuK α , SK α (халькопирит), AsL α – сплав InAs; проведен учет спектральных наложений линий (RuL α на AsL α , RuL β на RhL α , IrL α на CuK α). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов – 20 нА, диаметр точки анализа – 2 мкм. Для съемки EDX-спектров, получения снимков в режиме обратнорассеянных электронов (BSE), а также химического состава мелких минеральных фаз использовался электронный сканирующий микроскоп JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (аналитики И.А. Готтман, Л.В. Леонова). В последнем случае сумма всех обнаруженных в спектре элементов приводилась к 100%.

Сокращением н. о. (не обнаружен) в таблицах химического состава минералов обозначены измерения ниже чувствительности микроанализа, которая при рентгеноспектральном микроанализе, как правило, не превышает первых сотых долей процента. Для Ru–Os-сульфидов пределы об-

наружения составили, мас. %: Os – 0.15, Ir – 0.75, Ru – 0.24, Rh – 0.01, Pt – 0.09, Pd – 0.27, Fe – 0.15, Ni – 0.18, Cu – 0.15, S – 0.13, As – 0.01. Для Ir-содержащего осмия пределы обнаружения составили, мас. %: Os – 0.18, Ir – 0.85, Ru – 0.27, Rh – 0.11, Pt – 0.99, Pd – 0.30, Fe – 0.16, Ni – 0.18, Cu – 0.15, S – 0.06, As – 0.03.

Аббревиатуры минералов на рисунках даны в соответствии с рекомендациями в работе (Warr, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОГИИ ХРОМИТИТОВ АЛАПАЕВСКОГО МАССИВА

Минералы первичной ассоциации

Химический состав первичного акцессорного и рудного хромшпинелида Алапаевского массива с использованием локального микроанализа детально охарактеризован в работах (Чашухин, Вотьяков, 2012; Zaccarini et al., 2016; Пушкарев и др., 2019). В силу сильного метаморфического преобразования хромититов минералы, синхронные с образованием хромшпинелида, сохранились лишь в виде редких кристаллических включений в зернах хромшпинелида или в виде реликтовых минералов в силикатном матриксе. Набор их ограничивается клинопироксеном, оливином, Fe–Cu–Ni-сульфидами и единичными зернами минералов благородных металлов.

В глиноземистых рудах первичный клинопироксен из цемента агрегатов зерен хромшпинелида

да представлен хромсодержащей разновидностью (1.2–1.7 мас. % Cr₂O₃) (табл. 1, ан. 1–3), который замещается гранатом и хлоритом. Кристаллы оливины (X_{Fe} = 0.97) обнаружены в виде включения в высокохромистом хромшпинелиде (табл. 1, ан. 4).

Сульфиды первичной минеральной ассоциации (пентландит, медистый пентландит, халькопирит, пирротин, борнит) образуют кристаллические включения в хромшпинелиде или комплексные срастания друг с другом в форме отрицательных кристаллов размером до 30 мкм (рис. 2а, б).

В высокохромистых рудах сульфиды, синхронные с хромшпинелидом, выявлены в единичных образцах. Так, на рудопроявлении Вкрапленное обнаружен кристалл борнита размером 20 мкм, заключенный в хромшпинелиде. В глиноземистых рудах сульфиды первичной ассоциации встречаются часто. Нами они обнаружены в месторождениях Поденное III, Вершина р. Алапаиха, Норское II, рудопроявлении Пас и представлены всем набором перечисленных минералов. Здесь сульфидные минералы образуют полиминеральные включения в хромшпинелиде, часто имеющие форму отрицательных кристаллов (см. рис. 2а, б). Химический состав сульфидов меди, никеля и железа первичной ассоциации приведен в табл. 2. Из нее следует, что Fe–Cu-сульфиды (пирротин, борнит, халькопирит) содержат примесь никеля (0.2–1.4 мас. %), а пентландит может быть медистым.

Среди минералов благородных металлов в составе первичной ассоциации в высокохромистых рудах обнаружены кристаллы лаурита RuS₂, эрликманита OsS₂ и самородного осмия, заключен-

Таблица 1. Химический состав клинопироксена и оливины первичной ассоциации, мас. %

Table 1. Chemical composition of clinopyroxene and olivine from primary assemblage, wt %

№ ан.	№ обр./зер.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	A-46/3	52.53	0.35	2.82	1.70	1.55	0.00	16.18	24.38	0.33	0.08	99.92
2	A-46/14	52.95	0.03	2.14	1.21	1.72	0.01	16.14	24.68	0.22	0.02	99.12
3	A-46/4	51.92	0.47	2.35	1.27	1.54	0.11	16.52	23.86	0.64	0.0	98.68
4	A-17/1	41.89	0.0	0.37	0.59	3.26	0.0	53.30	0.0	0.0	0.0	99.41
<i>Кристаллохимическая формула</i>												
1	{Na _{0.023} Ca _{0.952} Fe ²⁺ _{0.021} } _{1.0} [Fe ²⁺ _{0.018} Mg _{0.879} Cr _{0.049} Ti _{0.010} Fe ³⁺ _{0.008} Al ^{VI} _{0.036}] _{1.0} (Al ^{IV} _{0.085} Si _{1.915}) _{2.0} O ₆											
2	{Na _{0.016} Ca _{0.972} Mn _{0.000} Fe ²⁺ _{0.011} } _{1.0} [Fe ²⁺ _{0.041} Mg _{0.884} Cr _{0.035} Ti _{0.001} Al ^{VI} _{0.038}] _{1.0} (Al ^{IV} _{0.054} Si _{1.946}) _{2.0} O ₆											
3	{Na _{0.046} Ca _{0.939} Mn _{0.003} Mg _{0.030} } _{1.0} [Mg _{0.875} Cr _{0.037} Ti _{0.013} Fe ³⁺ _{0.065} Al ^{VI} _{0.010}] _{1.0} (Al ^{IV} _{0.092} Si _{1.908}) _{2.0} O ₆											
4	Mg _{1.900} Fe ²⁺ _{0.065} Cr _{0.011} Al _{0.010} Si _{1.001} O ₄											

Примечание. Ан. 1–3 – клинопироксен из цемента агрегатов зерен глиноземистого хромшпинелида, месторождение Поденное III; ан. 4 – кристаллическое включение оливины в зерне высокохромистого хромшпинелида, рудопроявление Вкрапленное. Расчет кристаллохимических формул клинопироксена проведен на 4 катиона и 12 анионов, оливины – на 4 атома кислорода.

Note. An. 1–3 – clinopyroxene from cement aggregates of grains of alumina-rich chrome-spinel, Podenny III deposit; an. 4 – solid inclusion of olivine in a grain of high-Cr chrome-spinel, Vkraplennoe ore occurrence. Chemical formulas of clinopyroxene were calculated for 4 cations and 12 anions, whereas chemical formulas of olivine were calculated for 4 oxygen atoms.

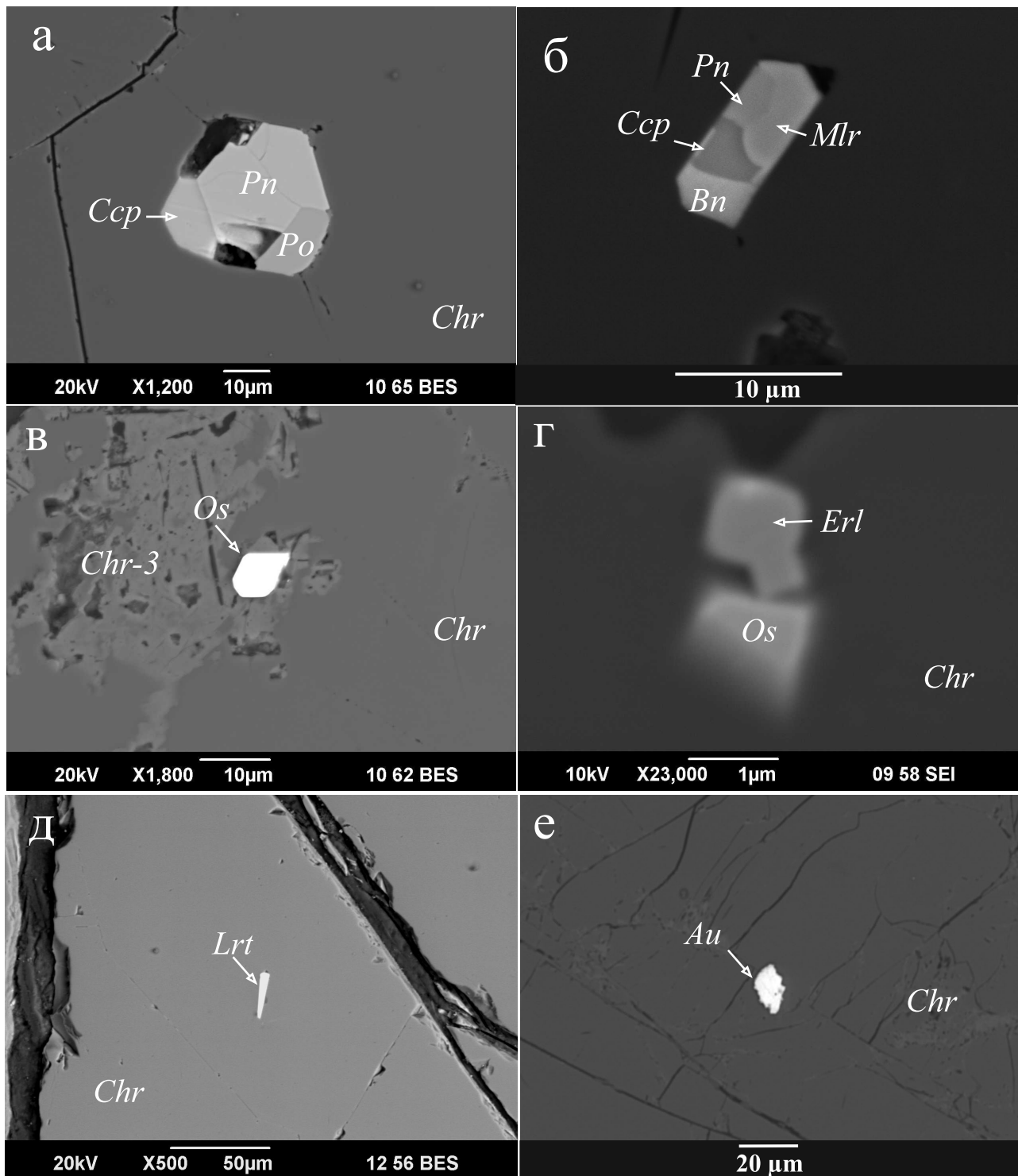


Рис. 2. Минералы первичной ассоциации в хромититах Алапаевского массива.

а – кристаллический сросток пентландита (*Pn*), халькопирита (*Ccp*) и пирротина (*Po*) в глиноземистом хромшпинелиде (*Chr*), месторождение Поденное III, обр. А-27-2; б – кристаллический сросток халькопирита (*Ccp*), борнита (*Bn*), пентландита (*Pn*) и миллерита (*Mlr*) в глиноземистом хромшпинелиде (*Chr*), месторождение Вершина р. Алапах, обр. А-73-2; в – кристалл самородного осмия (*Os*) на контакте монолитного и пористого высокохромистого хромшпинелида (*Chr-3*), месторождение Поденное III, обр. А-32; г – сросток кристаллов самородного осмия (*Os*) и эрликманита (*Erl*) в высокохромистом хромшпинелиде (*Chr*), месторождение Поденное III, обр. А-32; д – клиновидное включение лаурита (*Lrt*) в высокохромистом хромшпинелиде (*Chr*), рудопоявление Курмановское, обр. А-50; е – зерно медистого золота (*Au*) в глиноземистом хромшпинелиде (*Chr*), месторождение Поденное III, обр. А-46-1.

Fig. 2. Minerals of primary assemblage from chromitites of the Alapaevsk massif.

a – crystalline intergrowth of pentlandite (*Pn*), chalcopyrite (*Ccp*), and pyrrhotite (*Po*) in Al-rich chrome-spinel (*Chr*), deposit Podenny III, sample A-27-2; б – crystalline intergrowth of chalcopyrite (*Ccp*), bornite (*Bn*), pentlandite (*Pn*) and millerite (*Mr*) in Al-rich chrome-spinel (*Chr*), deposit Vershina of the River Alapaikha, sample A-73-2; в – crystal of native osmium (*Os*) at the contact of monolithic and porous high-Cr chrome-spinel (*Chr*-3), deposit Podenny III, sample A-32; г – intergrowth of crystals of native osmium (*Os*) and erlichmanite (*Erl*) in high-Cr chrome-spinel (*Chr*), deposit Podenny III, sample A-32; д – wedge-shaped inclusion of laurite (*Lrt*) in high-Cr chrome-spinel (*Chr*), ore occurrence Kurmanovskoe, sample A-50; е – grain of Cu-rich gold (*Au*) in Al-rich chrome-spinel (*Chr*), deposit Podenny III, sample A-46-1.

