

УДК 553.21/.24

СУЛЬФИДНАЯ И СЕЛЕНИДНАЯ ЭПГ-МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ХРОМИТИТАХ ДУНЖУГУРСКОГО ОФИОЛИТОВОГО МАССИВА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН, РОССИЯ)

© 2024 г. О. Н. Киселева^{а, *}, Е. В. Айриянц^а, С. М. Жмодик^а, Д. К. Белянин^а^аИнститут геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, просп. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

E-mail: kiseleva_on@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 23.07.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В статье приводятся первые данные о сульфидной и селенидной ЭПГ-минерализации, сформировавшейся в подформных хромититах на различных стадиях эволюции Дунжугурского офиолитового массива. Хромитовые тела локализованы в лиственитизированных апосерпентинитах, входящих в состав Дунжугурского офиолитового комплекса. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены формы нахождения, микроструктурные особенности и состав минералов платиновой группы в хромититах. Обогащение хромититов тугоплавкими ЭПГ, платинометаллическая ассоциация сульфидов и Os-Ir-Ru интерметаллидов свидетельствуют о мантийных условиях формирования магматических минералов платиновой группы. При взаимодействии мантийных перидотитов и хромититов с As-Sb содержащим флюидом, генерирующимся при дегидратации и плавлении субдуцирующей плиты, первичные минералы платиновой группы замещались сульфоарсенидами, сульфоантимонидами иридия. Самородный осмий формировался в результате десульфуризации магматических сульфидов ЭПГ на стадии серпентинизации, при участии восстановленных флюидов. Замещение Ru-Os сульфидов селенидами этих металлов в хромититах могло произойти на этапах субдукции, либо обдукции, в условиях высокой фугитивности кислорода при воздействии кислых гидротермальных/метаморфогенных флюидов. Проведена качественная оценка физико-химических параметров формирования селенидов рутения. Значения фугитивности кислорода, оцененные по ассоциации магнетит-гематит, составляют $\log fO_2$ (–30.5) при 300°C и $\log fO_2$ (–40.5) при 200°C. Минимальное значение фугитивности серы принято по линии устойчивости лаурита при 300°C, $\log fS_2 = -20$. Максимальная фугитивность серы принята по области устойчивости сульфидов железа и никеля: $\log fS_2 < -4.5$ при 300°C и $\log fS_2 < -10.5$ при 200°C. Оценка фугитивности селена показала значения при $T = 300^\circ\text{C}$ $\log Se_2$ (–8) ÷ (–13), при $T = 200^\circ\text{C}$ $\log fSe_2$ (–12) до (–17). Au-Ag селениды формировались при $T = 200^\circ\text{C}$, $\log fS_2$ (–9) ÷ (–10.5), $\log fSe_2$ оценивается от (–13.5) до (–20.5), $\log fO_2$ (–40). Важным фактором для возможности замещения Ru-Os сульфидов селенидами является появление Se в рудоформирующей системе. Источником Se могло быть вещество субдуцирующего слэба – вулканогенно-осадочные породы, содержащие фрагменты гидротермально-осадочных сульфидных руд, обогащенных Se и вовлеченных в процессы магмогенерации и сопутствующую гидротермальную циркуляцию.

Ключевые слова: субдукция, офиолиты, хромититы, ЭПГ минерализация, селениды ЭПГ**DOI:** 10.31857/S0016777024020054, **EDN:** yqkkgu

ВВЕДЕНИЕ

Основная форма существования Se в эндогенных условиях представлена либо собственными минералами селена, либо в виде изоморфного замещения серы в кристаллической решетке сульфидов (Эгель, 1962; Nattori et al., 2002). Кроме того, являясь рассеянным элементом, Se входит в качестве примеси в состав сульфидов,

теллуридов и висмутидов (Эгель, 1962; Simon et al., 1997). Эти формы селена характерны для мантийных перидотитов и сульфидов вулканических пород (океанических базальтов) (Barnes, Mansur, 2022). Селениды, связанные с гидротермальными процессами, концентрируются преимущественно в вулканогенно-осадочных породах – в сульфидах колчеданных месторождений

и “черных курильщиков” (Синдеева, 1959; Блинов, 2015); в осадочных породах (Бурьянова, 1969). Селенидная минерализация обнаружена в континентальной и подводной зонах окисления Южно-Уральских вулканогенно-колчеданных месторождений (Belogub et al., 2020).

Pt-Pd селениды являются широко распространенными фазами в крупнейшем золоторудном месторождении с бонанцевыми рудами (Серра Пелада, Бразилия) с селеновой геохимической специализацией (Cabral et al., 2002₁). Другое крупное золоторудное месторождение с Pt-Pd-Se минерализацией связано с золотосодержащими гематитовыми жилами типа Джакутинга в итабиритах на железорудном месторождении Кауэ, Бразилия (Cabral et al., 2002₂). Pt-Pd самородки, обогащенные селеном, задокументированы в аллювиальной россыпи реки Коррего Бом Сусессо, провинция Минас Герайс, Бразилия (Cabral et al., 2006). Многочисленные селенидные ЭПГ фазы (Pt-Pd-Se) совместно с селенидами Ni, Co, Bi, Pb, Hg установлены в известном Au-Pt-Pd-U месторождении Коронэйшн Хилл, район Южный Аллигатор, Австралия (Wide et al., 1989; Mernagh et al., 1994). Pt-Pd селениды, наряду с селен-содержащими сульфидами, сульфосолями, сульфатами и самородным Se, обнаружены в fumarольных отложениях вулкана Кудрявый (Курильские острова) (Yudovskaya et al., 2006). В целом, редкие зерна Pt и Pd селенидов встречаются в относительно низкотемпературных ассоциациях: метасланцах, метадоломитах, малахит-кварцевых жилах, метаосадочных породах, платиноносных россыпях (Jedwab et al., 1992; Полеховский и др., 1997; Nickel, 2002).

Селениды платиновых элементов Ir-подгруппы в природных объектах чрезвычайно редки и установлены в россыпях, в том числе формирующихся за счет золоторудных объектов. В платиноносных россыпях реки Ауник (Западное Забайкалье) установлены селениды иридия с примесями Os, Te (Airiya et al., 2020), в аллювиальных россыпях Западного Саяна (Куртубинский офиолитовый комплекс) соединения Ir(As, Se, S)₂ (Толстых и др., 1997), (Pt, Rh)(As, Se, S), PtSe₂ (Barkov et al., 2018), в аллювиальных россыпях Восточного Саяна – селениды и селено-арсениды Ir-ЭПГ (Kiseleva et al., 2021; Airiyants et al., 2022).

В данной работе представлены результаты исследования минералого-геохимических особенностей селенидов платиновых элементов Ir-подгруппы из коренных пород – подиформных

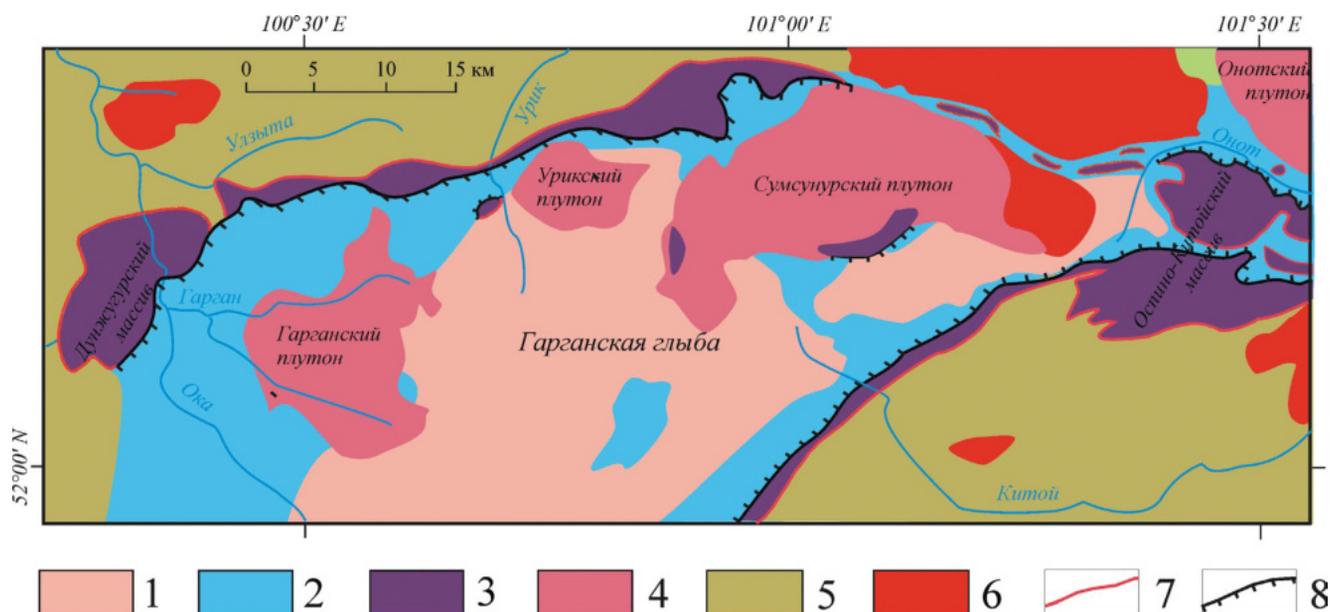
хромититов, локализованных в лиственитизированных мантийных перидотитах, среди пород Дунжугурского офиолитового комплекса (Восточный Саян). Минералы платиновой группы (МПГ) представлены как традиционными Os–Ir–Ru интерметаллидами и Ru–Os сульфидами ряда лаурит-эрликманит, так и необычными для хромититов Ru–Os селенидами. Проведена качественная оценка физико-химических параметров формирования селенидной минерализации в хромититах.

Впервые приводятся петрохимические и минералого-геохимические характеристики (распределение ЭПГ, минеральный парагенезис и химический состав МПГ) лиственитов и хромититов, локализованных среди пород Дунжугурского офиолитового комплекса. Обсуждаются следующие вопросы: (1) с каким этапом эволюции и трансформации офиолитов и подиформных хромититов связано формирование различных платинометалльных ассоциаций в Дунжугурском офиолитовом массиве; (2) влияет ли процесс лиственитизации на формирование селенидной минерализации в хромититах; (3) качественная оценка физико-химических параметров благороднометалльной ассоциации.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СТРОЕНИЕ ДУНЖУГУРСКОГО ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

Дунжугурский офиолитовый комплекс, расположенный в юго-восточной части Восточного Саяна, входит в структуру Тувино-Монгольского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП). ЦАСП состоит из амальгамированных террейнов от архейского до мезопротерозойского возраста (Dobretsov et al., 2003; Жмодик и др., 2006; Windley et al., 2007; Gordienko et al., 2021), которые были тектонически совмещены в период неопротерозойской аккреционной орогении (фиг. 1). Наиболее ранние этапы формирования ЦАСП связаны с развитием Палеоазиатского океана, открытого в ходе поздне-рифейского раскола суперконтинента Лавразия на Сибирский и Лаврентийский кратоны и ряд микроконтинентов (Dobretsov et al., 2003; Гордиенко и др., 2021). События континентального рифтинга, субдукции океанической коры и формирование окраинных бассейнов начались около 1000 млн лет назад и завершились примерно 570 млн лет назад (Windley et al., 2007).