Таблица 2. Химический состав сульфидов первичной ассоциации в хромититах Алапаевского массива, мас. %

Table 2. Chemical composition of sulfides of primary mineral assemblage from chromitites of the Alapaevsk massif, wt %

№ п.п.	№ обр/зер.	Cu	Fe	Ni	S	Минерал
1	A-17/10	63.50	10.50	Н. о.	26.00	Борнит
2	A-61-2/68	60.47	12.07	1.37	26.09	То же
3	7802-2/20	61.58	11.97	0.66	25.79	—“—
4	7802-2/26	66.60	7.12	0.96	25.32	—“—
5	A-27/25	34.25	29.77	0.24	35.73	Халькопирит
6	A-61-2/67	36.23	28.35	1.24	34.18	То же
7	A-73-2/51	34.52	29.42	1.14	34.91	—“—
8	A-27/24	Н. о.	29.23	36.84	33.93	Пентландит
9	A-73-2/54	Н. о.	21.04	45.41	33.55	То же
10	A-45/17	5.78	17.53	43.47	33.23	Си-пентландит
11	A-27/26	Н. о.	58.91	0.62	40.47	Пирротин
Кристаллохимическая формула						
1	Cu _{5.00} Fe _{0.94} S _{4.06}					
2	Cu _{4.75} Fe _{1.08} Ni _{0.12} S _{4.05}					
3	Cu _{4.85} Fe _{1.07} Ni _{0.06} S _{4.02}					
4	Cu _{4.75} Fe _{1.08} Ni _{0.12} S _{4.05}					
5	Cu _{0.98} Fe _{0.97} Ni _{0.01} S _{2.04}					
6	Cu _{1.05} Fe _{0.94} Ni _{0.04} S _{1.97}					
7	Cu _{1.00} Fe _{0.97} Ni _{0.04} S _{1.99}					
8	(Fe _{4.03} Ni _{4.83}) _{8.86} S _{8.14}					
9	(Fe _{2.93} Ni _{5.99}) _{8.92} S _{8.10}					
10	(Fe _{2.44} Ni _{5.77} Cu _{0.71}) _{8.92} S _{8.08}					
11	(Fe _{0.84} Ni _{0.01}) _{0.85} S					

Примечание. Анализы нормированы к 100%. Ан. 1 – высокохромистые руды рудопроявления Вкрапленное; ан. 2–12 – глиноземистые руды месторождения Поденное III (ан. 5, 8, 11), Норское II (ан. 3, 4), Вершина р. Алапайха (ан. 4, 7, 9, 10) и рудопроявления Пас (ан. 2, 6). Здесь и в других таблицах н. о. обозначает содержание элемента ниже предела обнаружения рентгено-спектрального микроанализа.

Note. Analyses were normalized to 100%. An. 1 – high-Cr ores of the Vkraplennoe ore occurrence; an. 2–12 – alumina rich ores of the Podenny III deposit (an. 5, 8, 11), Norskoe II deposit (an. 3, 4), Vershina of the River Alapaikha deposit (an. 4, 7, 9, 10) and Pas ore occurrence (an. 2, 6). Here and in the following tables “н.о.” denotes an element content below the detection limit of microprobe analysis.

ные в хромшпинелиде (см. рис. 2в–д). В глиноземистых рудах месторождения Поденное III встречается частица медистого золота размером 10–15 мкм (см. рис. 2е). Химический состав МПГ приведен в табл. 3, а самородного золота – в табл. 4.

Минералы вторичной (эпигенетической) ассоциации

Вторичные минералы цементируют агрегаты зерен первичного хромшпинелида, замещают его, находятся в зернах хромшпинелида в виде включе-

ний, в том числе атоллоидных (рис. 3а), или выполняют наиболее поздние микротрещины, секущие всю массу хромитита. В составе вторичных ассоциаций минералов присутствуют хромшпинелид в составе атоллоидных включений, хромшпинелид пористого строения (“пористый”), Cr-содержащий магнетит, а также гранат (гроссуляр-уваровит), Na-содержащий амфибол, Cr-содержащий клинохлор, серпентин, акцессорные сульфидные и самородные минералы.

Атоллоидные полиминеральные включения присутствуют как в высокохромистых рудах, так

Таблица 3. Химический состав МПГ первичной ассоциации в высокохромистых рудах, мас. %

Table 3. Chemical composition of PGMs from primary assemblage in high-Cr chromitites, wt %

№ п.п.	№ обр/ан.	Os	Ir	Ru	Fe	S	Сумма	Минерал
1	A-50/30	14.34	8.60	41.26	0.65	35.15	100	Лаурит
2	A-32/4	63.87	12.21	1.18	Н. о.	22.74	100	Эрликманит
3	A-32/1	62.18	35.92	1.91	0.42	Н. о.	100.43	Самородный осмий
4	A-32/5	81.27	17.30	Н. о.	1.43	Н. о.	100	То же
Кристаллохимическая формула								
1	$(\text{Ru}_{0.75}\text{Os}_{0.14}\text{Ir}_{0.08}\text{Fe}_{0.02})_{0.99}\text{S}_{2.01}$							
2	$(\text{Ru}_{0.03}\text{Os}_{0.90}\text{Ir}_{0.17})_{1.10}\text{S}_{1.90}$							
3	$\text{Os}_{0.60}\text{Ir}_{0.35}\text{Ru}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}$							
4	$\text{Os}_{0.78}\text{Ir}_{0.17}\text{Fe}_{0.05}$							

Примечание. Анализы 1, 2, 4 нормированы к 100%. Ан. 1 – Курмановское рудопроявление; ан. 2–4 – месторождение Поденное III. Содержания Pd, Pt, Rh, Cu, Ni и As ниже предела обнаружения.

Note. Analyses 1, 2, 4 were normalized to 100%. An. 1 – Kurmanovskoe ore occurrence; 2–4 – Podenny III deposit. The contents of Pd, Pt, Rh, Cu, Ni and As are below the detection limit.

Таблица 4. Химический самородного золота из хромититов месторождения Поденное III, мас. %

Table 4. Chemical composition of native gold from chromitites of the Podenny III deposit, wt %

№ п.п.	№ обр/ан.	Cu	Ag	Au	Hg	Сумма
1	46-1/5	10.60	8.10	80.93	0.00	99.63
2	46-1/6	8.87	10.59	81.11	0.10	100.67
3	A-46/40	0.15	0.00	99.30	0.48	99.93
4	46/42	0.21	0.01	100.24	0.00	100.46
Кристаллохимическая формула						
1	$\text{Au}_{0.63}\text{Ag}_{0.12}\text{Cu}_{0.25}$					
2	$\text{Au}_{0.63}\text{Ag}_{0.15}\text{Cu}_{0.22}$					
3	$\text{Au}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$					
4	$\text{Au}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$					

Примечание. Ан. 1, 2 – зерна первичной ассоциации, заключенные в высокохромистом хромшпинелиде; ан. 3, 4 – зерна ранней вторичной ассоциации в сростании с уваровитом и хлоритом в атоллоидном включении в хромшпинелиде.

Note. Analyses 1, 2 – grains from primary assemblage enclosed in high-Cr chrome-spinel; analyses 3, 4 – grains from secondary early association intergrown with uvarovite and chlorite in an atoll-like inclusion in chrome spinel.

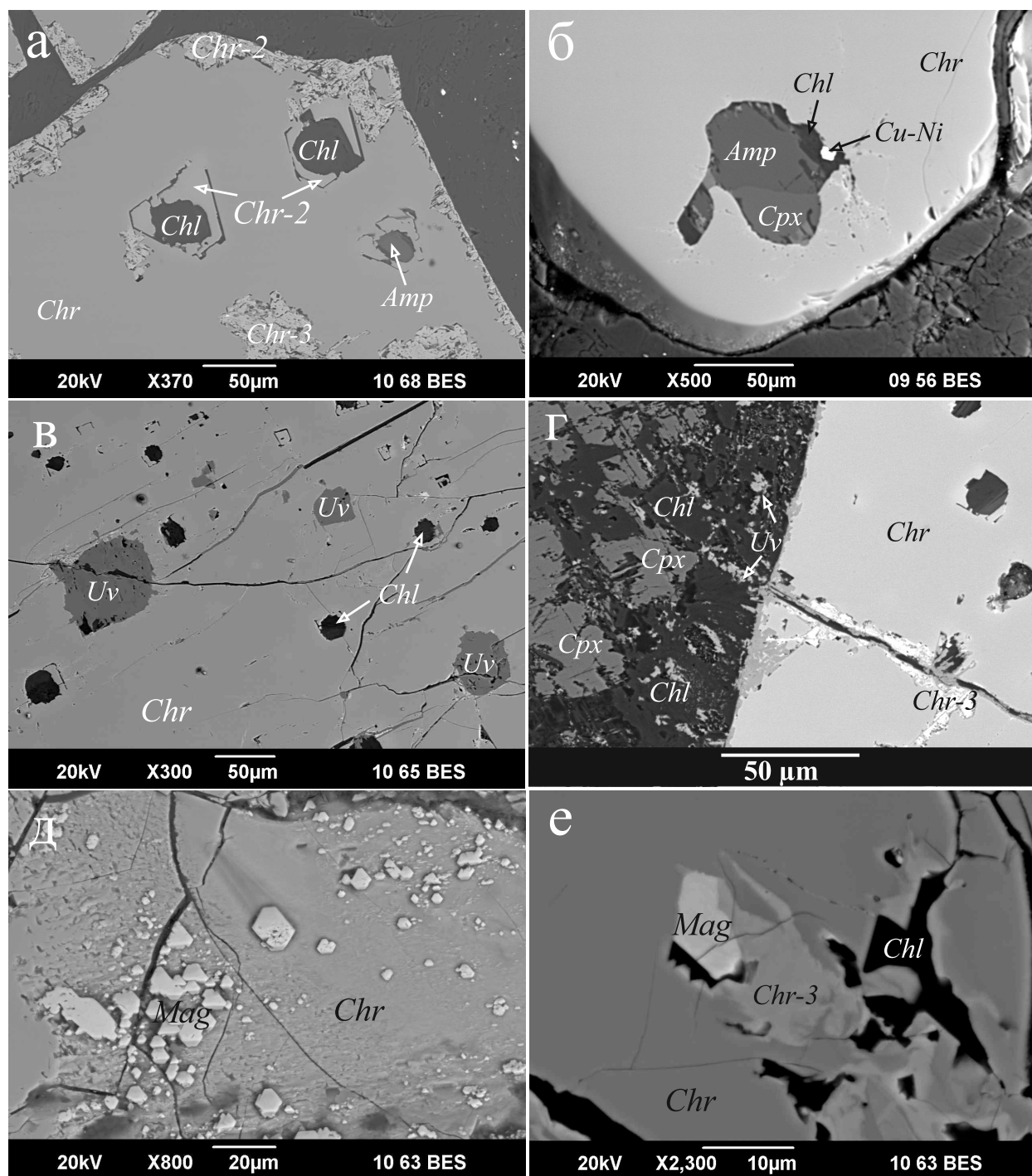


Рис. 3. Минералы вторичной ассоциации в хромититах Алапаевского массива.

а – атоллоидные полиминеральные включения в хромшпинелиде (*Chr*), сложенные хлоритом (*Chl*) и амфиболом (*Amp*) в центральных частях и хромшпинелидом (*Chr-2*) в краевых; по первичному хромшпинелиду развивается вторичный “пористый” (*Chr-3*); рудопроявление Поденное II, обр. 1771; б – полифазное включение в высокохромистом хромшпинелиде (*Chr*), сложенное амфиболом (*Amp*), клинопироксеном (*Cpx*) и хлоритом (*Chl*); в хлорите заключено зерно никелево-медного сплава Cu_2Ni (*Cu-Ni*); рудопроявление Курмановское, обр. А-47; в – включения граната гроссуляр-уваровитового ряда (*Uv*) и хлорита (*Chl*) в хромшпинелиде; месторождение Поденное III, обр. А-27-2; г – развитие пористого хромшпинелида (*Chr-2*) и гроссуляр-уваровита (*Uv*) по хромшпинелиду (*Chr*), а также хлорита (*Chl*) и граната (*Uv*) по вмещающему клинопироксену (*Cpx*); месторождение Поденное III, обр. А-27-2; д – “сыпь” кристаллов магнетита (*Mag*) на сколе зерна высокохромистого хромшпинелида (*Chr*); месторождение Норское II, обр. 7802-2; е – замещение высокохромистого хромшпинелида (*Chr*) хроммагнетитом (*Chr-3*); пустоты и микротрещины выполнены хлоритом (*Chl*) и Cr-содержащим магнетитом (*Mag*); месторождение Норское II, обр. 7802-3.

Fig. 3. Minerals of secondary assemblage from chromitites of the Alapaevsk massif.

a – atoll-like polyphase inclusions composed of chlorite (*Chl*) and amphibole (*Amp*) in the central parts of chrome-spinel (*Chr*) and chrome-spinel (*Chr*-2) in the marginal parts; a secondary “porous” chrome-spinel (*Chr*-3) develops along the primary chrome spinel; ore occurrence Podenny II, sample 1771; б – polyphase inclusion composed of amphibole (*Amp*), clinopyroxene (*Cpx*), and chlorite (*Chl*) in high-Cr chrome-spinel (*Chr*); the grain of the nickel-copper alloy Cu_3Ni (*Cu-Ni*) is enclosed in chlorite; ore occurrence Kurmanovskoe, sample A-47; в – inclusions of garnet of the grossular-uvarovite series (*Uv*) and chlorite (*Chl*) in chrome-spinel; deposit Podenny III, sample A-27-2; г – development of porous chrome spinel (*Chr*-2) and grossular-uvarovite (*Uv*) after chrome-spinel (*Chr*), as well as chlorite (*Chl*) and garnet (*Uv*) after clinopyroxene (*Cpx*); deposit Podenny III, sample A-27-2; д – “rash” of magnetite (*Mag*) crystals on a grain cleavage of high-Cr chrome-spinel (*Chr*); deposit Norskoye II, sample 7802-2; е – replacement of high-Cr chrome-spinel (*Chr*) by Cr-bearing magnetite (*Chr*-3); voids and microcracks are filled with chlorite (*Chl*) and Cr-bearing magnetite (*Mag*); deposit Norskoye II, sample 7802-3.

и в глиноземистых. Обычно группы таких включений размером до 0.1 мм локализируются внутри отдельных зерен хромшпинелида (см. рис. 3а), однако часто густые скопления атоллоидных включений более мелких размеров (до 20 мкм) траассируют краевые зоны роста кристаллов хромшпинелида. Пустоты в атоллоидных включениях выполнены гранатом, амфиболом, флогопитом, хлоритом (см. рис. 3б, в). В них также обнаружен хизлевудит, а в одном случае – самородное золото. Иногда они заполнены силикатами никеля или частично остаются полыми. “Пористый” хромшпинелид замещает зерна первичного хромшпинелида в краевых частях зерен или вдоль сети секущих микротрещин (см. рис. 3а, г). Местами он накладывается на участки с атоллоидными включениями.

Эволюция состава хромшпинелида в хромититах происходит в направлении увеличения содержания хрома и уменьшения – магния и алюминия (Zaccarini et al., 2016; Пушкарев и др., 2019). Хромшпинелид, присутствующий в атоллоидных включениях в ассоциации с водными силикатами, содержит на 3–5 мас. % больше Cr_2O_3 по сравнению с первичным. “Пористый” хромшпинелид характеризуется еще более значительным обогащением хромом (до 12 мас. % Cr_2O_3) по отношению к первичному, приближаясь к составу хромита $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_4$, что подтверждает ранее проведенное исследование (Пушкарев и др., 2019). Эволюция хромшпинелей завершается образованием хромсодержащего магнетита (4–8 мас. % Cr_2O_3 , до 2.5 мас. % MgO , до 1.1 мас. % NiO , до 0.6 мас. % MnO), кристаллы которого образуются в микротрещинах, заполненных хлоритом (см. рис. 3д, е).

Клинопироксен и амфибол вторичной ассоциации присутствуют в первичном хромшпинелиде в составе комплексных включений, в том числе атоллоидных (см. рис. 3а, б). Химический состав хромсодержащих клинопироскена и амфибола, а также их кристаллохимические формулы приведены в табл. 5.

Гранат присутствует в виде одиночных включений в хромшпинелиде (см. рис. 3в), замещает хромшпинелид в краевых частях зерен (см. рис. 3г), выполняет стенки атоллоидных включений и микротрещин, а также образует вместе с хлоритом агрегат, замещающий клинопироскен

(см. рис. 3г). Химический состав граната отвечает Ti-содержащему (до 3.57 мас. % TiO_2) гроссуляру-уваровиту (табл. 6).

Хлорит выполняет основную массу межзернового пространства, а также заполняет пустоты в атоллоидных включениях (см. рис. 2а). В межзерновом пространстве агрегаты хлорита имеют фестончатое строение. Химический состав отвечает Cr-содержащему (до 5 мас. % Cr_2O_3) низкожелезистому клинохлору (табл. 7). Пониженные суммы компонентов в приведенных анализах хлорита, даже с учетом гидроксильной воды, указывают на наличие в них избыточной связанной воды в смектитовых слоях. Различия в составе хлорита из межзернового пространства и в комплексных включениях в хромшпинелиде отсутствуют.

Серпентин, часто вместе с хлоритом, выполняет межзерновое пространство в агрегатах хромшпинелида, заполняет микротрещины в зернах хромшпинелида, а также замещает в них включения первичного оливина. В составе серпентина присутствуют примеси железа (до 2.5 мас. % FeO) и хрома (до 0.8 мас. % Cr_2O_3).

В подчиненном количестве во вторичной ассоциации минералов присутствуют сульфиды никеля (миллерит, хизлевудит, полидимит), а также мелкие зерна самородных металлов – золота (рис. 4а), меди (рис. 4б, в), никеля, аваруита Ni_{2-3}Fe (рис. 4г) и никелево-медного сплава Cu_3Ni (см. рис. 3б).

Зерна хизлевудита размером менее 20 мкм заключены в уваровите, хлорите или вместе с этими минералами образуют полиминеральные включения в хромшпинелиде, в том числе атоллоидные. Миллерит – преобладающий сульфидный минерал хромититов, образующий вкрапленность размером до 0.2 мм в хлорите, цементирующем агрегаты зерен хромшпинелида. Он также замещает хизлевудит в краевых частях зерен этого минерала. Полидимит образует срастания с миллеритом, располагаясь в краевых частях последнего, в массе интерстициального хлорита. Химический состав сульфидов никеля приведен в табл. 8.

Самородные металлы в составе полиминеральных включений в хромшпинелиде, сложенных Cr-хлоритом, амфиболом, гранатом, хизлевудитом, относятся нами к ранней вторичной ас-

Таблица 5. Химический состав клинопироксена и амфибола из вторичной ассоциации, мас. %

Table 5. Chemical composition of clinopyroxene and amphibole from secondary assemblage, wt %

№ п.п.	№ обр/зер.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	A-47/22	53.7	0.10	0.75	1.16	1.12	0.0	16.83	26.03	Н. о.	Н. о.	99.69
2	7794-3/42	54.32	0.08	1.70	2.49	1.17	0.09	16.40	23.50	Н. о.	Н. о.	99.75
3	A-46/48	45.12	1.38	11.63	2.80	2.70	0.07	18.02	12.44	2.36	0.16	96.68
4	A-46/7	44.60	0.94	11.67	2.57	2.71	0.21	18.45	12.53	2.56	0.02	96.26
<i>Кристаллохимическая формула</i>												
1	{Ca _{1.019} } _{1.0} [Fe ²⁺ _{0.029} Mg _{0.917} Cr _{0.034} Ti _{0.003}] _{1.0} (Fe ³⁺ _{0.005} Al ^{IV} _{0.032} Si _{1.962}) _{2.0} O ₆											
2	{Ca _{0.925} Fe ²⁺ _{0.003} Mg _{0.073} } _{1.0} [Mg _{0.825} Cr _{0.072} Ti _{0.002} Fe ³⁺ _{0.032} Al ^{VI} _{0.068}] _{1.0} (Al ^{IV} _{0.005} Si _{1.995}) _{2.0} O ₆											
3	{Na _{0.600} K _{0.030} } _{0.6} [Ca _{1.936} Na _{0.064}] _{2.0} (Ti _{0.151} Al ^{VI} _{0.543} Mn ²⁺ _{0.009} Fe ²⁺ _{0.328} Mg _{3.901}) _{4.9} (Si _{6.552} Al ^{IV} _{1.448}) _{8.0} O ₂₂ (OH _{2.000} O _{0.395}) _{2.0}											
4	{Na _{0.675} K _{0.004} } _{0.7} [Ca _{1.953} Na _{0.047}] _{2.0} (Ti _{0.103} Al ^{VI} _{0.489} Mn ²⁺ _{0.026} Fe ²⁺ _{0.330} Mg _{4.001}) _{4.9} (Si _{6.488} Al ^{IV} _{1.512}) _{8.0} O ₂₂ (OH _{2.000} O _{0.300}) _{2.0}											

Примечание. Ан. 1, 2 – клинопироксен из полиминеральных включений в высокохромистом хромшпинелиде; рудопроявления Курмановское (1) и Яковлевское (2); ан. 3, 4 – амфибол из полиминеральных включений в зернах глиноземистого хромшпинелида; месторождение Поденное III, обр. А-46. Расчет кристаллохимических формул клинопироксена проведен на 4 катиона и 12 анионов, амфибола – по методу Шумахера на 24 атома кислорода.

Note. Analyses 1, 2 – clinopyroxene from polyphase inclusions in high-Cr chrome-spinel; Kurmanovskoye (1) and Yakovlevskoye (2) ore occurrences; analyses 3, 4 – amphibole from polyphase inclusions in grains of Al-rich chrome-spinel; deposit Podenny III, sample A-46. Chemical formulas of clinopyroxene were calculated for 4 cations and 12 anions, whereas chemical formulas of amphibole were calculated using the Schumacher method for 24 oxygen atoms.

социации и представлены Ni-, Cr-содержащей медью (см. рис. 4б), никелистой медью (см. рис. 3б), Cu-, Fe-, Cr-содержащим никелем и аварунитом (см. рис. 4г) (табл. 9, ан. 1–5). К поздней вторичной ассоциации можно отнести самородную медь и аварунит, находящиеся в сростании с серпентином в высокохромистом хромшпинелиде в месторождении Норское II (см. рис. 4д, е). Самородная медь в сростании с серпентином имеет более чистый состав и содержит примеси Ni лишь в десятых долях процента (см. табл. 9, ан. 9, 10), а аварунит характеризуется наиболее высоким содержанием железа (см. табл. 9, ан. 6–10).

Минералы платиновой группы вторичной ассоциации обнаружены в глиноземистых рудах и представлены мелкими частицами (1–5 мкм) антимонидов, арсенидов, сульфидов и сульфидов. Среди них преобладают зерна, относящиеся к новообразованным, синхронным со вторичными сульфидами и силикатами. Кроме того, также обнаружены зерна первичных МПГ, замещенных вторичными МПГ.

Среди новообразованных частиц МПГ вторичной ассоциации в месторождении Поденное III в зерне миллерита из хлоритового цемента агрегатов хромшпинелида обнаружен кристалл минерала, отвечающего по соотношениям основных компонентов стибипалладиниту Pd₅Sb₂ (рис. 5а). В составе этого минерала зафиксированы примеси Ni, Hg, Cu (табл. 10, ан. 1). В этом же месторождении в полиминеральных включениях (амфибол, хлорит, уваровит,

хизлевудит, миллерит) в глиноземистом хромшпинелиде встречаются зерна сульфидов, отвечающего формуле (Ni, Ru, Ir, Pt)₂(S, As)₃ в миллерите, замещающем хизлевудит (см. рис. 4в) (табл. 10, ан. 2), а также геверсита PtSb₂ (табл. 10, ан. 3) и названного МПГ системы Cu–Pt–As с соотношениями Pt(Cu, Fe)₂As (рис. 5б) (табл. 10, ан. 4). В месторождении Верхшина р. Алапаиха обнаружен кристалл лаурита размером 2–3 мкм во включении амфибола в хромшпинелиде (рис. 5в) (табл. 10, ан. 5).

Измененные зерна МПГ первичной ассоциации зафиксированы в рудопроявлениях Шаровское, Малокаменское и Норское I, локализуясь, как правило, в участках хромшпинелида пористого строения. Эти зерна представлены пористыми Os–Ir–Ru-сплавами или тонкозернистой смесью самородной и сульфидной фаз (см. рис. 5г–е). Химический состав отдельных фаз в самородно-сульфидной смеси невозможно определить из-за их очень мелких размеров. Валовый химический состав смесей указывает на наличие в них не только Os, Ir и Ru, но и других элементов – Ni, Fe, As, S. При этом содержания серы в смесях обнаруживают прямую корреляцию с содержаниями Ni и Fe и обратную – с Os, Ir и Ru (рис. 6). В некоторых зернах самородно-сульфидная смесь окаймляется Ru- и Co-содержащим пентландитом монолитного строения (см. табл. 10, ан. 6–8; рис. 5д, е). Возможно, самородно-сульфидная смесь образуется путем частичного замещения первичного (Os, Ir, Ru)-сплава пентландитом.

Таблица 6. Химический состав граната вторичной ассоциации месторождения Поденное III, мас. %**Table 6.** Chemical composition of garnet from secondary assemblage from the Podenny III deposit, wt %

Элемент	A-46/6	A-46/12	A-46/15	A-46/35	A-46/49	A-46-1/9
SiO ₂	35.58	34.19	34.86	29.15	31.97	34.93
TiO ₂	3.57	0.87	1.72	0.28	1.29	1.48
Al ₂ O ₃	13.57	6.83	6.37	11.04	6.89	13.81
Cr ₂ O ₃	7.47	19.72	19.26	23.10	23.10	10.81
FeO*	0.90	1.41	1.30	3.23	2.96	1.65
MnO	0.00	0.00	0.00	0.58	0.38	0.01
MgO	0.43	0.40	0.81	1.16	0.67	0.37
CaO	35.21	33.96	32.92	27.73	29.90	34.67
Na ₂ O	0.00	0.08	0.00	0.00	0.25	0.00
K ₂ O	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00
Сумма	96.73	97.52	97.24	96.27	97.45	97.73
<i>Формульный коэффициент</i>						
Si	2.87	2.82	2.89	2.45	2.67	2.80
Ti	0.22	0.05	0.11	0.02	0.08	0.09
Al	1.29	0.66	0.62	1.09	0.68	1.30
Cr	0.48	1.29	1.26	1.53	1.53	0.68
Fe'''	0.07	0.31	0.12	0.44	0.33	0.24
Fe''	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00
Mg	0.05	0.05	0.10	0.15	0.08	0.04
Ca	3.04	3.00	2.92	2.49	2.68	2.97
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00
K	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Минал, мольная доля</i>						
X(adr)	0.04	0.14	0.06	0.13	0.12	0.11
X(grs)	0.69	0.29	0.30	0.33	0.26	0.58
X(uvarovite)	0.26	0.56	0.61	0.47	0.58	0.30
X(alm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
X(sps)	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
X(prp)	0.02	0.02	0.03	0.05	0.03	0.01

*FeO рассчитано по измеренному Fe.

*FeO calculated from measured Fe.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных нами исследований, а также с учетом данных, приведенных в других работах (Чашухин, Вотяков, 2012; Zaccarini et al., 2016; Пушкарев и др., 2019), составлена схема последовательности минералообразования в хромититах Алапаевского массива. В табл. 11 показаны первичные и вторичные ассоциации основных и акцессорных минералов (оксидные, силикатные, сульфидные и др.) в высокохромистых и глиноземистых рудах.