Дунжугурский офиолитовый комплекс, расположенный на западной окраине Гарганского



Фиг. 1. Упрощенная схема структурно-вещественных комплексов северо-восточного сегмента ЦАСП (по Kuzmichev, 2015). Условные обозначения: 1–2 Гарганская глыба: 1 – фундамент (AR-PR), 2 – чехол (>790 млн лет); 3 – офиолиты (MP₃-PR₂₋₃); 4 – Сумсунурские тоналиты (PR₃); 5 – вулканогенно-осадочные породы (PR₃); 6 – Сархонский комплекс, граниты (O₁₋₂); 7 – тектонические контакты; 8 – надвиги.

блока, представляет собой фрагмент офиолитовых комплексов, которые распространены в юго-восточной части Восточного Саяна в виде деформированных тектонических покровов, надвинутых на Гарганскую глыбу (фиг. 1). Массив сложен породами офиолитовой ассоциации и островодужных комплексов. В его структуре выделяется три тектонических покрова, разбитых на ряд чешуй (Геология ..., 1988) (фиг. 2). Нижний покров представлен расслоенным, габбровым и дайковым комплексами. Средний покров сложен базальтами, андезитами и черными сланцами ильчирской свиты. Офиолитовые породы (дайковый и вулканический комплекс) Дунжугурского массива представлены андезитобазальтами известково-щелочной серии. Установлены дайки и отдельные лавовые потоки, сложенные породами бонинитовой серии (Скляр и др., 2016; Khain et al., 2002; Kuzmichev, 2015). Верхний покров сложен реститовыми серпентинизированными гарцбургитами, серпентинизированными и лиственитизированными дунитами с линзами и жилами подформных хромититов. Возраст Дунжугурского офиолитового массива и одноименной островной дуги оценивается как мезо-неопротерозойский MP₃-PR₂₋₃ – 1100–800 млн лет (Khain et al., 2002). Считается, что на рубеже около 800 млн лет произошла обдукция Дунжугурских офиолитов на Гарганский континентальный блок (Kuzmichev, 2015).

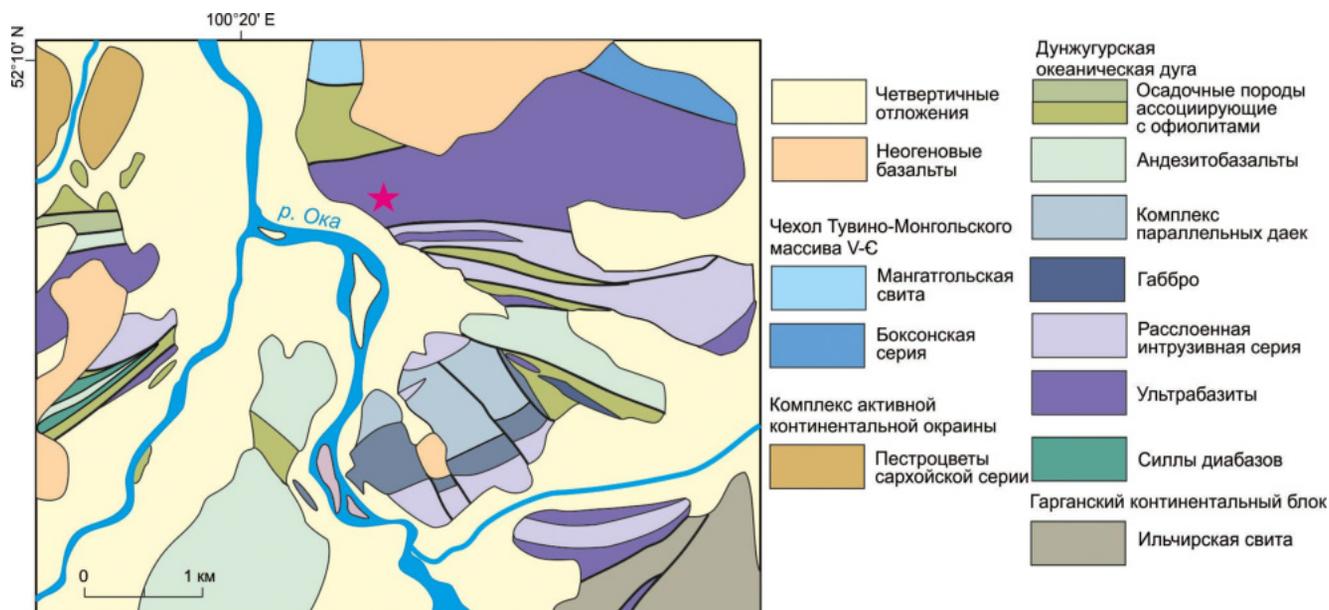
Тектонический контакт офиолитов и чехла Гарганского континентального блока представляет собой чередование линз апосерпентинитовых кварц-тальк-магнезитовых метасоматитов, лиственитов и тальцитов со сланцами ильчирской свиты. На правом борту р. Ока установлены выходы серпентинитов, кварц-тальк-магнезитовых апосерпентинитов с телами хромититов и лиственитов (фиг. 2).

В зоне контакта серпентинитов и вулканогенно-осадочной толщи наблюдаются зоны интенсивного катаклаза (фиг. 3а–в). Зоны лиственитизации на рассматриваемом участке приурочены к серпентинизированным мантийным перидотитам. Мощность зоны тектонического меланжа составляет несколько сотен метров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хромититы отбирались из коренных линзовидных и шлировых обособлений хромитовых тел в кварц-тальк-магнезитовом апосерпентините. Для геохимических и минералогических исследований были отобраны четыре пробы густовкрапленных и массивных хромититов, которые анализировались на содержание ЭПГ в породе.

Микроэлементный состав пород определялся с использованием синхротронного излучения (методом РФА-СИ) на оборудовании



Фиг. 2. Фрагмент геологической схемы Боксонского участка Дунжугурского офиолитового комплекса (по Kuzmichev, 2015).



Фиг. 3. Фото обнажений площади на участке опробования: (а) выходы серпентинитов и кварц-талк-магнезитовых апосерпентинитов; (б) зона тектонического меланжа – катаклазированные и меланжированные серпентиниты; (в) шлировидные обособления хромитита в кварц-талк-магнезитовом апосерпентините.

ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП – 4–2000” в ИЯФ СО РАН, оснащенной Si(Li) полупроводниковым детектором производства фирмы “Oxford Instruments” с площадью кристалла 10 мм² и энергетическим разрешением 160 эВ (на линии 5.9 кэВ) с двухкристальным монохроматором из пиролитического графита, позволяющим генерировать первичное излучение в диапазоне энергии от 15 до 47 кэВ (Piminov et al., 2016) (аналитик Ю.П. Колмогоров).

Содержание элементов платиновой группы в хромититах и кварц-талк-магнезитовом апосерпентините определялось микропробирным методом ИСП-МС с предварительным концентрированием на никелевый штейн в аналитической лаборатории ЦНИГРИ (г. Москва). Пределы обнаружения: 2 мг/т для Os, Ir, Ru, Rh и 5 мг/т для Pt, Pd.

Для изучения микроструктурных особенностей и химического состава минералов платиновой группы *in situ* было подготовлено 3 препарата-пластинки (аншлифы). В связи с тем, что ЭПГ в хромититах распределены крайне неравномерно и в аншлифах обнаружить МПГ не всегда удастся, то в качестве основного способа изучения ЭПГ минерализации в хромититах было использовано промывание крупнообъемных проб густовкрапленных и массивных руд и выделение тяжелого концентрата. Всего промыто четыре крупнообъемных пробы хромититов общей массой 10 кг, тяжелая фракция монтировалась в шашки – 6 шт. Проанализировано 35 зерен платинометаллических фаз.

Химический состав минералов определялся на электронно-сканирующем микроскопе с термополевой эмиссией Tescan-MIRA 3 LMU. Условия

проведения анализов: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.6 нА. Линия L и химически чистые элементы были использованы в качестве стандартов для Pd, Rh, Ru, Ag, Sb, Se (соединения PtAs₂ и HgTe для As и Te). Линия K и чистые элементы использованы для Fe, Cu, Ni и Co (FeS₂ для S). Линия M (или линия L в соответствующих случаях) и чистые элементы использованы для Pt, Ir, Os и Au (аналитик М.В. Хлестов). В хромшпинелидах содержание FeO и Fe₂O₃ рассчитывалось из FeO_{tot} по стехиометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Петрография вмещающих пород и руд

Листвениты характеризуются полным разложением серпентина с формированием карбонат-кварцевых пород с рассеянной рудной вкрапленностью (магнетит, гематит, хромшпинелид, пирит FeS₂, борнит Cu₅FeS₄, зигенит (Ni, Co)₃S₄, полидимит NiNi₂S₄), присутствуют единичные зерна барита. Рудовмещающие кварц-талк-магнезитовые апосерпентиниты имеют лепидо-гранобластовую структуру. Текстура пород неоднородная, пятнистая, содержит жильные, линзообразные и шпирообразные обособления (3–10 см), густовкрапленных и массивных хромититов (фиг. 3в). Минеральный состав рудовмещающих апосерпентинитов представлен магнезит-брейнеритом, серпентином, Ni-серпентином, тальком, небольшим количеством кварца; по трещинам в породе развивается Sr-содержащий хлорит (кеммерерит, 6–10 мас.% Sr₂O₃), установлены единичные находки мелкозернистого агрегата калиевого полевого шпата.

Хромититы имеют гипидиоморфнозернистую и аллотриаморфнозернистую структуры. Некоторые из них имеют катакластическую структуру, которая характеризуется наличием расщепленных, раздробленных, деформированных зерен хромшпинелидов. Текстуры хромититов – густовкрапленные, полосчатые, шпировые и массивные.

Акцессорная минерализация в хромититах представлена, главным образом, сульфидами и арсенидами никеля. Присутствуют единичные микрочастицы фишессерит – наумманитового ряда (Ag₃AuSe₂) – (Ag₂Se), Au-Ag сплавы (табл. 1), таэнит (Ni, Fe), пирит (FeS₂), киноварь (HgS), уранинит (UO₂). Несмотря на небольшое количество анализов самородного золота, по составу выделяется четыре группы соединений Au-Ag (в мас. %): 1 – весьма высокопробное (98.99 Au); 2 – высокопробное (от 90.64 до 93.8 Au и от 4.54 до 9.86 Ag); 3 – умеренно-высокопробное (от 82.92 до 88.79 Au и от 7.74 до 15.59 Ag); 4 – весьма низкопробное, высокосеребристое золото (от 56.0 до 57.33 Au и от 39.01 до 4.53 Ag), содержащее медь (2.73 – 2.83 Cu) (Петровская, 1973). Установлены необычные для хромититов Ru–Os селениды. Платинометальная минерализация будет детально обсуждена ниже в соответствующем разделе.