Особенности первичных и вторичных минеральных ассоциаций в высокохромистых и глиноземистых рудах

Первичные ассоциации высокохромистых и глиноземистых руд представлены одними и теми же основными минералами – хромшпинелидом, клинопироксеном и оливином с характерными различающимися составами этих минералов в каждом типе руд. Различие в наборе сульфидных и самородных минералов первичной ассоциации в

Таблица 7. Химический состав хлорита месторождения Поденное III и расчет температур его образования

Table 7. Chemical composition of chlorite from the Podenny III deposit and calculation of its formation temperatures

Элемент	A-46/5	A-46/8	A-46/25	A-46/36	A-46/57	A-46/67	A-46-1/11	A-46-1/21
SiO ₂	30.22	29.60	29.02	29.77	29.32	27.45	28.51	29.28
TiO ₂	1.17	0.15	0.00	0.22	0.00	0.00	0.18	0.21
Al ₂ O ₃	16.62	16.59	19.83	17.55	18.94	20.47	17.43	16.55
Cr ₂ O ₃	2.62	2.13	2.14	2.35	0.19	0.76	3.85	2.89
FeO	1.35	1.09	1.14	1.28	1.12	0.96	1.12	1.27
MnO	0.36	0.03	0.23	0.00	0.06	0.00	0.02	0.08
MgO	29.06	30.86	29.96	30.29	29.72	27.51	29.1	30.39
CaO	1.66	0.15	0.18	0.31	0.14	0.82	0.00	0.00
Na ₂ O	0.06	0.48	0.13	0.09	0.14	0.06	0.12	0.25
K ₂ O	0.06	0.01	0.10	0.01	0.03	0.11	0.12	0.04
Сумма	83.18	81.09	82.73	81.87	79.66	78.14	80.45	80.96
X(Mg)	0.97	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
X(Fe)	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Al(IV)	1.92	2.02	2.22	2.00	1.99	2.23	2.12	2.03
Al(VI)	2.02	1.93	2.43	2.17	2.59	2.85	2.12	1.94
T, °C*	250	262	283	259	258	284	272	263

*Температура образования хлорита рассчитана по хлоритовому геотермометру, основанному на количестве тетраэдрического алюминия (Al^{IV}) и мольной доле железа X(Fe) по формуле $T, ^\circ\text{C} = 17.5 + 106.2 \times (\text{Al}^{\text{IV}} - 0.88 \times [\text{X}(\text{Fe}) - 0.34])$ (Zang, Fyfe, 1995).

*Temperature for formation of chlorite calculated using chlorite geothermometer based on the amount of tetrahedral aluminum (Al^{IV}) and the molar fraction of iron X(Fe) according to the formula $T, ^\circ\text{C} = 17.5 + 106.2 \times (\text{Al}^{\text{IV}} - 0.88 \times [\text{X}(\text{Fe}) - 0.34])$ (Zang, Fyfe, 1995).

высокохромистых и глиноземистых хромититах, находящихся в хромшпинелиде в виде кристаллических включений, значительно более существенны. Если в высокохромистых рудах в этой позиции был обнаружен только сульфид меди (борнит), то в глиноземистых рудах в тесном сростании друг с другом присутствуют сульфиды Cu, Ni и Fe (борнит, халькопирит, пентландит, Cu-пентландит, пирротин).

Зерна неизмененных первичных низкорутенистых Os–Ir-сплавов и сульфидов изоморфного ряда лаурит (RuS₂) – эрликманит (OsS₂) обнаружены нами только в высокохромистых рудах. Ранее также в составе первичной ассоциации в высокохромистых хромититах были охарактеризованы As-содержащий лаурит (1.0–1.3 мас. % As), иногда в сростаниях с купроиридситом CuIr₂S₄ (Zaccarini et al., 2016). При этом отмечено, что As-содержащий лаурит содержит менее 1.8 мас. % Ir, что отличает его от более высокоиридных лауритов из других офиолитовых массивов Урала. В настоящем исследовании среди первичных Os–Ir–Ru-сульфидов выявлены первичные лаурит и эрликманит со значительно более высокими содержаниями иридия (6.8–12.2 мас. % Ir). Парагенезисы первичных Os–Ir–Ru-сульфидов и сплавов типичны для офиолитовых хромититов многих массивов Урала –

Кемпирсайского (Melcher et al., 1997), Войкаро-Сынынского (Аникина и др., 1993), Рай-Из (Аникина и др., 1993; Garuti et al., 1999; Гурская, Смелова, 2003), Ключевского (Zaccarini et al., 2008) и др.

Вторичные минеральные ассоциации развиты как в высокохромистых рудах, так и в глиноземистых, не обнаруживая существенных различий в наборах слагающих их минералов. В то же время в выделенных нами ранней и поздней вторичных ассоциациях, маркирующих атоллывидным и пористым хромшпинелидом соответственно, наборы силикатных, сульфидных и самородных минералов существенно различаются, отражая изменчивость физико-химических условий их образования.

Минералы платиновой группы вторичных ассоциаций обнаружены нами только в глиноземистых рудах, где они представлены мелкими зернами лаурита, арсенидов и стибнидов Pt и Pd, образованных совместно с гранатом, амфиболом, хлоритом и сульфидами никеля. Лаурит ранней вторичной ассоциации, как и в первичной, обогащен иридием (6.8 мас. % Ir) (см. табл. 10, ан. 5). Зерна первичных Os–Ir–Ru-сплавов в глиноземистых рудах, по-видимому, также присутствовали, однако были псевдоморфно замещены тонкозернистой самородно-сульфидной или самородно-арсенидно-

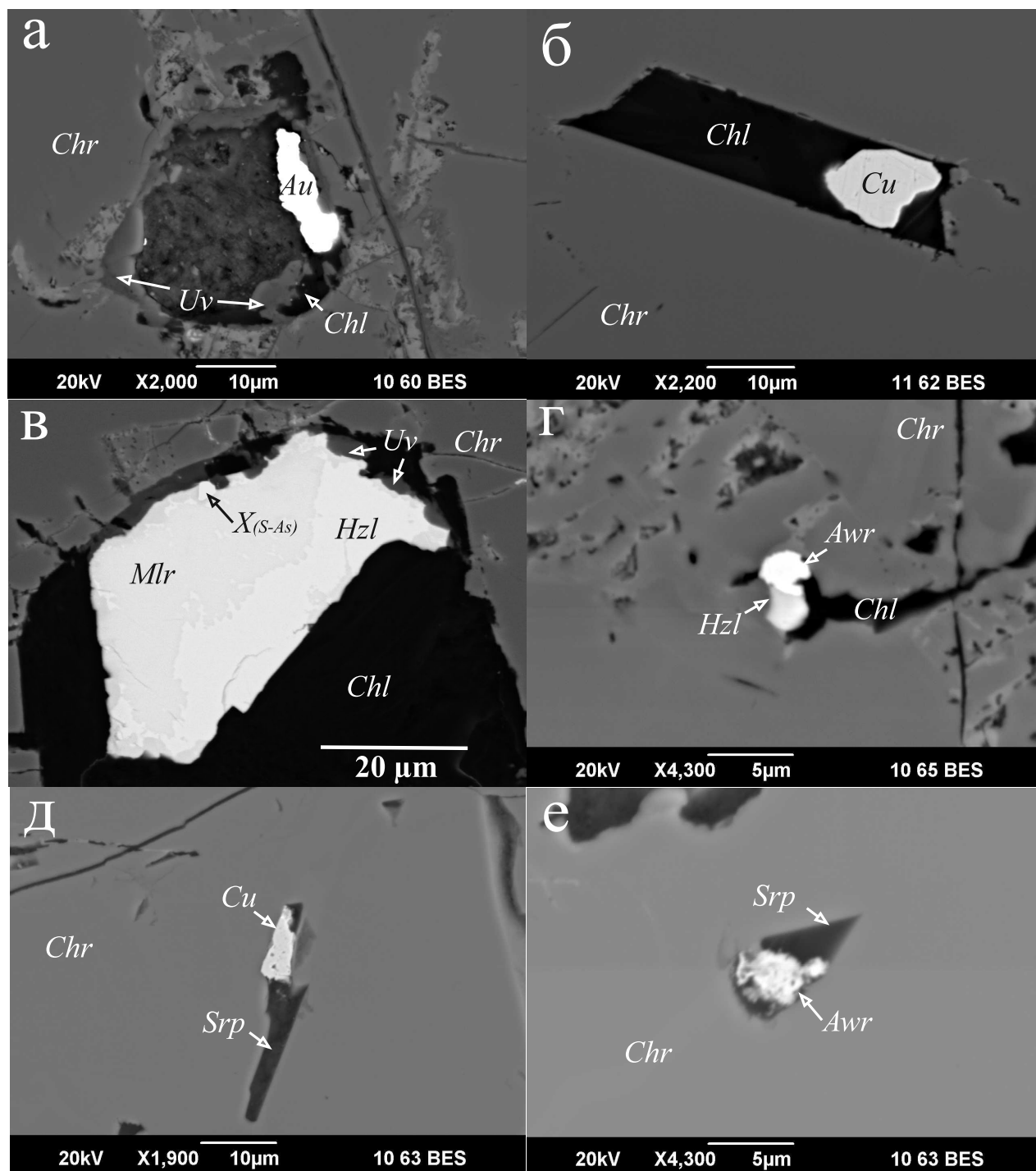


Рис. 4. Минералы самородных металлов из вторичной минеральной ассоциации.

а – частица самородного золота (*Au*) в составе полиминерального атоллавидного включения в глиноземистом хромшпинелиде (*Chr*), сложенного в краевой части хлоритом (*Chl*) и уваровитом (*Uv*), а в центральной – смесью силикатов никеля; месторождение Поденное III, обр. А-46; б – частица самородной меди (*Cu*), заключенная в хлорите (*Chl*) внутри хромшпинелида (*Chr*); рудопоявление Яковлевское, обр. 7794-3; в – полиминеральное включение, сложенное хлоритом (*Chl*) и хизлевудитом (*Hzi*), по которому развивается миллерит (*Mlr*) в хромшпинелиде (*Chr*); в краевой части зерна сульфидов присутствует уваровит (*Uv*) и кристаллик сульфоарсенида $X_{(S-As)}$, отвечающего формуле $(Ni, Ru, Ir, Pt)_2(S, As)_3$; месторождение Поденное III, обр. А-46; г – росток хизлевудита (*Hzi*) и аварита (*Awr*) в хромшпинелиде; рудопоявление Яковлевское, обр. 7794-3; д – самородная медь (*Cu*) в сростании с серпентином (*Srp*) в высокохромистом хромшпинелиде (*Chr*); месторождение Норское II, обр. 8802-3; е – включение аварита (*Awr*) в сростании с серпентином (*Srp*) в высокохромистом хромшпинелиде (*Chr*); месторождении Норское II, обр. 8802-2.

Fig. 4. Minerals of native metals from secondary assemblage.

a – particle of native gold (Au) within polyphase atoll-like inclusion, composed of chlorite (*Chl*) and uvarovite (*Uv*) in the marginal part, and a mixture of Ni-bearing silicates in the central part, enclosed in Al-rich chrome-spinel (*Chr*); deposit Podenny III, sample A-46; б – particle of native copper (*Cu*) enclosed in chlorite (*Chl*) within chrome spinel (*Chr*); ore occurrence Yakovlevskoe, sample 7794-3; в – polyphase inclusion composed of chlorite (*Chl*) and heazlewoodite (*Hwl*), which develops after millerite (*Mlr*), in chrome spinel (*Chr*); the marginal part of the sulfide grain contains uvarovite (*Uv*) and a crystal of unnamed PGE sulfoarsenide $X_{(S-As)}$ corresponding to the formula $(Ni, Ru, Ir, Pt)_2(S, As)_3$; deposit Podenny III, sample A-46; г – polyphase intergrowth of heazlewoodite (*Hwl*) and awaruite (*Awr*) in chrome-spinel; ore occurrence Yakovlevskoe, sample 7794-3; д – native copper (*Cu*) intergrown with serpentine (*Srp*) in high-Cr chromespinelide (*Chr*); deposit Norskoe II, sample 8802-3; е – inclusion of awaruite (*Awr*) intergrown with serpentine (*Srp*) in high-Cr chromespinelide (*Chr*); deposit Norskoe II, sample 8802-2.

сульфидной смесью минералов, в том числе Ru-содержащим пентландитом (см. рис. 5г–е).

Вторичные (эпигенетические) изменения первичных МППГ в хромититах обычно связываются с родингитизирующими, серпентинизирующими растворами (Prichard, Tarkian, 1988; Garuti, Zaccarini, 1997; Garuti et al., 1997; Малич и др., 2016; и др.) или восстановленными флюидами мантий-

ного происхождения (Юричев и др., 2020). В нашем исследовании установлено замещение зерен Os–Ir–Ru-сплавов тонкозернистой пористой смесью самородных, сульфидных (иногда с мышьяком) минеральных фаз в ранней вторичной ассоциации, в составе которой присутствуют типичные для родингитов минералы (гранат, пироксен, амфибол, хлорит). В этом процессе, таким образом,

Таблица 8. Химический состав сульфидов вторичных ассоциаций, мас. %

Table 8. Chemical composition of sulfides from secondary assemblage, wt %

№ п.п.	№ обр/зер.	Ni	Fe	Co	Cu	S	Сумма	Минерал
1	A-46/18	74.46	0.05	0.07	Н. о.	26.06	100.64	Хизлевудит
2	A-46/19	73.27	0.18	н.о.	0.04	25.21	98.70	То же
3	A-46/60	70.86	0.37	0.21	0.14	26.58	98.16	–“–
4	A-46-1/25	72.78	0.4	0.36	Н. о.	25.71	99.25	–“–
5	A-46/21	65.96	0.11	Н. о.	0.19	34.05	100.31	Миллерит
6	A-46-1/32	64.56	0.31	Н. о.	0.12	34.77	99.76	То же
7	A-46/61	63.73	0.41	Н. о.	0.02	33.16	97.32	–“–
8	A-46/62	64.42	0.67	0.04	Н. о.	33.12	98.25	–“–
9	A-71-1/3	58.97	0.44	Н. о.	Н. о.	40.20	99.61	Полидимит
10	A-71-1/12	57.46	0.60	Н. о.	Н. о.	41.30	99.36	То же
Кристаллохимическая формула								
1	$(Ni_{3.045}Fe_{0.002}Co_{0.003})_{3.05}S_{1.95}$							
2	$(Ni_{3.062}Fe_{0.008}Cu_{0.002})_{3.72}S_{1.928}$							
3	$(Ni_{2.947}Fe_{0.016}Co_{0.009}Cu_{0.005})_{2.977}S_{2.023}$							
4	$(Ni_{3.017}Fe_{0.017}Co_{0.0015})_{3.049}S_{1.951}$							
5	$(Ni_{1.026}Fe_{0.002}Cu_{0.003})_{3.031}S_{0.969}$							
6	$(Ni_{1.004}Fe_{0.005}Cu_{0.002})_{1.011}S_{0.989}$							
7	$(Ni_{1.021}Fe_{0.007}Cu_{0.002})_{1.028}S_{0.972}$							
8	$(Ni_{1.024}Fe_{0.011}Co_{0.001})_{1.036}S_{0.964}$							
9	$(Ni_{3.104}Fe_{0.024})_{3.128}S_{3.872}$							
10	$(Ni_{3.009}Fe_{0.033})_{3.042}S_{3.958}$							

Примечание. Месторождения: Поденное III (ан. 1–8), Вершина р. Алапайха (ан. 9, 10).

Note. Mineral deposits: Podenny III (an. 1–8), Vershina of the River Alapaiha (an. 9, 10).

Таблица 9. Химический состав самородных металлов из вторичных ассоциаций, мас. %**Table 9.** Chemical composition of native metals from secondary early assemblage, wt %

№ п.п.	№ обр/зер.	Cu	Fe	Ni	Cr	Минерал	Кристаллохимическая формула
<i>Ранняя вторичная ассоциация</i>							
1	7794-3/9	89.52	0.60	7.41	2.47	(Ni, Cr) медь	$\text{Cu}_{0.88}\text{Ni}_{0.08}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}$
2	7794-3/47	89.93	0.77	6.82	2.49	То же	$\text{Cu}_{0.89}\text{Ni}_{0.07}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}$
3	A-47/18	75.61	1.07	20.16	3.16	Никелистая медь	$\text{Cu}_{0.74}\text{Ni}_{0.21}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}$
4	A-47/24	6.30	2.52	88.97	2.19	(Cu, Fe, Cr) никель	$\text{Ni}_{0.89}\text{Cu}_{0.06}\text{Cr}_{0.02}\text{Fe}_{0.03}$
5	7794-3/49	Н. о.	21.45	78.55	Н. о.	Аваруит	$\text{Ni}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}$
<i>Поздняя вторичная ассоциация</i>							
6	1802-2/5	Н. о.	30.34	69.66	Н. о.	Аваруит	$\text{Ni}_{0.69}\text{Fe}_{0.31}$
7	1802-2/6	Н. о.	24.88	75.12		То же	$\text{Ni}_{0.74}\text{Fe}_{0.26}$
8	A-60/39	Н. о.	23.41	73.74	2.85	—“—	$\text{Ni}_{0.73}\text{Fe}_{0.24}\text{Cr}_{0.03}$
9	1802-3/31	98.53	1.14	0.33	Н. о.	Самородная медь	$\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}$
10	1802-3/32	98.50	1.20	0.30	Н. о.	То же	$\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}$

Примечание. Анализы нормированы к 100%. Ан. 6, 7, 9, 10 – месторождение Норское II; ан. 1, 2, 5 – рудопроявление Яковлевское; ан. 3, 4 – Курмановское; ан. 8 – Круглышка.

Note. Analyses were normalized to 100%. An. 1, 2, 5 – Yakovlevskoe deposit; an. 3, 4 – ore occurrence Kurmanovskoe; an. 6, 7, 9, 10 – Norsкое II; an. 8 – Kruglyshka.

имеет место сульфуризация первичных Os–Ir–Ru-сплавов, в то время как лаурит в ранней вторичной ассоциации является новообразованным сульфидом.

Сульфуризация зерен первичных Os–Ir–Ru-сплавов с образованием на их поверхности тонкозернистой смеси сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов часто описывается при изучении зерен МПГ из россыпей офиолитовых гипербазитов (Мурзин и др., 1999; Airiyants et al., 2022; и др.). В частности, в россыпях Верх-Нейвинского массива на Среднем Урале нами установлено образование коррозионных оболочек, сложенных тонкозернистыми смесями Os–Ir–Ru самородных, сульфидных, арсенидных, антимонидных минералов (лаурита, ирарсита, толовкита и др.) на зернах первичных Os–Ir–Ru-сплавов. Формирование оболочек завершалось формированием на коррозионной поверхности укрупненных кристаллов этих же минералов (Мурзин и др., 1999; Мурзин и др., 2020).

В мировой литературе присутствуют также многочисленные свидетельства метаморфического преобразования первичных Ru–Os(–Ir) сульфидов изоморфного ряда лаурит–эрликманит в результате их десульфуризации (Stockman, Hlava, 1984; Garuti, Zaccarini, 1997; Bai et al., 2000; и др.). В результате водного метаморфизма лаурит превращается в пористый агрегат с большим количеством мелких Ru–(Os–Ir) минеральных фаз (González-Jiménez et al., 2015). При этом новообразованные Os–Ir–Ru-сплавы могут обогащаться примесями Fe, Ni, Cu и Cr, сохраняя исходные соотношения

Ru, Os и Ir первичных лаурита и эрликманита (Bai et al., 2000).

Процессы десульфуризации Ru–Os(–Ir)-сульфидов широко проявлены в хромититах полосчатого дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса Нуралинского гарцбургит-лерцолитового массива на Южном Урале. Здесь в результате родингитизации индивиды лаурита замещаются Fe–Ru–Os-содержащим хизлевудитом или на месте лаурита образуется тонкодисперсный агрегат Ru, Os, Ir, Fe твердых растворов и серпентина (или хлорита) (Малич и др., 2016). Соотношения Os, Ir и Ru в валовом составе минеральных агрегатов, замещающих лаурит, соответствуют таковым в исходном лаурите.

Сульфиды никеля являются сквозными минералами в процессе образования и преобразования хромититов Алапаевского массива. Наиболее ранние из них синхронны с хромшпинелидом и представлены в глиноземистых рудах пентландитом и Си-пентландитом. Позднее образовался пентландит с примесями кобальта и рутения. Принадлежность Ru-пентландита к вторичным минералам показана также в хромититах Нуралинского массива (Малич и др., 2016). Содержание Ru в пентландите Нуралинского массива, составившее 12.0–12.5 мас. %, практически идентично таковому в Алапаевском массиве (11.9–12.6 мас. %, см. табл. 10, ан. 6–8) и соответствует одной формульной единице в его кристаллохимической формуле $\text{Ru}(\text{Ni}, \text{Fe})_8\text{S}_8$. Ru-содержащий пентландит, ассоциирующий с лауритом, самородным осмием и ирарси-

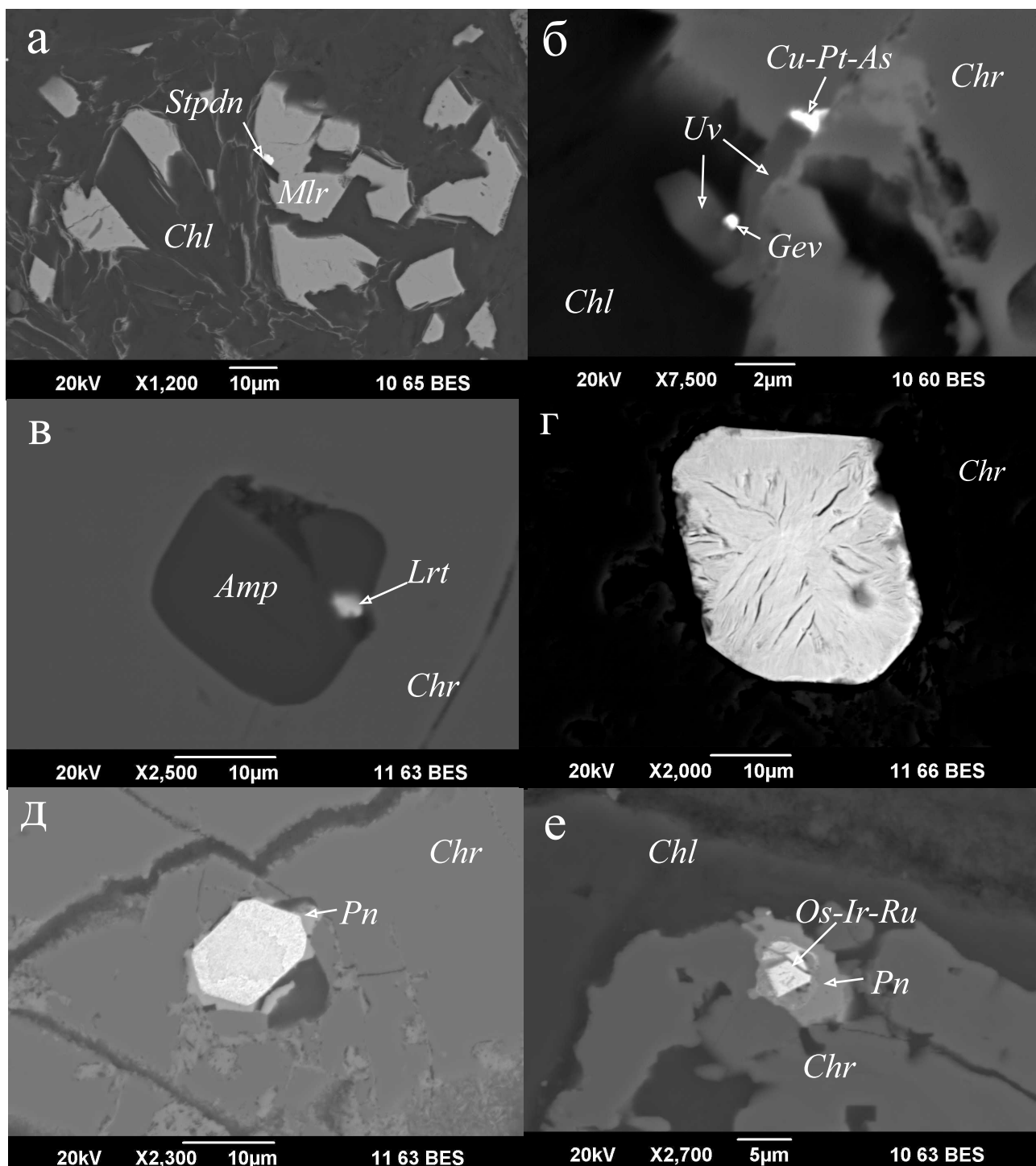


Рис. 5. Минералы платиновой группы вторичной ассоциации в глиноземистых хромититах Алапаевского массива.

а – включение стибипалладинита Pd_5Sb_2 (*Stpdn*) в миллерите (*Mlr*), заключенные в агрегате хлорита (*Chl*); месторождение Поденное III, обр. А-27; б – мельчайшие частицы геверсита PtSb_2 (*Gev*) и неназванного МПГ системы *Cu-Pt-As* в прожилковидном выделении уваровита (*Uv*), в контакте хромшпинелида (*Chr*) и Cr-содержащего хлорита (*Chl*); месторождение Поденное III, обр. А-46; в – зерно Os-содержащего лаурита ($(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$ (*Lrt*)) в кристаллическом включении амфибола (Cr-содержащего амфибола) (*Amp*) в глиноземистом хромшпинелиде (*Chr*); месторождение Вершина р. Алапаиха, обр. А-73-2; г – кристалл измененного МПГ первичной ассоциации в хромшпинелиде, замещенный пористо-трещиноватой тонкозернистой смесью самородно-арсенидно-сульфидных фаз; рудопроявление Шаровское, обр. Sh-1; д – зональный протокристалл Ru-Os-Ir -сплава пористого строения в хромшпинелиде (*Chr*); протокристалл окаймляется Ru-, Co-содержащим пентландитом монокристаллического строения (*Pn*); рудопроявление Норское I, обр. 7804; е – протокристалл Ru-Os-Ir -сплава, замещающегося Ru-содержащим пентландитом (*Pn*) в хромшпинелиде; рудопроявление Норское I, обр. 7804.

Fig. 5. Platinum-group minerals from secondary assemblage in Al-rich chromitites of the Alapaevsk massif.

a – inclusion of stibiopalladinite Pd_3Sb_2 (*Stpdn*) in millerite (*Mr*) included in a chlorite aggregate (*Chl*); deposit Podenny III, sample A-27; б – small grains of geversite $PtSb_2$ (*Gev*) and unnamed PGM of the *Cu-Pt-As*-system in the vein-like segregation of uvarovite (*Uv*), in contact with chrome-spinel (*Chr*) and Cr-bearing chlorite (*Chl*); deposit Podenny III, sample A-46; в – grain of Os-bearing laurite (Ru, Os) S_2 (*Lrt*) enclosed in amphibole inclusion (Cr-bearing edenite) (*Amp*) in Al-rich chrome-spinel (*Chr*); deposit of the Vershina of the River Alapaikha, sample A-73-2; г – crystal of altered PGM from primary assemblage replaced by a porous-fractured fine-grained mixture of native-arsenide-sulfide phases included in chrome-spinel; ore occurrence Sharovskoe, sample Sh-1; д – zonal protocystal of Ru-Os-Ir-alloy of porous structure in chrome-spinel (*Chr*); the protocystal is bordered by Ru-, Co-bearing monolithic pentlandite (*Pn*); ore occurrence Norsкое I, sample 7804; е – protocystal of *Ru-Os-Ir*-alloy replaced by Ru-bearing pentlandite (*Pn*) in chrome spinel; ore occurrence Norsкое I, sample 7804.