Геохимические особенности пород

Микроэлементный состав лиственитов, кварц-талк-магнезитового апосерпентинита и хромитита представлен в табл. 2. Примечательной особенностью состава является присутствие Se в хромитите в концентрации 11 г/т. Также Se

Таблица 1. Химический состав самородного Au, Au-Ag сплавов и селенидов (мас. %) в хромититах Дунжугурского массива

	3-1_4-3	3-2_7 2-1	3-2_7 2-2	3-1_4-1	3-C_5-2	Pl 1_7-1	3-1_3 2-3	3-1_3 2-4	3-C_5-1	3-C_5-2	3-C_10-1	3-C_10-2
Au	98.99	93.80	91.18	90.64	88.79	88.31	87.45	82.93	56	54.24	20.87	-
Ag	-	4.54	4.19	9.86	7.74	9.05	12.05	15.59	39.01	42.53	53.49	68.5
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	0.2	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	2.87	2.73	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51	0.41
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.3	29.49
Total	98.99	98.34	95.37	100.5	96.53	97.36	99.5	98.52	98.19	99.7	100.17	98.4

Примечание: “-” содержание элементов ниже предела обнаружения.

установлен в сульфидизированных черносланцевых толщах и оруденелом метабазите ильчирской свиты с содержанием от 7 до 213 г/т, в то время как в лиственитах и кварц-талк-магнезитовом апосерпентините Se отсутствует.

Содержание ЭПГ в рудовмещающем апосерпентините составляет 0.2 г/т (табл. 3), при преобладании Pt-ЭПГ (PPGE) над Ir-ЭПГ (IPGE), PPGE/IPGE = 11.5. В хромититах диапазон содержаний ЭПГ выше, чем в апосерпентинитах, и варьирует от 0.28 до 0.55 г/т, с хорошо выраженным максимумом по Ru в хондрит-нормализованных спектрах распределения (табл. 3. фиг. 4).

Химические особенности хромшпинелидов

Хромшпинелиды в лиственитах имеют состав, соответствующий хромиту (в мас. %): 4–8.7 Al₂O₃, 59–67 Cr₂O₃, 16–29 FeO, 1–2.3 Fe₂O₃, 8–11 MgO, до 0.6 ZnO (фиг. 5а). Зерна по периферии и в участках трещиноватости замещаются магнетитом, редко гематитом.

Рудные хромшпинелиды из жил и шлировых обособлений соответствуют хромиту и алюмохромиту (фиг. 5а). Химический состав (мас. %): 5–14 Al₂O₃, 55–64 Cr₂O₃, 12–27 FeO, 0.6–9 Fe₂O₃, 7–14 MgO, до 0.2 V₂O₃, до 1 ZnO (табл. 4). По химическому составу хромшпинелиды Дунжугурского массива более хромистые,

чем хромшпинелиды Оспино-Китойского массива (фиг. 5б).

Хромшпинелиды, находящиеся в парагенезисе с платинометальными фазами, соответствуют по составу низкоглиноземистым хромитам. Катаклазированные зерна хромшпинелидов, располагающиеся в поле хромита, характеризуются низким содержанием Al₂O₃ и пониженным содержанием Mg O. В участках интенсивного катаклаза хромита развивается Cr-Ni-содержащий магнетит.

Хромшпинелиды имеют отрицательную корреляцию между Cr₂O₃ и Al₂O₃, а также между хромистостью Cr# и магнезиальностью Mg# (толеитовый тренд), что типично для подиформных хромитов из офиолитов (фиг. 6а, б). Отрицательная корреляция между Al₂O₃-Fe²⁺/Fe³⁺ и отношениями других химических параметров состава хромитов, представленных на фиг. 6д–е, характеризует ряд постмагматических процессов, которые будут обсуждаться далее в разделе “Обсуждение”.

ЭПГ-минерализация в хромититах

Минералы ЭПГ представлены характерной для подиформных хромитов ассоциацией: Os-Ir-Ru интерметаллидами, сульфидами ряда лаурит – эрликманит (Ru, Os)S₂, самородным осмием, ирарситом (IrAsS), толовкитом (IrSbS)

Таблица 2. Микроэлементный состав лиственитов, рудовмещающего кварц-талк-магнезитового апосерпентинита, хромитита Дунжугурского офиолитового массива и черных сланцев ильчирской свиты (г/т)

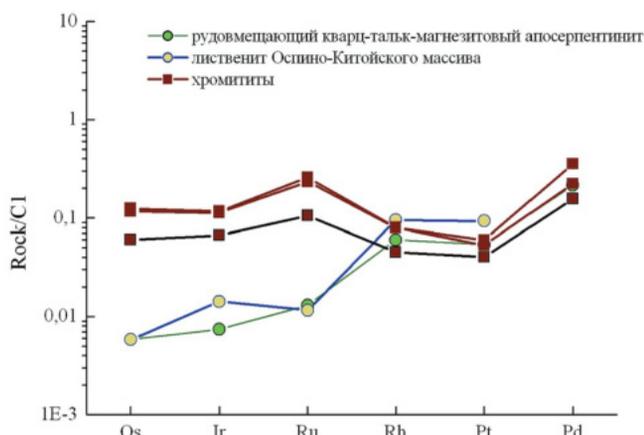
Г/т	1	2	3	4	5	6	7	8
V	–	5.29	–	1257	19.3	149	273	31.4
Ni	2967	5064	3822	1123	132	116	180	192
Cu	17	13.9	7.62	7.09	47.4	72	42.8	114
Zn	42	29	23.3	1064	85	86	78	460
Ga	1.78	0.57	0.29	4.63	3.08	8.3	8.42	29.0
Ge	1.51	0.99	–	–	2.23	1.56	–	88.0
Se	–	–	–	11.3	6.59	10.5	18.6	213.0
Sr	20.5	1.22	0.63	–	74	43.9	38.5	2.5
Zr	–	–	–	1.24	17.6	51.8	72	7.2
Mo	0.93	1.73	0.86	–	14.6	24	25.2	7.1
Pb	8.7	6.2	6.8	–	11.7	22.9	51	142.0
Sb	–	–	–	5.67	4.35	17.6	39.1	534.0
Cd	–	–	–	0.86	0.89	1.47	0.31	19.80
Ag	–	–	–	0.37	1.07	1.44	4.07	44.90

Примечание: “–” содержание элементов ниже предела обнаружения. 1–4 – Дунжугурский массив: 1,2 – листвениты, 3–кварц-талк-магнезитовый апосерпентинит, 4–хромитит; 5–7–сульфидизированные черные сланцы ильчирской свиты, 8 – оруденелый метабазит. Анализы выполнены методом РФА-СИ (аналитик Ю.П. Колмогоров).

Таблица 3. Содержание ЭПГ в рудовмещающем апосерпентините и хромититах (г/т) Дунжугурского офиолитового массива

Порода	Образец	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Total	PPGE/IPGE
Кварц-талк магнетитовый метасоматит	ВСЖ-1–17	0.003	0.004	0.009	0.012	0.055	0.117	0.2	11.50
хромитит 70–80 об. %	Бок-3–12	0.06	0.061	0.161	0.016	0.061	0.193	0.552	0.96
хромитит 90 об. %	ВС-6–17	0.064	0.063	0.178	0.016	0.054	0.121	0.496	0.63
хромитит 70–80 об. %	ВС-14–17	0.03	0.036	0.073	0.009	0.041	0.085	0.275	0.96

Примечание: об. % – объемный процент хромшпинелида в хромитите. Анализы выполнены микропробирным методом ИСП-МС в ЦНИГРИ (г. Москва).



Фиг. 4. Распределение ЭПГ, нормированные на C1 (Naldrett, Duke, 1980) в рудовмещающем кварц-талк-магнетитовом апосерпентините и хромититах Дунжугурского массива; лиственит Оспино-Китойского массива (Дамдинов, 2004).

и “экзотическими” для хромититов фазами – Ru–Os селенидами (Ru, Os)Se₂.

Os–Ir–Ru интерметаллиды имеют химический состав (мас. %): 24–54 Os, 21–65 Ir, 2–52 Ru, Ru/Os варьирует от 0.07 до 2 (табл. 5). На классификационной диаграмме составы интерметаллидов лежат в полях составов осмия, иридия и рутения (фиг. 7а). Интерметаллиды встречаются в виде небольших (10 × 20 микрон) зерен изометричной формы (фиг. 8а, фиг. 11в) и часто замещаются ирарситом (фиг. 8б), либо входят в состав полифазных агрегатов в парагенезисе с (Os, Ru)S₂, Ir(S, As, Sb) и (Ru, Os)Se₂. В единичных случаях Os–Ir–Ru интерметаллиды образуют сростания с RuSe₂ (фиг. 8в).

Составы самородного Os на классификационной диаграмме интерметаллидов группируются в области крайнего члена – вершины осмия (табл. 5, фиг. 7а). Проявления самородного Os включают эмульсионные микрочастицы в лаурите (фиг. 9в),

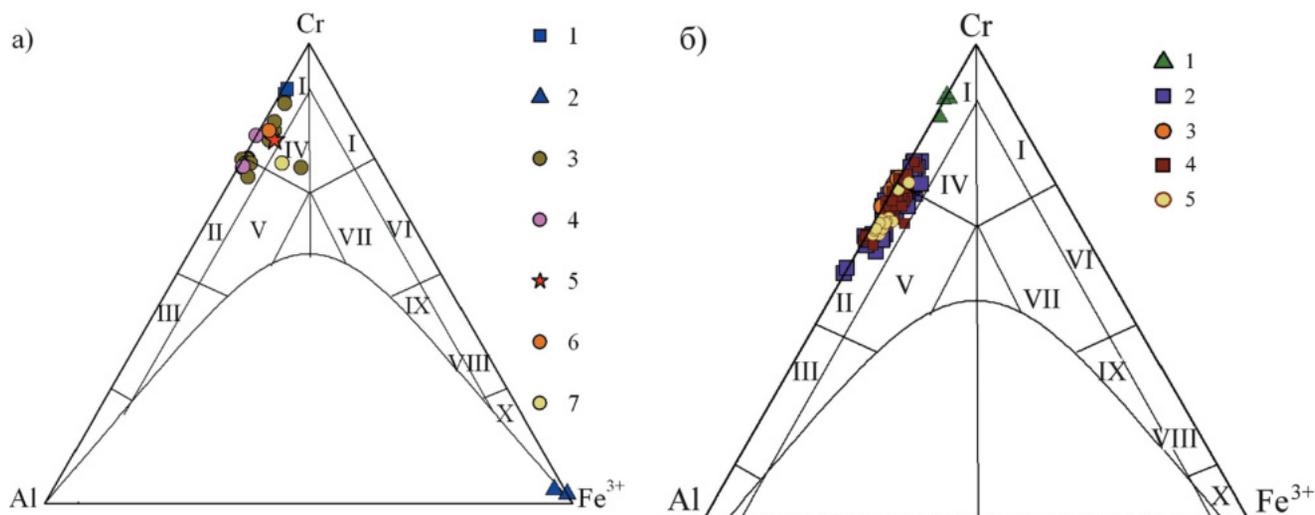
ирарсите, хизлевудите (фиг. 8е), в полифазных агрегатах в парагенезисе с ирарситом, толовкином, хизлевудитом. Реже самородный Os встречается в форме отдельных зерен (25 × 100 микрон), для которых характерна “рыхлая” микроструктура зерна (фиг. 8д).