Таблица 10. Химический состав минералов платиновой группы вторичных ассоциаций**Table 10.** Chemical composition of platinum-group minerals from secondary assemblage

Компонент	№ обр/зер.							
	A-27 /16	A-46-1 /16	A-46 /37	A-46 /33	A-73-2 /26	7804-1 /6	7804-1 /48	7804-1 /50
	№ п.п.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
мас. %								
Os	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	13.03	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Ir	Н. о.	17.5	Н. о.	Н. о.	6.80	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Ru	0.62	18.02	Н. о.	Н. о.	43.62	12.56	11.94	12.21
Pt	Н. о.	4.34	43.91	49.10	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Pd	61.51	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Fe	0.61	0.24	Н. о.	9.97	0.92	19.77	19.27	23.20
Co	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	3.08	3.81	3.53
Ni	4.42	21.15	Н. о.	0.52	Н. о.	33.81	33.54	31.06
Cu	1.29	Н. о.	Н. о.	19.44	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Hg	3.56	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
As	Н. о.	10.09	Н. о.	20.97	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Sb	27.99	Н. о.	56.09	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
S	Н. о.	28.07	Н. о.	Н. о.	35.63	30.8	31.44	30.0
Сумма	100	99.41	100	100	100	100	100	100
ат. %								
Os	–	–	–	–	4.12	–	–	–
Ir	–	5.43	–	–	2.13	–	–	–
Ru	0.65	10.73	–	–	25.95	6.03	5.68	5.86
Pt	–	1.33	32.82	24.56	–	–	–	–
Pd	61.60	–	–	–	–	–	–	–
Fe	1.17	0.26	–	17.42	0.99	17.13	16.59	20.16
Co	–	–	–	–	–	2.57	3.10	2.90
Ni	8.13	21.78	–	0.87	–	27.87	27.47	25.68
Cu	2.16	–	–	29.84	–	–	–	–
Hg	1.89	–	–	–	–	–	–	–
As	–	8.08	–	27.31	–	–	–	–
Sb	24.40	–	67.18	–	–	–	–	–
S	–	52.39	–	–	66.81	46.40	47.16	45.40

Примечание. 1 – стибипалладинит Pd_3Sb_2 ; 2 – неназванный МПГ (Ni, Ru, Ir, Pt) $_2$ (S, As) $_3$; 3 – геверсит $PtSb_2$; 4 – неназванный МПГ $Pt(Cu, Fe)_2As$; 5 – Os-содержащий лаурит RuS_2 ; 6–8 – (Ru, Co)-содержащий пентландит. Ан. 1, 3–8 приведены к 100%. Месторождения: Поденное III (ан. 1–4), Вершина р. Алапахка (ан. 5) и рудопоявление Норское I (ан. 6–8).

Note. 1 – stibiopalladinite Pd_3Sb_2 ; 2 – unnamed PGM (Ni, Ru, Ir, Pt) $_2$ (S, As) $_3$; 3 – geversite $PtSb_2$; 4 – unnamed PGM $Pt(Cu, Fe)_2As$; 5 – Os-bearing laurite RuS_2 ; 6–8 – (Ru,Co)-bearing pentlandite. An. 1, 3–8 are given to 100%. Deposits: Podenny III (an. 1–4), Vershina of the River Alapaikha (an. 5) and Norsкое I ore occurrence (an. 6–8).

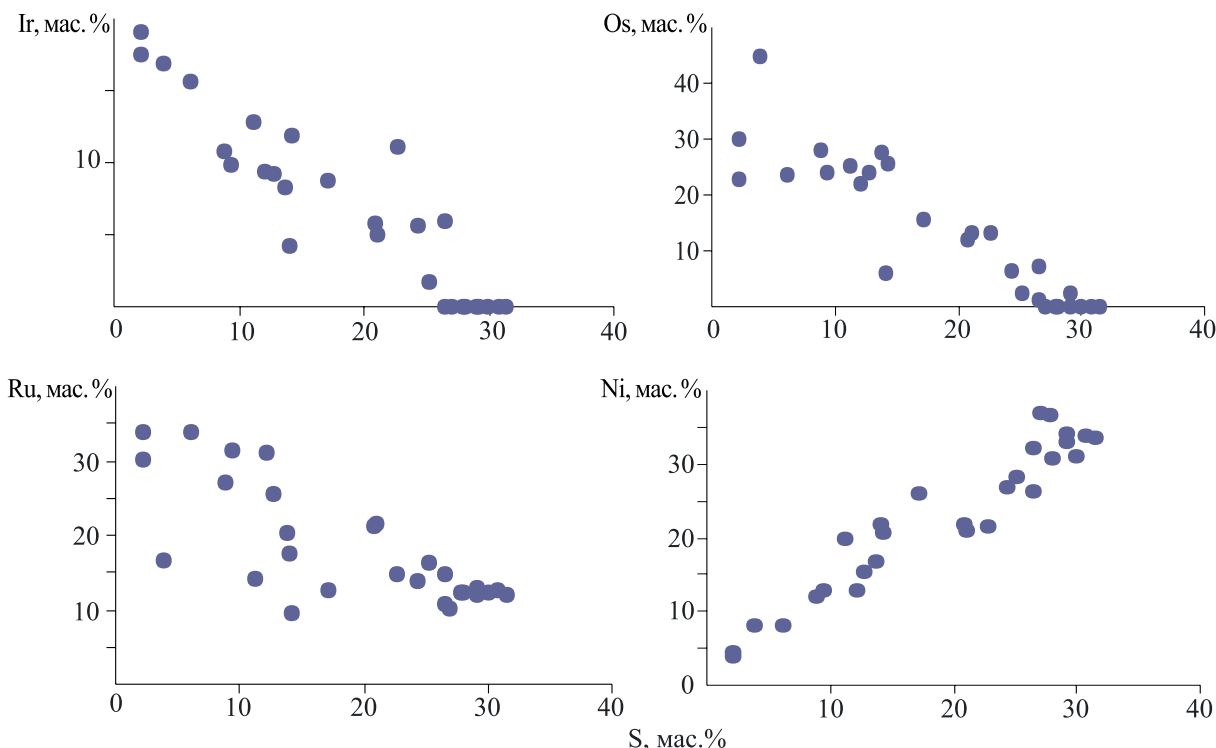


Рис. 6. Соотношения основных элементов в самородно-сульфидных агрегатах вторичной ассоциации МПГ.

Fig. 6. Binary diagrams of the main elements in native element-sulfide aggregates in the secondary assemblage.

том, также характерен для вторичной минеральной ассоциации из подиформных хромититов ряда офиолитовых массивов Европы – Добромирци (González-Jiménez et al., 2010), Шетланд (Badanina et al., 2016).

Концентрации и минералы золота в хромититах

Хромититы Алапаевского массива характеризуются относительно низкими содержаниями золота, составляющими 6–25 мг/т, что в 2–3 раза ниже содержаний всех элементов платиновой группы, кроме родия (Баданина и др., 2019). Тем не менее в глиноземистых рудах месторождения Поденное III нами обнаружены частицы самородного золота, относящиеся к первичной (см. рис. 2е) и ранней вторичной (см. рис. 4а) ассоциациям. Принадлежность самородного золота к различным парагенетическим ассоциациям согласуется с различным их составом, близким к $(\text{Au}, \text{Ag})_3\text{Cu}$ в первом случае и беспримесному Au во втором.

Находки зерен самородного золота в хромититах офиолитовых гипербазитовых комплексов мира относительно редки. При этом описываемое в литературе золото относится к беспримесному (Kojonen et al., 2003), Au–Ag-твердым растворам (Malitch et al., 2001; Yang et al., 2015), Au–Ag–Cu-

твердым растворам (Evans et al., 2012; Юричев и др., 2020), а также Au–Cu-интерметаллидам (Орсов и др., 2001; Kapsiotis et al., 2010; Шайбеков и др., 2015). В большинстве описанных находок в хромититах самородное золото ассоциирует с сульфидами меди и никеля и связывается с наложенными на хромититы гидротермально- метасоматическими процессами, прежде всего серпентинизации и хлоритизации. Синхронность самородного золота и хромшпинелида отмечалась в единичных случаях в хромититах Полярного Урала. При этом оно имеет беспримесный состав в массиве Рай-Из (Kojonen et al., 2003) или представлено сплавами Au–Cu–Ag, близкими к $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Cu}$ в Харчерузском массиве (Юричев и др., 2020). В Харчерузском массиве, как и в изученном нами Алапаевском массиве, медистое золото ассоциирует с высокохромистыми рудами (53–65 мас. % Cr_2O_3).

Физико-химические условия формирования и генезис хромититов и МПГ

Оценка условий формирования магматических хромититов, опирающаяся на состав сингенетических включений сульфидов, оливина, корунда и эсколаита в хромшпинелиде многих уральских месторождений (Рай-Из, Войкаро-Сынынского, Восточно-Тагильского, Нуралинского, Кемпир-

Таблица 11. Минеральные ассоциации и последовательность их образования в хромититах Алапаевского массива**Table 11.** Sequence of formation of mineral assemblages in chromitites of the Alapaevsk massif

Первичные ассоциации		Вторичные ассоциации	
Высокохромистые руды	Глиноземистые руды	Ранняя	Поздняя
<i>Оксиды</i>			
Хромшпинелид (50–60 мас. % Cr ₂ O ₃)	Хромшпинелид (40–50 мас. % Cr ₂ O ₃)	Атоллловидный хромшпинелид, перовскит**	“Пористый” хромшпинелид, Cr-содержащий магнетит
<i>Силикаты</i>			
Клинопироксен, оливин	Клинопироксен*, оливин (диопсид)*	Клинопироксен, Na-амфибол, Na-содержащий клинохлор, гроссуляр-уваровит, эпидот, флогопит**	Cr-содержащий клинохлор, серпентин
<i>Сульфиды</i>			
Борнит Cu ₃ FeS ₄ , лаурит RuS ₂ *, эрликманит OsS ₂ , купроиридсит CuIr ₂ S ₄ *	Борнит, пентландит (Fe, Ni) ₉ S ₈ , Cu-содержащий пентландит, халькопирит, пирротин	Хизлевудит Ni ₃ S ₂ , лаурит, Ru- и Co-содержащий пентландит	Миллерит NiS, полидимит Ni ₃ S ₄
<i>Арсениды, сульфоарсениды, стибниды</i>			
		Геверсит PtSb ₂ , неназванный МПГ системы Cu-Pt-As	Стибиопалладинит, фаза (Pd,Ni) ₂ Sb, ирарсит
<i>Фосфиды</i>			
		Фосфид никеля (Ni, Fe) ₃ P*	
<i>Самородные металлы</i>			
Самородный осмий (Os, Ir, Ru)	Медистое золото (Au, Ag) ₃ Cu	Аваруит*, Ni-содержащая медь, никелистая медь, Cu-содержащий никель, самородное золото	Аваруит, самородная медь

*(Zaccarini et al., 2016).

**(Пушкарев и др., 2019).

*(Zaccarini et al., 2016).

**(Pushkarev et al., 2019).

сайского), выполненные В.П. Молошагом с соавторами (1999), указала на температурный диапазон 900–1200°C и летучесть кислорода более 10⁻¹⁸–10⁻¹⁵ бар. Для хромититов Алапаевского массива температуры образования первичных ассоциаций минералов хромититов оценены по оливин-хромитовому (590–1160°C) равновесию, летучесть кислорода (с учетом мессбауровских данных по величине Fe³⁺/Fe в хромшпинели) от –0.1 до +2.2 ед. относительно буфера FMQ (Чашухин, Вотяков, 2012).

Температурные условия образования вторичных ассоциаций, содержащих гранат и хлорит, могут быть оценены по хлоритовому геотермометру. Температуры образования изученных нами хлоритов из хромититов Алапаевского массива (см. табл. 7) укладываются в диапазон 250–284°C. Эти оценки могут быть искажены присутствием в составе изученного нами хлорита смектитовых слоев, однако они хорошо согласуются с определениями 150–350°C по пяти различным хлоритовым гео-

термометрам для ассоциации клинохлора и уваровита из офиолитовых хромититов Доминиканы (Farré-de-Pablo et al., 2022). Расчеты температур образования хлорита из атоллловидных включений, выполненные нами по анализам, приведенным в работе (Пушкарев и др., 2019), указали на диапазон 186–303°C. Относительно пористого хромшпинелида имеются указания (Colás et al., 2017; Zaccarini et al., 2016), что он мог образоваться при взаимодействии ранних хромшпинелидов с обогащенными SiO₂ гидротермами при температуре 300°C и давлении около 2 кбар.

Установленные нами различия минералов первичных и вторичных ассоциаций в высокохромистых и глиноземистых рудах можно объяснить как различным генезисом материнских пород и хромититов, так и последующим их метаморфизмом. Генетические аспекты формирования пород и хромититов Алапаевского массива рассмотрены в работах (Чашухин, Вотяков, 2012; Zaccarini et al., 2016).

В статье (Чашухин, Вотяков, 2012) приводится обоснование различного происхождения хромититов Алапаевского массива с выделением среди них магматогенного и метасоматического типов. К магматогенным отнесены высокохромистые руды дунит-хромитовых серий в сильно дифференцированных гарцбургитах западной части массива. К метасоматическим отнесены глиноземистые (среднехромистые) руды, развитые в как восточной части массива, так и в западной. Их образование связывается с локально проявленными процессами дунитизации и хромитизации слабо дифференцированных гарцбургитов при смене геодинамической обстановки с островодужной на надсубдукционную. Глиноземистые хромититы по сравнению с высокохромистыми сформированы при более высокой летучести кислорода и максимально окислены (Чашухин, Вотяков, 2012). Согласно (Zaccarini et al., 2016), хромититы Алапаевского массива образовались в результате взаимодействия обогащенных водой расплавов с мантийным перидотитом, что является общей чертой при образовании офиолитовых хромититов.

Поздние ассоциации минералов в хромититах Алапаевского массива связываются с двухэтапным метаморфизмом в условиях зеленосланцевой фации и повышенного потенциала кислорода, синхронным со становлением расположенного к западу Мурзинского гнейсогранитного комплекса (Чашухин, Вотяков, 2012). Ультраосновные породы массива при метаморфизме превращены в серпентиниты, рудный хромшпинелид замещается на раннем этапе агрегатом зерен Cr-хлорита и Cr-магнетита. На позднем этапе хлорит замещается серпентином, а по хромшпинелиду развиваются прожилки магнетита (Чашухин, Вотяков, 2012). Напротив, в работе (Пушкарев и др., 2019) развитие позднего атоллвидного и пористого хромшпинелида рассматривается как следствие единой эволюции хромититовой рудообразующей системы по вектору снижающейся температуры и возрастания активности остаточного магматогенного флюида. При этом магматогенный флюид был сильно восстановленным, о чем свидетельствует понижение степени окисленности железа в сменяющихся типах хромшпинелида (Пушкарев и др., 2019). Зафиксированное нами присутствие в составе вторичных ассоциаций самородных минералов (аваруита, никелистой самородной меди и медистого никеля) указывает на восстановительные условия их образования. Широко проявленный в Алапаевском массиве метаморфизм, связанный с этапом становления Мурзинского гнейсогранитного комплекса, проявился в хромититах в незначительной степени и выразился в появлении в них прожилков серпентина с мелкими кристаллами хромсодержащего магнетита, а также карбонатных прожилков.

Россыпеобразующая значимость МПГ Алапаевского массива

На многих уральских массивах офиолитовых гипербазитов Тагило-Магнитогорской мегазоны (Восточно-Тагильский, Верх-Нейвинский, Таловский и др.) развиты значительные по масштабам золотоплатиноидные россыпи. Так, в многочисленных россыпях Верх-Нейвинского массива известны богатые россыпи с самыми различными соотношениями золота и преимущественно Os–Ir–Ru-минералов МПГ (Мурзин и др., 1999). Коренными источниками золота в этих россыпях являются антигоритовые серпентиниты, а минералов платиновой группы – высокохромистые руды.

На площади Алапаевского массива высокохромистые руды развиты ограниченно, что наряду с проявленными здесь процессами сульфуризации первичных зерен Os–Ir–Ru-сплавов, может объяснить слабое развитие россыпной МПГ минерализации, несмотря на высокую степень эрозии ультрамафитов. В литературе известно лишь одно упоминание о присутствии МПГ в золотоносных россыпях р. Нейва, пересекающей массив в южной его части. Здесь на отдельных участках содержания платины и осмистого иридия в золотом концентрате достигали 5–6% (Рождков, 1948).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании получены новые данные о минералах благородных металлов в составе первичных и вторичных ассоциаций хромититов Алапаевского массива. В первичных ассоциациях высокохромистых руд обнаружены низкорутенистые Os–Ir-сплавы и сульфиды (Ir-содержащие лаурит и эрликманит), а также медистое золото. Минералы благородных металлов вторичных ассоциаций, выявленные только в глиноземистых рудах, представлены лауритом, арсенидами и стибнидами Pt и Pd, Ru-пентландитом и высокопробным самородным золотом. Минералы благородных металлов во вторичных ассоциациях формировались при температуре ниже 350°C совместно с гранатом, амфиболом, хлоритом и сульфидами никеля. Зерна первичных Os–Ir–Ru-сплавов при эпигенетических процессах подверглись сульфуризации с образованием тонкозернистой пористой смеси самородных и сульфидных (иногда с мышьяком) фаз, а также замещению Ru-пентландитом. Наличие аваруита и самородных Cu и Ni как в первичных, так и вторичных ассоциациях хромититов свидетельствует о восстановительных условиях образования минералов благородных металлов. Ограниченное развитие высокохромистых руд наряду с проявленными процессами сульфуризации первичных зерен Os–Ir–Ru-сплавов обусловили слабое развитие россыпной платиноидной минерализации на площади Алапаевского массива.

Благодарности

Авторы признательны сотрудникам Института геологии и геохимии УрО РАН А.В. Алексееву и В.П. Молошагу за возможность изучения образцов хромититов из их коллекций, И.А. Готтман и Л.В. Леоновой – за помощь в аналитической лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникина Е.В. (1995) Платиноиды в хромовых рудах Полярного Урала. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 40 с.
- Аникина Е.В., Молошаг В.П., Алимов В.Ю. (1993) Минералы платиноидов в хромитах Войкаро-Сыньинского и Райзского массивов. *Докл. АН*, **330**(5), 613-616.
- Баданина И.Ю., Малич К.Н., Мурзин В.В., Проскурнин В.Ф. (2019) Геохимические особенности платиноидов и золота в хромититах дунит-гарцбургитовых и клинопироксенит-дунитовых массивов. *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 166, 95-101.
- Волченко Ю.А., Коротев В.А., Неустроева И.И. (2009) Платиноносность ультрамафитов и хромовых руд альпинотипных массивов главного офиолитового пояса Урала. *Геология рудн. месторождений*, **51**(2), 182-200.
- Гурская Л.И., Смелова Л.В. (2003) Платинометалльное минералообразование и строение массива Сыум-Кей (Полярный Урал). *Геология рудн. месторождений*, **45**(4), 353-371.
- Киселева О.Н., Жмодик С.М., Дамдинов Б.Б., Агафонов Л.В., Белянин Д.К. (2014) Состав и эволюция платинометалльной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян). *Геология и геофизика*, **55**(2), 333-349.
- Малич К.Н., Аникина Е.В., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Пушкирев Е.В., Хиллер В.В. (2016) Вещественный состав и осмиевая изотопия первичных и вторичных ассоциаций минералов платиновой группы магнезиальных хромититов Нуралинского лерцолитового массива (Южный Урал, Россия). *Геология рудн. месторождений*, **58**(1), 3-22.
- Молошаг В.П., Алимов В.Ю., Аникина Е.В., Гуляева Т.Я., Вахрушева Н.В., Смирнов С.В. (1999) Акцессорная минерализация хромититов альпинотипных гипербазитов Урала. *Зап. ВМО*, **128**(2), 71-83.
- Мурзин В.В., Суставов С.Г., Мамин Н.А. (1999) Золотая и платиноидная минерализация россыпей Верх-Нейвинского массива альпинотипных гипербазитов (Средний Урал). Екатеринбург: УГГГА, 93 с.
- Мурзин В.В., Баданина И.Ю., Малич К.Н., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. (2020) Изотопный состав серы вторичных Ru–Os–Ir-сульфидов и сульфосарсенидов Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива на Среднем Урале. *Вестн. геонаук*, **9**(309), 7-13. <https://doi.org/10.19110/geov.2020.9.2>
- Орсоев Д.А., Толстых Н.Д., Кислов Е.В. (2001) Минерал состава PtCu₃ из хромититов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (Вост. Саян). *Зап. ВМО*, **130**(4), 61-71.
- Пушкарев Е.В., Готтман И.А., Стороженко Е.В., Казаков И.И. (2019) Пористые и атоллоидные хромшпинелиды и сопутствующие минералы из рудных хромититов Алапаевского офиолитового массива, Средний Урал. *Вестн. Урал. отд. РМО*, **16**, 102-112.
- Реестр хромитопроявлений в альпинотипных гипербазитах Урала. (2000) (Ред. Б.В. Перевозчиков и др.). Пермь: КамНИИКИГС, 474 с.
- Рожков И.С. (1948) Уральские россыпные месторождения золота. *200 лет золотой промышленности Урала*. Свердловск: УФАН СССР, 401-503.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л. (2012) Ультрамафиты Алапаевского массива (Средний Урал): петрология, геохимия, хромитонность. *Литосфера*, (4), 140-157.
- Шайбеков Р.И., Кузнецов С.К., Гайкович М.М., Шевчук С.С. (2015) Сульфидная и благороднометаллическая минерализация в хромовых рудах Лагортинско-Кершорской площади Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал). *Литосфера*, (1), 75-85.
- Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбояк Е.В. (2020) Платиноносность хромититов Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал): новые данные. *Зап. РМО*, **149**(3), 38-53. <https://doi.org/10.31857/S0869605520030107>
- Airiyants E.V., Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Belyanin D.K., Ochirov Y.C. (2022) Platinum-Group Minerals in the Placer of the Kitoy River, East Sayan, Russia. *Minerals*, **12**(21). <https://doi.org/10.3390/min12010021>
- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Lord R.A., Belousova E.A., Meisel T.C. (2016) Closed-system behaviour of the Re–Os isotope system recorded in primary and secondary PGM assemblages: evidence from a mantle chromitite at Harold's Grave (Shetland ophiolite Complex, Scotland). *Ore Geol. Rev.*, **75**, 174-185. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.014>
- Bai W., Robinson P.T., Fang Q., Yang J., Yan B., Zhang Z., Xu-Feeng Hu, Zhou M.-F., Malpas J. (2000) The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Can. Mineral.*, **38**(3), 585-598. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.3.585>
- Colás V., Padrón-Navarta J.A., González-Jiménez J.M., Fanlo I., Sánchez-Vizcaino V.L., Gervilla F., Castroviejo R. (2017) The role of silica in the hydrous metamorphism of chromite. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.025>
- Derbyshire E.J., O'Driscoll B., Lenaz D., Gertisser R., Kronz A. (2013) Compositionally heterogeneous podiform chromitite in the Shetland Ophiolite Complex (Scotland): implications for chromitite petrogenesis and late-stage alteration in the upper mantle portion of a supra-subduction zone ophiolite. *Lithos*, **162-163**, 279-300. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.013>
- Escayola M., Garuti G., Zaccarini F., Proenza J.A., Bédard J.H., Van Staal C. (2011) Chromitite and platinum-group element mineralization at Middle Arm Brook, Central Advocate Ophiolite Complex, Baie Verte Peninsula, Newfoundland, Canada. *Can. Mineral.*, **49**, 1523-1547. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.6.1523>
- Evans D.M., Barrett F.M., Prichard H.M., Fisher P.C. (2012) Platinum-palladium-gold mineralization in the Nkenja mafic-ultramafic body, Ubendian metamorphic belt, Tanzania. *Miner. Deposita*, **47**, 175-196. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0353-8>
- Farré-de-Pablo J., Proenza J.A., González-Jiménez J.M., Aiglsperger T., Torró L., Domènech C., Garcia-Casco A. (2022) Low-temperature hydrothermal Pt mineralization

- in uvarovite-bearing ophiolitic chromitites from the Dominican Republic. *Miner. Deposita*, **57**, 955-976. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01079-8>
- Garuti G., Zaccarini F. (1997) In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinitised and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Can. Mineral.*, **35**, 611-626.
- Garuti G., Zaccarini F., Cabella R., Fershtater G.B. (1997) Occurrence of unknown Ru–Os–Ir–Fe oxides in the chromitites of the Nurali ultramafic complex, southern Urals, Russia. *Can. Miner.*, **35**, 1431-1439.
- Garuti G., Zaccarini F., Moloshag V., Alimov V. (1999) Platinum-group minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Rai-Iz ultramafic complex, Polar Urals, Russia. *Can. Miner.*, **37**, 1099-1115.
- Garuti G., Pushkarev E.V., Thalhammer O.A.R., Zaccarini F. (2012) Chromitites of the Urals (Pt 1): Overview of chromite mineral chemistry and geotectonic setting. *Ophioliti*, **37**, 27-53. <https://doi.org/10.4454/OFIOLITI.V37I1.404>
- González-Jiménez J.M., Gervilla F., Kerestedjian T., Proenza J.A. (2010) Effects of metamorphism on platinum-group and base-metal mineral assemblages in ophiolite chromitites from the Dobromirski massif, Rhodope Mountains (SE Bulgaria). *Res. Geol.*, **60**, 315-334.
- González-Jiménez J.M., Reich M., Camprubí A., Gervilla F., Griffin W.L., Colás V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-García E. (2015) Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble metal nanoparticles. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **170**, 15. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1169-9>
- Kapsiotis A., Grammatikopoulos T.A., Tsikouras B., Hatzipanagiotou K. (2010) Platinum-Group Mineral Characterization in Concentrates from High-Grade PGE Al-rich Chromitites of Korydallos Area in the Pindos Ophiolite Complex (NW Greece). *Res. Geol.*, **60**(2), 178-191. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00124.x>
- Kojonen K., Zaccarini F., Garuti G. (2003) First finding of native gold in the chromitites of the Ray-Iz ophiolitic complex, Polar Urals. *Geophys. Res., Abstracts*. Vol. 5, 08352-08352.
- Malitch K.N., Melcher F., Muhlhans H. (2001) Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Krauthaus, Austria. *Mineral. Petrol.*, **73**, 247-277. <https://doi.org/10.1007/s007100170002>
- Malitch K.N., Badanina I.Yu., Belousova E.A., Murzin V.V., Velivetskaya T.A. (2021) Origin of Ru–Os Sulfides from the Verkh-Neivinsk Ophiolite Massif (Middle Urals, Russia): Compositional and S–Os Isotope Evidence. *Minerals*, **11**(3), 329. <https://doi.org/10.3390/min11030329>
- Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T.V., Stumpf E.F. (1997) Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *J. Petrol.*, **38**, 1419-1458.
- Prichard M.H., Tarkian M. (1988) Platinum and palladium minerals from two PGE-rich localities in the Shetland Ophiolite Complex. *Can. Miner.*, **26**, 979-990.
- Stockman H.W., Hlava P.F. (1984) Platinum-group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon. *Econ. Geol.*, **79**, 491-508.
- Tsoupas G., Economou-Eliopoulos M. (2008) High PGE contents and extremely abundant PGE-minerals hosted in chromitites from the Veria ophiolite complex, northern Greece. *Ore Geol. Rev.*, **33**, 3-19. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.10.008>
- Walker R.J., Prichard H.M., Ishiwatari A., Pimentel M. (2002) The osmium isotopic composition of convecting upper mantle deduced from ophiolite chromites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 329-345. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00767-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00767-0)
- Warr L.N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.*, **85**, 291-320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Griffin W.L., Cliff J. (2015) Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondw. Res.*, **27**(2), 450-485. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.07.004>
- Zaccarini F., Pushkarev E.V., Garuti G. (2008) Platinum-group element mineralogy and geochemistry of chromite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geol. Rev.*, **33**, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.05.007>
- Zaccarini F., Garuti G., Pushkarev E., Thalhammer O. (2018) Origin of Platinum Group Minerals (PGM) Inclusions in Chromite Deposits of the Urals. *Minerals*, **8**, 379. <https://doi.org/10.3390/min8090379>
- Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Kazakov I. (2016) Platinum-Group Minerals and Other Accessory Phases in Chromite Deposits of the Alapaevsk Ophiolite, Central Urals, Russia. *Minerals*, **6**, 108. <https://doi.org/10.3390/min6040108>
- Zang W., Fyfe W.S. (1995) Chloritisation of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineral. Deposita*, **30**, 30-38.