Ru–Os сульфиды ряда лаурит–эрликманит (Os, Ru)S₂ редко встречаются в хромшпинелиде в мономинеральных включениях (фиг. 8а, б), чаще всего они входят в состав полифазных сростаний (фиг. 9в–д), состоящих из минералов: лаурит–эрликманит, Os–Ir–Ru интерметаллид, Ru–Os селенид, Ir–Ru сульфоантимонид и Os самородный, находящихся в различных количественных соотношениях (фиг. 9в). Лаурит–эрликманит установлен в составе полифазного агрегата, состоящего из маухерита, магнетита, серпентина и ЭПГ-фаз непостоянного состава, содержащих Ir, Rh, Ni, Pt, Pd, As, Sb, S (фиг. 9е). Лаурит–эрликманит встречается как “реликтовый” минерал в селенидах (фиг. 9в). Практически повсеместно зерна (Ru, Os)S₂ имеют кайму Ru–Os селенида. Кайма может иметь четкие границы, либо селенид, проникая по ослабленным трещиноватым участкам внутрь зерна сульфида, формирует структуры замещения (фиг. 9а–д). На классификационной диаграмме точки составов сульфидов лежат в поле лаурита, составы обогащены лауритовым компонентом (фиг. 7б, табл. 6). Лаурит–эрликманит имеет неоднородный состав. Включения лаурита в хромшпинелиде имеют состав (мас. %): 40–53 Ru, 11–21 Os, 4–8 Ir, 17–34 S, присутствует небольшая примесь Rh, Fe, Ni. На контакте лаурита–эрликманита и селенида содержание Se увеличивается от 0.8 до 5 мас. %. Химический состав реликтовых участков сульфидов (мас. %): 4–57 Ru, 2–21 Os, 2–8 Ir, 17–34 S, до 13 Se, а также отмечается небольшая примесь Rh, Pd, Fe, Ni и As. В краевой части зерен сульфидов часто

Таблица 4. Химический состав аксессуарных и рудных хромшпинелидов Дунжугурского офиолитового массива (мас.%)

№ ан.	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅	ZnO	NiO	Total	Al#	Cr#	Mg#	Z	f	Fe ²⁺ / Fe ³⁺
4-1	5.35	67.13	16.05	—	1.09	10.91	—	0.56	—	101.1	0.11	0.89	0.55	1.37	0.61	16.3
1-1	8.69	60.26	21.04	0.44	1.98	7.86	—	—	—	100.27	0.18	0.82	0.4	2.51	0.75	11.83
2-1	4.4	63.02	29.41	—	0.85	1.94	—	0.46	—	100.1	0.09	0.91	0.11	1.14	0.94	38.67
4-2	—	1.42	31.41	—	68.33	—	—	—	—	101.16	—	0.02*	—	97	1	0.51
2-2	0.53	2.21	30.08	—	63.72	—	—	—	—	96.54	0.01*	0.03*	—	95	1	0.52
3-1	8.79	59.56	20.36	—	2.17	8.41	—	0.32	—	99.6	0.18	0.82	0.42	2.76	0.73	10.42
4-5	9.09	58.52	20.11	0.31	2.52	8.52	0.12	—	—	99.19	0.19	0.81	0.43	3.22	0.73	8.87
1-8	7.65	55.29	14.63	0.66	9.81	7.45	0.24	—	—	95.72	0.17	0.83	0.48	12.28	0.77	1.66
4-8	8.86	59.17	21.86	—	2.37	7.31	—	—	—	99.57	0.18	0.82	0.37	3.02	0.77	10.25
4-12	8.90	58.86	21.02	—	2.4	7.76	—	0.36	—	99.3	0.18	0.82	0.4	3.07	0.75	9.72
2-5	5.23	64.02	21.87	0.71	1.56	6.77	—	—	—	100.16	0.11	0.89	0.36	2.02	0.78	15.59
2-1	8.58	59.4	19.97	—	2.58	8.59	—	—	—	99.12	0.18	0.82	0.43	3.29	0.72	8.59
2-4	12.09	55.01	19.27	—	1.77	8.49	—	—	0.95	97.6	0.25	0.75	0.44	2.26	0.71	12.07
4-10	12.96	57.54	13.03	—	0.61	13.28	0.21	—	—	97.63	0.25	0.75	0.65	0.74	0.51	23.92
4-11	13.02	58.14	15.35	0.35	0.76	12.01	0.22	—	—	99.84	0.25	0.75	0.58	0.92	0.57	22.56
12-9	13.72	56.69	11.48	0.36	2.56	14.51	0.19	—	—	99.51	0.27	0.73	0.69	3.06	0.49	4.98
2-4	14.47	57.48	13.25	—	0.07	13.55	—	—	—	98.83	0.27	0.73	0.65	0.08	0.50	210.33
3-5	8.35	58.68	20.41	—	1.58	7.81	—	—	—	96.84	0.18	0.82	0.41	2.07	0.74	14.36
1-2	8.43	51.51	27.2	—	5.99	2.72	—	1.06	—	96.9	0.20	0.8	0.15	8.17	0.92	5.04
5-5	8.54	57.92	21.3	—	2.74	7.48	—	—	—	97.98	0.18	0.82	0.38	3.56	0.76	8.64
16-5	14.15	59.39	14.07	—	1.06	13.40	—	—	0.53	102.6	0.26	0.74	0.63	1.24	0.53	14.75
16-6	9.4	54.36	17.5	—	9.80	8.00	—	—	0.52	99.58	0.20	0.8	0.45	12.01	0.77	1.98
11-10	7.6	54.25	16.39	0.66	5.68	6.95	—	—	4.63	96.16	0.17	0.83	0.43	7.61	0.76	3.21

Примечание: Al# = Al/(Al + Cr), Cr# = Cr/(Cr + Al), Mg# = Mg/(Mg + Fe) (мол.%), Z = Fe₂O₃/(Fe₂O₃ + Cr₂O + Al₂O₃) f = (FeO + Fe₂O₃)/(FeO + Fe₂O₃ + MgO) (мас.%); * — хромшпинелиды с высоким содержанием Fe₂O₃, для них Cr# = Cr/(Cr + Al + Fe³⁺), Al# = Al/(Al + Cr + Fe³⁺).

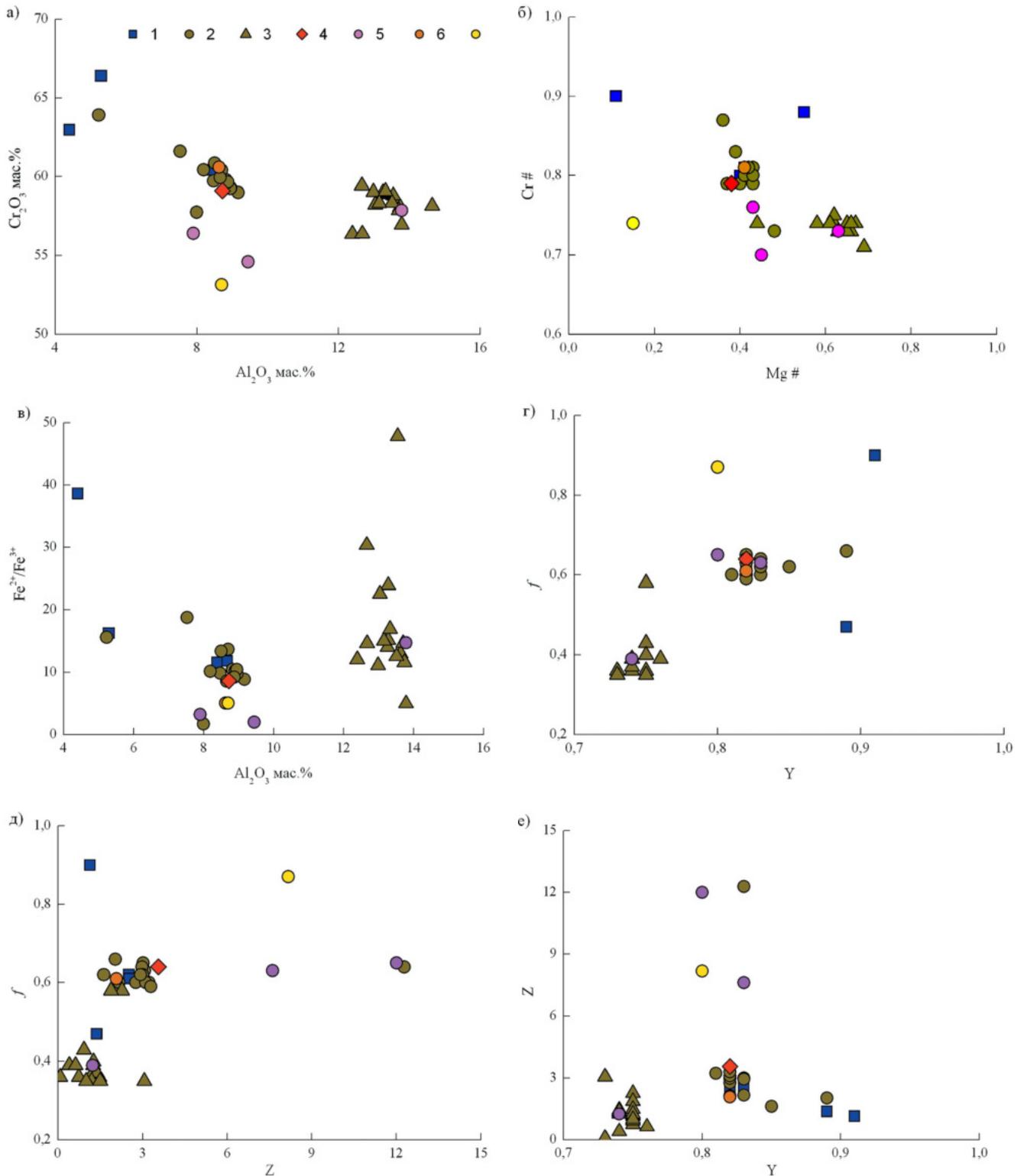


Фиг. 5. Классификационные диаграммы хромшпинелидов: (а) Дунжугурский офиолитовый массив: 1, 2 – хромшпинелиды и магнетиты из лиственитов и рудовмещающего кварц-гальк-магнезитового апосерпентинита, 1 – хромиты, 2 – каймы магнетита; 3 – рудные хромшпинелиды; 4 – рудные хромшпинелиды в парагенезисе с платинометаллическими фазами; 5 – хромит с включением селенида рутения; 6 – катаклазированные хромиты; 7 – реликты хромита в гематите; (б) рудные хромшпинелиды Оспино-Китойского офиолитового массива (Киселева и др., 2014; Kiseleva et al., 2017), Северная пластина: 1 – участок Харьх; Южная пластина, участки: 2 – Ильчирский, 3 – Змеевиковый, 4 – Хуша-Гол, 5 – хромититы из углеродизированных гипербазитов. На диаграммах поля составов построены по Н.В. Павлову (Павлов и др., 1968): I – хромит, II – алюмохромит, III – хромпикотит, IV – субферрихромит, V – субферриалюмохромит, VI – феррихромит, VII – субалюмоферрихромит, VIII – хроммагнетит, IX – субалюмохроммагнетит, X – магнетит.

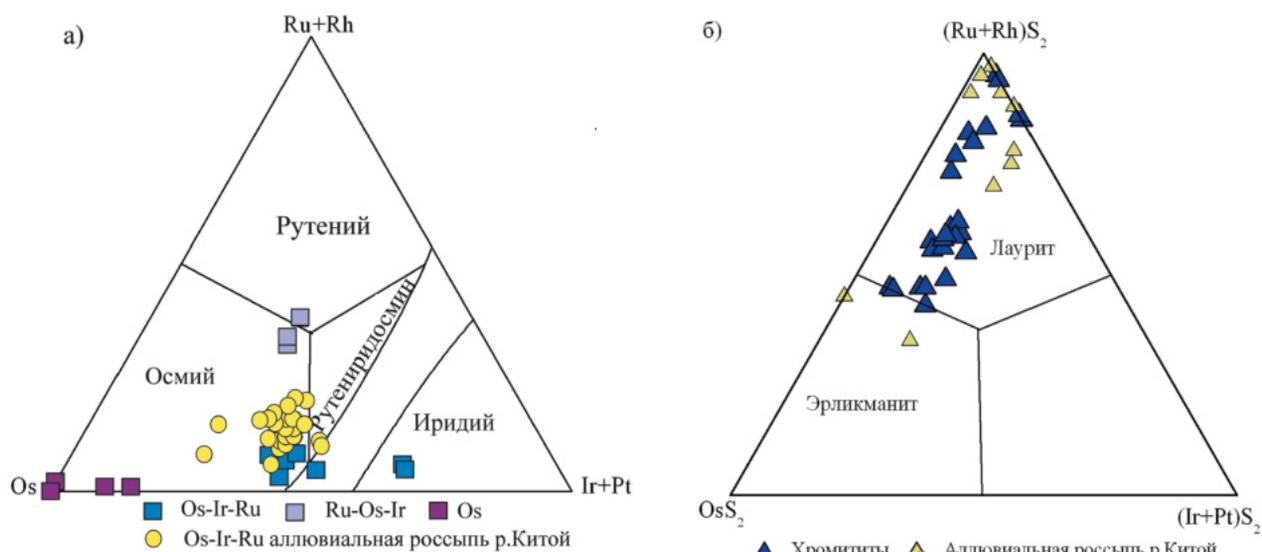
Таблица 5. Химический состав Os-Ir-Ru интерметаллидов из хромититов Дунжугурского офиолитового массива (мас.%)

Образец	№ ан.	Минерал	Os	Ir	Ru	Rh	Fe	Ni	Сумма	Ru/ Os	Примечание
6-1	1	Os-Ir-Ru	28.47	61.82	7.67	2.17	0.41	0.28	100.82	0.26	Фиг. 8 а
9-1	2	Os-Ir-Ru	54.24	41.99	4.08	0.67	0.34	–	101.32	0.07	Фиг. 11 в
1-18-1	3	Os-Ir-Ru	46.02	40.25	13.19	1.06	0.49	–	101.01	0.29	Фиг. 8 в
9-2	4	Ru-Os-Ir	24.11	21.06	50.52	1.43	–	–	97.12	2.1	Фиг. 8 г
14-1	5	Самородный Os	88.55	–	–	–	0.79	–	89.34	–	Фиг. 8 е
1_5-2	6	Самородный Os	85.31	9.87	2.2	–	–	–	97.38	–	Фиг. 8 д
<i>Атомные пропорции</i>											
6-1	1	Os-Ir-Ru	25.79	55.42	13.07	3.63	1.26	0.83	100	–	–
9-1	2	Os-Ir-Ru	51.23	39.25	7.25	1.18	1.09	–	100	–	–
1-18-1	3	Os-Ir-Ru	40.26	34.85	21.71	1.72	–	1.46	100	–	–
9-2	4	Ru-Os-Ir	22.78	16.06	61.16	–	–	–	100	–	–
14-1	5	Самородный Os	97.03	–	–	–	–	2.97	100	–	–
1_5-2	6	Самородный Os	84.66	9.53	3.76	–	–	–	100	–	–

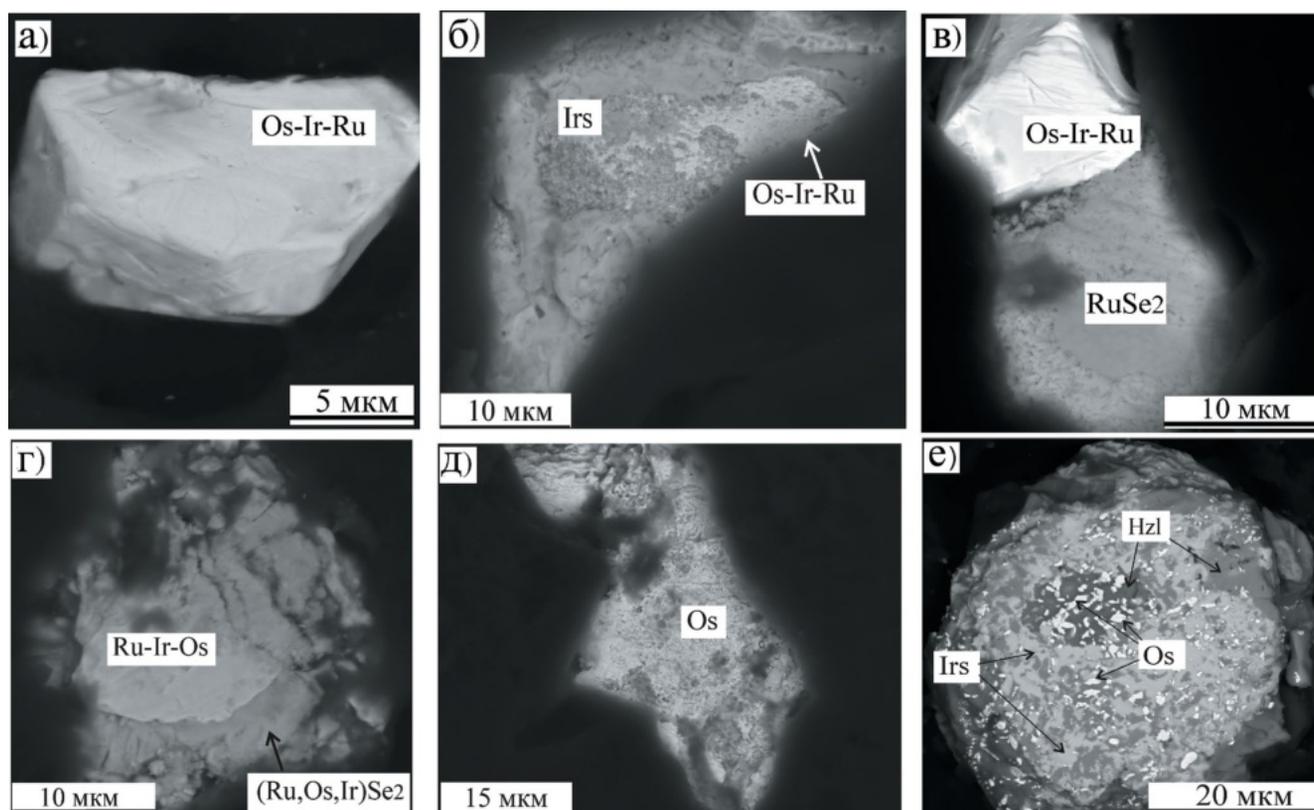
увеличивается содержание примесей Fe, As, Sb и Se. Лаурит из полифазного агрегата с хромитом, серпентином, маухеритом (фиг. 9е) имеет состав, богатый Ru, и не содержит Os (мас. %): 54–56 Ru, 34–36 S, присутствует примесь Rh от 2.5 до 3 мас.%. В других сульфидах содержание Rh очень низкое (не превышает 0.5 мас. %), Pd до 0.5 мас. % и повышенное содержание As от 3 до 4 мас. %.



Фиг. 6. Бинарные диаграммы для хромшпинелидов: (а) $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ (мас. %); (б) $Mg\# - Cr\#$, $Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$, $Cr\# = Cr/(Cr + Al)$ (мол. %); (в) Al_2O_3 (мас. %) – Fe^{2+}/Fe^{3+} (ат. %); (г) $Y - f$, $Y = Cr_2O_3/(Cr_2O_3 + Al_2O_3)$ (мас. %), $f = (FeO + Fe_2O_3)/(FeO + Fe_2O_3 + MgO)$ (мас. %); (д) $f - Z$, $Z = Fe_2O_3/(Fe_2O_3 + Cr_2O + Al_2O_3)$ (мас. %); (е) $Y - Z$.



Фиг. 7. Классификационная диаграмма для минералов платиновой группы из хромититов Дунжугурского массива и аллювиальной россыпи р. Китой: (а) Os-Ir-Ru интерметаллидов; (б) Ru-Os сульфидов (поля составов по Cabri, 2002).



Фиг. 8. Снимки СЭМ зерен МПГ из хромититов Дунжугурского офиолитового массива: (а) высокотемпературный Os-Ir-Ru интерметаллид (табл. 5, ан. № 1); (б) реликт Os-Ir-Ru интерметаллида, замещается ирарситом IrAsS (табл. 7, ан. № 1); в) сростание Os-Ir-Ru интерметаллида (табл. 5, ан. № 3) с селенидом рутения RuSe₂ (табл. 8, ан. № 2); г) реликт Ru-Ir-Os интерметаллида (табл. 5, ан. № 4) замещается (Ru, Os, Ir)Se₂ (табл. 8, ан. № 13); д) самородный Os (табл. 5, ан. № 6); е) полифазный агрегат ирарсита (табл. 7, ан. № 2), хизлевудита, самородного осмия (табл. 5, ан. № 5).

Аббревиатура: Irs – ирарсит IrAsS, Os – самородный осмий, Hzl – хизлевудит (Ni₃S₂).