REFERENCES

- Airiants E.V., Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Belyanin D.K., Ochirov Y.C. (2022) Platinum-Group Minerals in the Placer of the Kitoy River, East Sayan, Russia. *Minerals*, **12**(21). <https://doi.org/10.3390/min12010021>
- Anikina E.V. (1995) Platinoids in chrome ores of the Polar Urals. Syktyvkar, IG Komi NTs Uro RAN, 40 p. (In Russ.)
- Anikina E.V., Moloshag V.P., Alimov V.Yu. (1993) Platinum-group minerals in chromites from the Voikar-Syn'insk and Rai-Iz massifs. *Dokl. AN*, **330**(5), 613-616. (In Russ.)
- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Murzin V.V., Proskurnin V.F. (2019) Geochemical features of platinum-group elements and gold in chromitites from dunite-harzburgite and clinopyroxenite-dunite massifs. *Tr. IGG URO RAN*, vyp. **166**, 95-101 (In Russ.)
- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Lord R.A., Belousova E.A., Meisel T.C. (2016) Closed-system behaviour of the Re–Os isotope system recorded in primary and secondary PGM assemblages: evidence from a mantle chromitite at Harold's Grave (Shetland ophiolite Complex, Scotland). *Ore Geol. Rev.*, **75**, 174-185. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.014>
- Bai W., Robinson P.T., Fang Q., Yang J., Yan B., Zhang Z., Xu-Feeng Hu, Zhou M.-F., Malpas J. (2000) The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Can. Mineral.*, **38**(3), 585-598. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.3.585>

- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L. (2012) The ultramafites of Alapaevsk massif (Middle Urals): petrology, geochemistry and chromite-bearing. *Lithosphere (Russia)*, (4), 140-157. (In Russ.)
- Colás V., Padrón-Navarta J.A., González-Jiménez J.M., Fanlo I., Sánchez-Vizcaino V.L., Gervilla F., Castroviejo R. (2017) The role of silica in the hydrous metamorphism of chromite. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.025>
- Derbyshire E.J., O'Driscoll B., Lenaz D., Gertisser R., Kronz A. (2013) Compositionally heterogeneous podiform chromitite in the Shetland Ophiolite Complex (Scotland): implications for chromitite petrogenesis and late-stage alteration in the upper mantle portion of a supra-subduction zone ophiolite. *Lithos*, **162-163**, 279-300. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.013>
- Escayola M., Garuti G., Zaccarini F., Proenza J.A., Bédard J.H., Van Staal C. (2011) Chromitite and platinum-group element mineralization at Middle Arm Brook, Central Advocate Ophiolite Complex, Baie Verte Peninsula, Newfoundland, Canada. *Can. Mineral.*, **49**, 1523-1547. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.6.1523>
- Evans D.M., Barrett F.M., Prichard H.M., Fisher P.C. (2012) Platinum-palladium-gold mineralization in the Nkenja mafic-ultramafic body, Ubendian metamorphic belt, Tanzania. *Miner. Deposita*, **47**, 175-196. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0353-8>
- Farré-de-Pablo J., Proenza J.A., González-Jiménez J.M., Aiglsperger T., Torró L., Doménech C., García-Casco A. (2022) Low-temperature hydrothermal Pt mineralization in uvarovite-bearing ophiolitic chromitites from the Dominican Republic. *Miner. Deposita*, **57**, 955-976. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01079-8>
- Garuti G., Zaccarini F. (1997) In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinised and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Can. Mineral.*, **35**, 611-626.
- Garuti G., Zaccarini F., Cabella R., Fershtater G.B. (1997) Occurrence of unknown Ru-Os-Ir-Fe oxides in the chromitites of the Nurali ultramafic complex, southern Urals, Russia. *Can. Miner.*, **35**, 1431-1439.
- Garuti G., Zaccarini F., Moloshag V., Alimov V. (1999) Platinum-group minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Rai-Iz ultramafic complex, Polar Urals, Russia. *Can. Miner.*, **37**, 1099-1115.
- Garuti G., Pushkarev E.V., Thalhammer O.A.R., Zaccarini F. (2012) Chromitites of the Urals (Pt 1): Overview of chromite mineral chemistry and geotectonic setting. *Ophioliti*, **37**, 27-53. <https://doi.org/10.4454/OFIOLITI.V37I1.404>
- González-Jiménez J.M., Gervilla F., Kerestedjian T., Proenza J.A. (2010) Effects of metamorphism on platinum-group and base-metal mineral assemblages in ophiolite chromitites from the Dobromirski massif, Rhodope Mountains (SE Bulgaria). *Res. Geol.*, **60**, 315-334.
- González-Jiménez J.M., Reich M., Camprubi A., Gervilla F., Griffin W.L., Colás V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-García E. (2015) Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble metal nanoparticles. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **170**, 15. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1169-9>
- Gurskaya L.I., Smelova L.V. (2003) PGE Mineral formation and the structure of the Syum-Keu massif (Polar Urals). *Geol. Depos.*, **45**(4), 309-325 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **45**(4), 353-371).
- Kapsiotis A., Grammatikopoulos T.A., Tsikouras B., Hatzipanagiotou K. (2010) Platinum-Group Mineral Characterization in Concentrates from High-Grade PGE Al-rich Chromitites of Korydallos Area in the Pindos Ophiolite Complex (NW Greece). *Res. Geol.*, **60**(2), 178-191. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00124.x>
- Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Damdinov B.B., Agafonov L.V., Belyanin D.K. (2014) Composition and evolution of PGE mineralization in chromite ores from the Il'chir ophiolite complex (Ospa-Kitoi and Khara-Nur areas, East Sayan). *Russ. Geol. Geophys.*, **55**(2), 259-272 (translated from *Geol. Geofiz.*, **55**(2), 333-349). <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.01.010>
- Kojonen K., Zaccarini F., Garuti G. (2003) First finding of native gold in the chromitites of the Ray-Iz ophiolitic complex, Polar Urals. *Geophys. Res., Abstracts*. Vol. 5., 08352-08352.
- Malitch K.N., Melcher F., Muhlhans H. (2001) Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Krauth, Austria. *Mineral. Petrol.*, **73**, 247-277. <https://doi.org/10.1007/s007100170002>
- Malitch K.N., Anikina E.V., Badanina I.Y., Pushkarev E.V., Khiller V.V., Belousova E.A. (2016) Chemical composition and osmium-isotope systematics of primary and secondary PGM assemblages from high-Mg chromitite of the Nurali Iherzolite massif, the South Urals, Russia. *Geol. Depos.*, **58**(1), 1-19 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **58**(1), 3-22). <https://doi.org/10.1134/S1075701515050037>
- Malitch K.N., Badanina I.Y., Belousova E.A., Murzin V.V., Velivetskaya T.A. (2021) Origin of Ru-Os Sulfides from the Verkh-Neivinsk Ophiolite Massif (Middle Urals, Russia): Compositional and S-Os Isotope Evidence. *Minerals*, **11**(3), 329. <https://doi.org/10.3390/min11030329>
- Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T.V., Stumpf E.F. (1997) Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *J. Petrol.*, **38**, 1419-1458.
- Moloshag V.P., Alimov V.Yu., Anikina E.V., Gulyaeva T.Ya., Vakhrusheva N.V., Smirnov S.V. (1999) Accessory mineralization in chromitites of the alpine-type ultrabases of the Urals. *Zap. VMO*, **128**(2), 71-83. (In Russ.)
- Murzin V.V., Sustavov S.G., Mamin N.A. (1999) Gold and Platinum-Group Element Mineralization of Placer Deposits of the Verkh-Neivinsky Massif of Alpine-Type Ultrabases (the Middle Urals). Ekaterinburg, UGGA, 93 p. (In Russ.)
- Murzin V.V., Badanina I.Yu., Malitch K.N., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A. (2020) Sulfur isotope composition of secondary Ru-Os-Ir sulfides and sulfoarsenides from the Verkh-Neivinsk dunite-harzburgite massif (Middle Urals). *Vestn. Geonauk*, **9**(309), 7-13. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/geov.2020.9.2>
- Orsoev D.A., Tolstykh N.D., Kislov E.V. (2001) Mineral composition PtCu₂ from chromitites of the Ospin-Kitoy ultramafic massif (Eastern Sayan). *Zap. VMO*, **130**(4), 61-71. (In Russ.)
- Prichard M.H., Tarkian M. (1988) Platinum and palladium minerals from two PGE-rich localities in the Shetland Ophiolite Complex. *Can. Miner.*, **26**, 979-990.
- Pushkarev E.V., Gottman I.I., Storozhenko E.V., Kazak-

- ov I.I. (2019) Porous and atoll-like chromespinelids and associated minerals from ore-bearing chromitites of the Alapaevsk ophiolite massif, Middle Urals. *Vestn. Ural. otd. RMO*, **16**, 102-112. (In Russ.)
- Register of chromite manifestations in Alpine-type ultramafic rocks of the Urals. (2000) (Ed. B.V. Perevozchikov et al.) Perm', KamNIIKIGS, 474 p. (In Russ.)
- Rozhkov I.S. (1948) Ural placer gold deposits. *200 years of gold industry in the Urals*. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 401-503. (In Russ.)
- Shaybekov R.I., Kuznetsov S.K., Gaykovich M.M., Shevchuk S.S. (2015) Sulfide and noble metals mineralization in chromium ores of Lagorta-Kershor area, Voikar-Synya massif (Polar Urals). *Lithosphere (Russia)*, (1), 75-85. (In Russ.)
- Stockman H.W., Hlava P.F. (1984) Platinum-group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon. *Econ. Geol.*, **79**, 491-508.
- Tsoupas G., Economou-Eliopoulos M. (2008) High PGE contents and extremely abundant PGE-minerals hosted in chromitites from the Veria ophiolite complex, northern Greece. *Ore Geol. Rev.*, **33**, 3-19. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.10.008>
- Volchenko Yu.A., Koroteev V.A., Neustroeva I.I. (2009) Platinum-group elements in alpine-type ultramafic rocks and related chromite ores of the Main ophiolite Belt of the Urals. *Geol. Depos.*, **51**(2), 162-178 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **51**(2), 182-200). <https://doi.org/10.1134/S1075701509020068>
- Walker R.J., Prichard H.M., Ishiwatari A., Pimentel M. (2002) The osmium isotopic composition of convecting upper mantle deduced from ophiolite chromites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 329-345. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00767-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00767-0)
- Warr L.N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.*, **85**, 291-320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Griffin W.L., Cliff J. (2015) Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondw. Res.*, **27**(2), 450-485. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.07.004>
- Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Karbovyak E.V. (2020) Platinum-Bearing of Chromitites in the Kharcheruz Ultramafic Massif (the Polar Urals): New Data. *Zap. VMO*, **149**(3), 38-53. (In Russ.)
- Zaccarini F., Pushkarev E.V., Garuti G. (2008) Platinum-group element mineralogy and geochemistry of chromite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geol. Rev.*, **33**, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.05.007>
- Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Kazakov I. (2016) Platinum-Group Minerals and Other Accessory Phases in Chromite Deposits of the Alapaevsk Ophiolite, Central Urals, Russia. *Minerals*, **6**, 108. <https://doi.org/10.3390/min6040108>
- Zaccarini F., Garuti G., Pushkarev E., Thalhhammer O. (2018) Origin of Platinum Group Minerals (PGM) Inclusions in Chromite Deposits of the Urals. *Minerals*, **8**, 379. <https://doi.org/10.3390/min8090379>
- Zang W., Fyfe W.S. (1995) Chloritisation of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineral. Deposita*, **30**, 30-38.