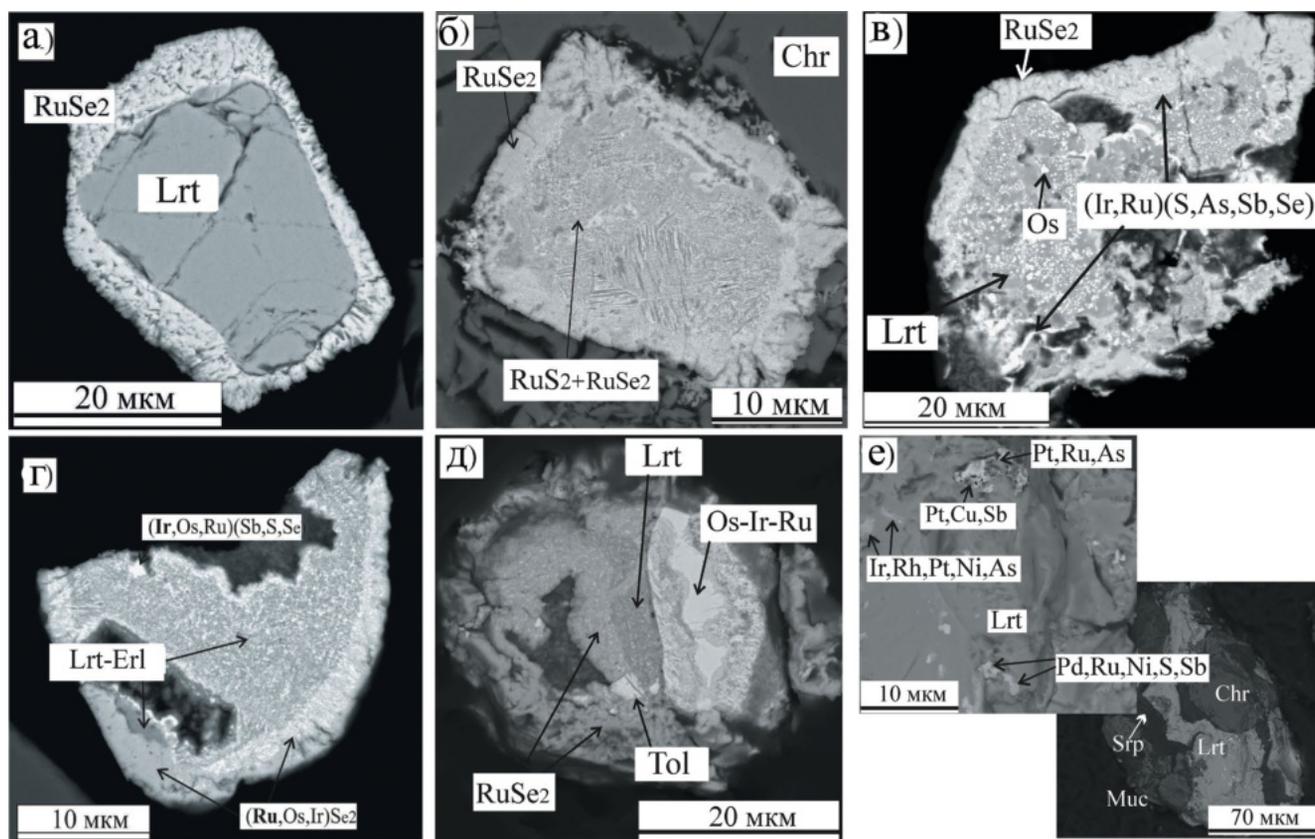
Таблица 6. Химический состав лаурита-эрликманита и Se-содержащих Ru-Os сульфидов из хромититов (мас.%)

		Os	Ir	Ru	Rh	Pd	Fe	Ni	S	Se	As	Sb	Сумма	Примечание
3_36_5-3	1	12.33	6.08	53.22	—	—	1.54	—	19.41	3.91	—	—	96.5	Фиг. 9б В ассоциации с RuSe ₂
4_1	2	20.66	3.68	40.81	0.56	—	0.19	—	33.73	—	—	—	99.6	Фиг. 9а Кайма RuSe ₂
126_1-4	3	19.20	6.65	43.04	—	—	—	—	24.35	5.38	0.7	—	99.3	Фиг. 9г В ассоциации с RuSe ₂
126_1-2	4		5.21	54.24	—	—	—	—	32.31	3.33	1.03	—	96.1	Фиг. 9г
126_7-2	5	20.63	8.39	41.42	—	0.31	—	0.46	24.75	3.88	1.8	—	101.6	Кайма RuSe ₂
126_7-3	6	17.28	6.61	40.79	—	0.46	0.27	0.6	21.45	13.32	1.65	—	102.4	Кайма RuSe ₂
3-2_10-3	7	12.71	7.32	52.54	—	—	0.76	0.41	24.88	—	0.82	—	99.4	Фиг. 11г В ассоциации с RuSe ₂
126_5-5	8	6.71	2.30	56.30	—	—	0.50	0.76	31.73	1.51	0.4	—	100.2	Кайма RuSe ₂
126_9-1	9	15.13	4.92	51.27	—	0.53	0.41	0.54	26.34	2.33	0.38	—	101.9	Фиг. 11б В ассоциации с RuSe ₂
3-2_9-5	10	16.23	8.59	44.77	—	—	—	0.61	29.91	—	—	—	100.1	Фиг. 9д В ассоциации с RuSe ₂
3-2_13-1	11	4.29	3.06	55.49	—	—	0.28	0.60	32.53	—	—	—	96.3	Фиг. 11а В ассоциации с RuSe ₂
3-2_13-2	12	14.02	5.35	45.04	—	—	0.32	1.28	27.15	—	0.96	0.67	94.8	Фиг. 11а
3-1_17-12	13		1.76	57.45	2.49	—	—	1.28	37.07	—	2.84	—	102.9	Фиг. 9е
Формульные коэффициенты														
36_5-3	1	0.2	0.1	1.61			0.08		1.85	0.15				
4_1	2	0.2	0.04	0.77	0.01		0.02		2					
126_1-4	3	0.24	0.08	1.02					1.81	0.16	0.02			
126_1-2	4		0.05	1.01					1.89	0.08	0.03			
126_7-2	5	0.26	0.1	0.97		0.01			1.83	0.12	0.06			
126_7-3	6	0.21	0.08	0.94		0.01	0.01		1.56	0.39	0.05			
3-2_10-3	7	0.17	0.1	1.32			0.04		1.97		0.03			
126_5-5	8	0.07	0.02	1.1			0.018		1.95	0.04	0.01			
126_9-1	9	0.19	0.06	1.18		0.11	0.02		1.92	0.07	0.01			
3-2_9-5	10	0.18	0.1	0.95					2					
3-2_13-1	11	0.04	0.03	1.08			0.01		2					
3-2_13-2	12	0.17	0.06	1.03			0.01	0.1	1.96		0.03	0.16		
3-1_17-12	13		0.02	0.95	0.05	0.01		0.04	1.94		0.06			

Ирарсит IrAsS (табл. 7) замещает высокотемпературные Os-Ir-Ru интерметаллиды. Сульфоарсениды часто формируют полифазные агрегаты совместно с сульфидами и арсенидами никеля (фиг. 8е) и фазами ЭПГ переменного

нестехиометричного состава Ir-Pt-Pd-Ni-Cu-S-As-Sb (фиг. 9е).

Сульфоантимониды (Ir, Os, Ru) (As, Sb)S встречаются чаще, чем сульфоарсениды (ирарсит). Химический состав приведен в табл. 7. Установленные минеральные фазы по соотношению



Фиг. 9. Снимки СЭМ зерен МПГ: (а) зерно лаурита-эрликманита $(Ru, Os)_2S_2$ (табл. 6, ан. № 2) с каймой $(Ru, Os)Se_2$ (табл. 8, ан. № 4); (б) включение лаурита-эрликманита $(Ru, Os)_2S_2$ (табл. 6, ан. № 1) в хромшпинелиде, по кристаллографическим направлениям в лаурите-эрликманите развивается $(Ru, Os)Se_2$ (табл. 8, ан. № 1), селенид формирует кайму вокруг лаурита-эрликманита; (в) лаурит с микрочастицами самородного Os, в зерне по трещинкам – $(Ir, Ru)(S, As, Sb, Se)$, кайма $(Ru, Os)Se_2$ (табл. 8, ан. № 10); (г) лаурит-эрликманит (табл. 6, ан. №№ 3,4) с микрочастицами $(Ir, Ru, Os)(S, Sb, Se)$ (табл. 7, ан. № 6) и кайма $(Ru, Os, Ir)Se_2$ (табл. № 8, ан. № 8); (д) срastание Os-Ir-Ru интерметаллида и лаурита (табл. 6, ан. № 10), замещается толовкидом $IrSbS$ и $RuSe_2$ (табл. 8, ан. № 7); (е) полифазный агрегат состоящий из маухерита, хромита, серпентина, в маухерите микровключения лаурита (табл. 6, ан. № 13) и фазы ЭПГ непостоянного состава $(Ir, Rh, Ni, Pt, Pd, As, Sb, S)$. Аббревиатура: Lrt – лаурит RuS_2 , Erl – эрликманит OsS_2 , Tol – толовкид $IrSbS$, Chr – хромит, Muc – маухерит $Ni_{11}As_8$, Srp – серпентин.

катионной и анионной групп идентичны или близки к толовкиду $IrSbS$, в котором часть Sb может быть замещена на As, часто присутствует Se (1–15 мас. %). Сульфoантимониды являются продуктом замещения лаурита, находятся в тесном парагенезисе с Ru-Os селенидами (фиг. 9в–д). В сульфoантимониде отсутствует корреляция между S – Se, но имеет место отрицательная корреляция As – Se, Sb – Se (фиг. 12).

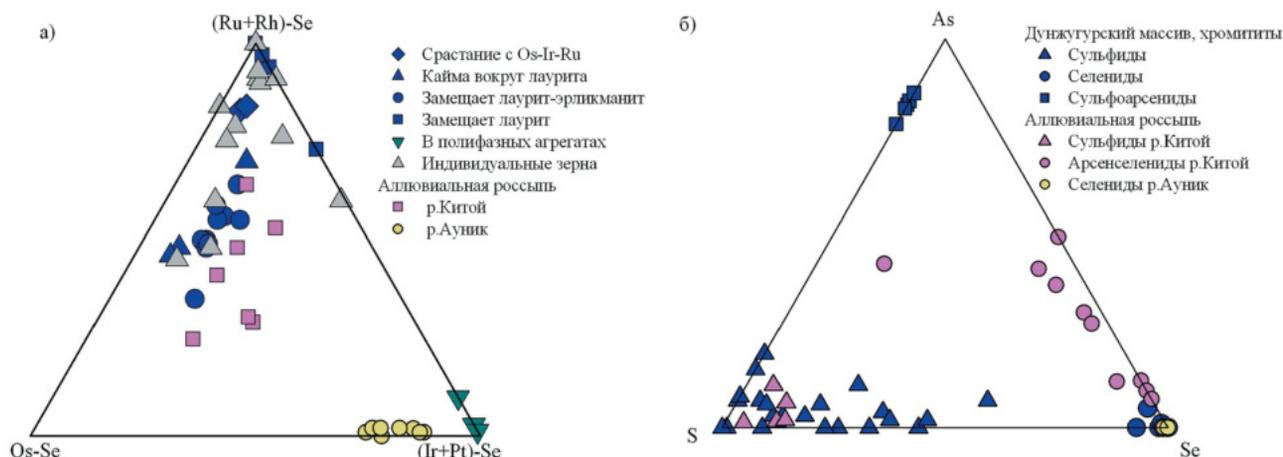
Ru-Os селениды $(Ru, Os)Se_2$ в хромититах Дунжугурского комплекса являются широко распространенными минеральными фазами среди изученных МПГ. В селенидах главными элементами являются Ru и Se, в катионной части практически всегда присутствует Os, присутствует незначительное количество Ir, Rh; в анионной части – Se, практически всегда S и редко As и Sb (фиг. 10, табл. 8). Преобладающей формой нахождения

Ru-Os селенидов являются каймы вокруг лаурита-эрликманита (фиг. 9а–д, 11а–б), границы главного минерала и каймы могут быть четкими, резкими, либо с плавным переходом. Селениды часто формируют микроструктуры замещения по лауриту-эрликманиту, где селенид с другими поздними фазами ЭПГ формируют полифазные агрегаты сложного состава и строения (фиг. 11а, в), в том числе с сульфoарсенидами, сульфoантимониды ЭПГ Ir-подгруппы. Селениды образуют полифазные тонкозернистые агрегаты, состоящие из $(Ru, Os)Se_2$ и силикатных фаз, в том числе и с микровключениями Au (фиг. 11г). Отмечены редкие срastания селенидов с Os-Ir-Ru интерметаллидами (фиг. 8в), либо замещение Ru-Os-Ir интерметаллидов, существенно рутениевого состава (фиг. 8г). Установлены единичные самостоятельные зерна Ru селенидов, размером

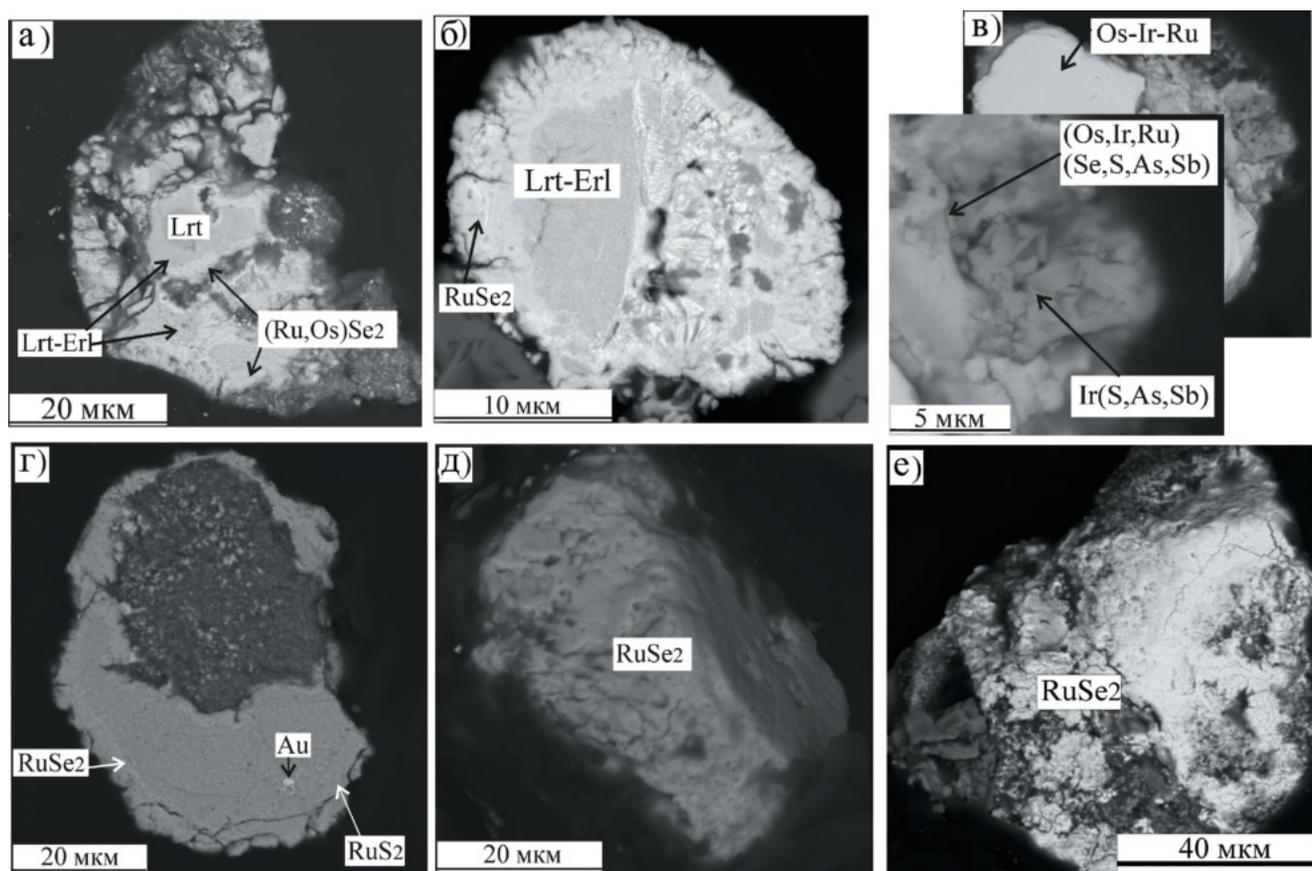
Таблица 7. Химический состав сульфосарсенидов, сульфоантимонидов ЭПГ Iг-подгруппы в хромититах (мас. %)

Образец	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Fe	Ni	Cu	S	As	Sb	Se	Сумма	Примечание
4 2–3	5.41	52.59	4.80	2.66	–	0.33	0.46	–	13.29	20.39	–	–	99.93	Фиг.8_б
14–3	–	60.70	1.93	0.27	–	0.34	1.72	0.43	10.99	23.24	–	–	99.62	Фиг.8_е
4–3	8.84	54.89	–	0.47	–	0.33	–	–	13.11	25.71	–	–	103.35	
С_9–6	–	53.16	2.2	1.69	–	–	–	–	11.03	14.23	14.34	1.01	97.66	Фиг. 11_в
2–1	–	43.92	3.62	1.48	4.47	–	–	–	9.9	5.07	24.44	4.51	97.41	
1–6	14.78	37.21	12.3	–	–	–	–	–	9.4	0.68	23.48	–	97.85	Фиг.9_г
С_9–5	–	46.16	8.32	1.16	–	0.92	0.23	–	8.63	10.83	7.89	9.11	93.25	Фиг.11_в
Формульные коэффициенты														
4 2–3	1	0.04	0.40	0.07	0.04	0.01	0.01	–	0.6	0.40	–	–	–	
14–3	2	–	0.48	0.03	–	0.01	0.04	0.01	0.53	0.47	–	–	–	
4–3	3	0.06	0.38	0.04	0.01	0.01	–	–	0.54	0.46	–	–	–	
9–6	4	–	0.42	0.03	0.02	–	–	–	0.52	0.29	0.18	0.02	–	
2–1	5	–	0.36	0.06	0.02	–	–	0.04	0.49	0.11	0.32	0.09	–	
1–6	6	0.16	0.39	0.25	–	–	–	–	0.59	0.02	0.39	0.00	–	
С_9–5	7	–	0.40	0.14	0.02	0.03	0.01	–	0.45	0.24	0.11	0.19	–	

Примечание: 1–3 – ирарситы IrAsS; 4 – Ir(As, Sb)S; 5–7 – (Os, Ir, Pt, S, As, Sb, Se).



Фиг. 10. Диаграммы состава селенидов ЭПГ: (а) катионный состав, (б) анионный состав. Составы селенидов россыпей р. Китой (Восточный Саян) и Ауник (западное Забайкалье) по (Airiyants et al., 2020, 2022; Kiseleva et al., 2021).



Фиг. 11. Снимки СЭМ зерен Ru-Os селенидов: (а, б) реликт лаурита-эрликманита $(Ru, Os)_2Se_2$ (табл. 6, ан. №№ 11, 12), замещается селенидом $(Ru, Os)Se_2$ (табл. 8, ан. № 5); (б) реликт лаурита-эрликманита (табл. 6, ан. № 9) замещается $(Ru, Os)Se_2$, внутренняя зона имеет промежуточный состав $(Os, Ru)(S, Se)$, кайма $RuSe_2$ (табл. 8, ан. № 11); (в) срастание Os-Ir-Ru интерметаллида (табл. 5, ан. № 2) с лаурит-эрликманитом (табл. 6, ан. № 7), который замещается фазами $(Os, Ir, Ru)(Se, S, Sb, As)$ (табл. 7, ан. № 7; табл. 7, ан. №№ 3, 12) и $Ir(S, As, Sb)$ (табл. 7, ан. № 4); (г) полифазный агрегат: лаурит RuS_2 с микровключением Au, замещается $RuSe_2$, силикатная фаза в тесном срастании с (Ru, Ir, Os, As, S, Se) ; (д, е) зерна $RuSe_2$ (табл. 8, ан. № 14, 15) с рыхлым, пористым микро рельефом. Аббревиатура: Lrt – лаурит, Erl – эрликманит.

Таблица 8. Химический состав Ru-Os селенидов в хромититах (мас. %)

образец	№ п/п	Os	Ir	Ru	Rh	Pd	Fe	Ni	S	As	Se	Te	Сумма	Примечание
5-4	1	4.62	3.44	34.79			0.60		0.85		57.65		101.95	Фиг. 9_б
18-3	2	2.83	1.17	36.80			0.34		0.13		58.03	4.44	103.74	Фиг. 8_в
9_1-2	3	1.40	1.40	39.93				0.44	1.18		57.56		100.51	Фиг. 11_в
Р11_4-3	4	13.48	2.68	27.86			0.18	0.37	0.25		56.32		101.14	Фиг. 9_а
2_13_5	5	9.99	4.68	33.66					0.68		51.57		100.58	Фиг. 11_а
7-7	6	12.14	5.11	30.23	0.35	0.22		0.45	0.78		53.59		102.42	замещает RuS ₂
2_9-4	7			39.96					1.18		57.87		99.46	Фиг. 9_д
1-1	8			39.74			0.39		1.31		58.02		99.46	Фиг. 9_г
5-1	9			39.81	0.34			0.95	0.88		60.17		102.15	замещает RuS ₂
8-2	10		1.44	42.05	0.69	0.31		0.53	8.83		49.47		103.32	Фиг. 9_в
9-2	11	8.23	3.45	32.52		0.00	0.42	0.27	0.91	0.36	53.61		99.77	Фиг. 11_б
10-6	12	6.25	4.04	34.68				0.39	1		54.82	0.37	101.55	Фиг. 11_в
3-2	13	10.54	10.43	24.76	0.19	0.13	0.30	0.06	0.14	0.23	49.64	0.39	96.81	Фиг. 8_г
С_1-1	14	8.56	3.12	33.09				0.22	1.17		54.85		101.01	Фиг. 11_е
1_1а-2	15	1.62	1.13	31.97	0.24	0.24	0.74	0.20	0.83	0.12	47.12	0.14	84.35	Фиг. 11_д
Формульные коэффициенты														
5-4	1	0.06	0.05	0.91			0.03		0.07		1.93			
18-3	2	0.04	0.02	0.99			0.02		0.01		1.99	0.09		
9_1-2	3		0.02	1.03			0.00	0.02	0.10		1.90			
Р11_4-3	4	0.20	0.04	0.76			0.01	0.02	0.02		1.98			
2_13_5	5	0.16	0.07	0.99					0.06		1.94			
7-7	6	0.18	0.08	0.85	0.01	0.01			0.07		1.93			
2_9-4	7			1.03				0.02	0.10		1.90			
1-1	8			1.01			0.02		0.11		1.89			
5-1	9			1	0.01			0.04	0.07		1.93			
8-2	10		0.02	0.92	0.01	0.01		0.02	0.61		1.39			
9-2	11	0.12	0.05	0.90			0.02	0.01	0.08	0.01	1.91			
10-6	12	0.09	0.06	0.95				0.02	0.09		1.91	0.01		
3-2	13	0.17	0.17	0.77	0.01		0.02	0.01	0.01	0.01	1.98	0.01		
С_1-1	14	0.12	0.04	0.90				0.01	0.10		1.90			
1_1а-2	15	0.01	0.01	1		0.01	0.02	0.03	0.05		1.95			

20 × 40 микрон, которые имеют “рыхлую” пористую поверхность (фиг. 11д, е). Химический состав селенидов рутения приведен в табл. 8 и на диаграммах составов (фиг. 10а, б). Они имеют значительные вариации состава (мас.%): 24–43 Ru, 0–18 Os, 1–10 Ir, 46–60 Se, 0.2–9 S, до 1 Rh, до 0.7 Ni, до 0.5 Pd, до 0.4 As, в отдельных случаях достигая 3 мас. %; редко присутствует в качестве примеси Te до 4 мас. %. Примечательно, что в каймах селенидов появляется примесь никеля, которая отсутствует в лаурите-эрликманите. Для селенидов характерна отрицательная корреляция для элементов Os – Ru (аналогично и для (Ru, Os) S₂), S-Se (фиг. 12а, б) и отсутствие корреляции Se-As, Se-Sb (фиг. 12в, г).

Pt-Pd содержащие фазы установлены в полифазных агрегатах, сложенных сульфидами и арсенидами никеля, в которых хаотично расположены микрочастицы самородного Os и соединений переменных нестехиометрических составов Pt-Cu-Ni-Sb, Pt-Ru-As, Ir-Rh-Pt-Ni-As, Pd-Pt-Ni-Sb-S, Ir-Ru-Rh-Ni-Pt-S-As, Pd-Ni-As, Pt-Ni-As, Ir-Ni-As, Pd-Ru-Ni-S-Sb (см. фиг. 9е). Примечательной особенностью всех ЭПГ-содержащих фаз данного парагенезиса, в том числе и в лаурите, является отсутствие Se в качестве примеси.

ОБСУЖДЕНИЕ

Хромититы. Обстановки формирования и преобразования

Локализация хромититов в кварц-талк-магнезитовых апосерпентинитах (метасоматиты по мантийным перидотитам), форма рудных тел и химические особенности хромшпинелидов: высокая Cr#, офиолитовый (толеитовый) тренд для параметров Mg#–Cr# (фиг. 6б) (Mg# = Mg/(Mg + Fe), Cr# = Cr/(Cr + Al)), низкое содержание TiO₂ (табл. 4) свидетельствуют о том, что хромититы Дунжугурского массива соответствуют подиформным хромититам мировых офиолитовых комплексов и по составу близки к хромититам I типа Северной ветви офиолитов Восточного Саяна (Киселева и др., 2014), точнее, к хромититам Харанурского массива (фиг. 5а–б). В хромитах происходил вынос Al₂O₃, MgO с формированием высокожелезистых и высокохромистых разностей в процессе серпентинизации и лиственитизации при T около 400 и 300°C соответственно (Johannes, 1969; Рампилова и др., 2021). Такой тип преобразований осуществляется при их гидротермальном изменении (Сазонов, 1978; Sideridis et al., 2022). В хромитах при гидротермальном изменении происходил

одновременный рост параметров f, Y, Z (фиг. 6г–е) (Y = Cr₂O₃/(Cr₂O₃ + Al₂O₃), f = (FeO + Fe₂O₃)/(FeO + Fe₂O₃ + MgO), Z = Fe₂O₃/(Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Al₂O₃). Обогащение хромита магнетитовым миналом, а также кристаллизация сульфидов и арсенидов никеля свидетельствуют о среднетемпературном метаморфизме при T = 450–500°C. Процессы углекислотного метасоматоза при лиственитизации происходят в условиях высокой фугитивности кислорода, достигающей в некоторых участках области стабильности гематита. Развитие гематита по хромиту наблюдалось в одном из образцов хромитита. В процессе метаморфизма происходила перекристаллизация хромита в хроммагнетит и магнетит, при которой высвобождающийся хром и алюминий фиксировались в Cr-содержащем хлорите – кеммерерите. Кроме того, в тальке и серпентине отмечаются повышенные содержания Cr.

Распределение ЭПГ в хромититах, кварц-талк-магнезитовом апосерпентините

Для хромититов характерно обогащение ЭПГ Ir-подгруппы над ЭПГ Pt-подгруппы, что отражает мантийные условия формирования первичных магматических МПГ (Barnes et al., 1985; Leblanc, Nicolas, 1992; Vockrath et al., 2004). В хромититах установлено обогащение Pd, причем уровень содержаний Pt и Pd в них идентичен содержанию в кварц-талк-магнезитовом апосерпентините (фиг. 4). Этот факт позволяет предполагать, что обогащение Pt и Pd происходило на поздних этапах гидротермально-метасоматической проработки пород. Аналогично, в лиственитах, кварц-талк-карбонатных, кварц-карбонатных и кварц-фуксит-карбонатных породах Осипино-Китойского массива, повышенные содержания Rh и Pt приурочены к обогащенным сульфидами зонам (Дамдинов, 2004; Жмодик и др., 2008).

Минеральный парагенезис ЭПГ в хромититах. Последовательность формирования платинометальной ассоциации

В верхнемантийных условиях формировались высокотемпературные Ru–Os сульфиды – лаурит-эрликманит и Os-Ir-Ru интерметаллиды, которые захватывались хромитовыми зернами (Tredoux et al., 1995; González-Jiménez et al., 2014). Согласно экспериментальным данным, лаурит без примеси Os кристаллизуется из расплава при высокой температуре T = 1200–1300°C, давлении P = 5–10 кбар и низкой фугитивности серы fS₂ от –0.39 до +0.07. Уменьшение температуры,

увеличение fS_2 приводит к замещению Ru на Os, и в результате формируется лаурит, богатый осмием — эрликманит. Лаурит с низким содержанием Os, ассоциирующий с самородным осмием, свидетельствует о том, что уровень fS_2 в системе был ниже буфера Os-OsS₂ (Andrews, Brenan, 2002).

В процессе субдукции происходит дегидратация и плавление субдуцирующей плиты с генерацией флюидов, содержащих As и Sb. Взаимодействие этих флюидов с мантийными перидотитами и хромититами приводит к тому, что первичные МПГ замещаются сульфоарсенидами, сульфоантимонидами иридия — ирарситом, толовкитом (фиг. 8б, 9в, д).

Снижение температуры, серпентинизация, взаимодействие флюид-порода с участием восстановленных флюидов (H₂, CH₄), предположительно мантийного происхождения, приводит к неустойчивости первичных фаз МПГ. При этом происходит десульфуризация ранних Ru-Os сульфидов с формированием микрочастиц самородного осмия в лаурите-эрликманите и полифазных агрегатах с сульфидами и арсенидами никеля (Garuti et al., 1997; Zaccarini et al., 2005; Kiseleva, Zhmodik, 2017; Kiseleva et al., 2019).

Халькогениды ЭПГ Ir-подгруппы (RuS₂, RuSe₂, OsS₂, OsSe₂) имеют схожие кристаллографические характеристики — кубическая сингония, Pa-3 группа симметрии, структура типа пирита. Для соединений IrS₂, IrSe₂ установлена орторомбическая сингония, симметрия — Pnam, структура типа марказита (Deu, Jain, 2004). Таким образом, Ru-Os селениды могут также формировать твердые растворы. В свою очередь, селенид иридия изоструктурен сульфиду иридия и также может образовывать твердый раствор. Это важно для понимания процессов формирования селенидов с определенным катионным составом. Ru-Os селениды образуют каймы вокруг лаурита-эрликманита, замещая его (фиг. 9а–г, 11в) и фактически образуя псевдоморфозы по Ru-Os сульфидам, что позволяет относить Ru-Os селениды к самым поздним платинометалльным фазам.

При сравнении Ru-Os селенидов Дунжугурского массива и Ru-Ir-Os селенидов, арсенселенидов россыпи р. Китой (Восточный Саян) и р. Ауник (Западное Забайкалье), установлены различия в составе. Селениды россыпи р. Китой имеют существенно рутениевый катионный состав (Kiseleva et al., 2021; Airiyants et al., 2022), р. Ауник — иридиевый (Airiyants et al., 2020). Это обусловлено тем, что селениды ЭПГ Ir-подгруппы наследуют катионный состав

магматических минералов платиновой группы (фиг. 10а), по которым они развиваются. Ru-Os селениды и селениды иридия имеют разные кристаллографические характеристики. Селениды Ru-Os изоструктурны с Ru-Os сульфидами, а селениды иридия изоструктурны сульфидам иридия (в системе Ir-Cu-Pt). В состав Ru-Os сульфидов может входить от 3 до 15 мас. % Se, далее фиксируется разрыв и затем формируется уже чистый селенид (фиг. 10б).

Для формирования селенидных фаз требуется очень низкое значение параметра S/Se. Содержание Se в хондритах C1 составляет 19.6 г/т, S 5400 г/т, а S/Se 2500 ± 270 (Dreibus et al., 1995). В мантии S/Se имеет диапазон 2850–4350 (Lorand et al., 2003; Smith et al., 2016), при содержании Se 0.075 г/т, S 250 г/т.

Самые низкие отношения S/Se (190–700) определены в сульфидных микрокаплях Платинового Рифа в Скаергаардском расслоенном комплексе (Holwell et al., 2015). Эти данные свидетельствуют о том, что при нормальных условиях селениды ЭПГ Ir-подгруппы имели малую вероятность формироваться в качестве первично магматических фаз, кристаллизующихся из расплава. Отношение S/Se в сульфидах, образовавшихся в постмагматическую стадию, значительно сокращается в связи с увеличением содержания селена. Об этом свидетельствуют более высокие S/Se отношения в магматических пентландитах, по сравнению с вторичным миллеритом. В процессе изменения сульфидов происходит потеря серы (Smith et al., 2016).

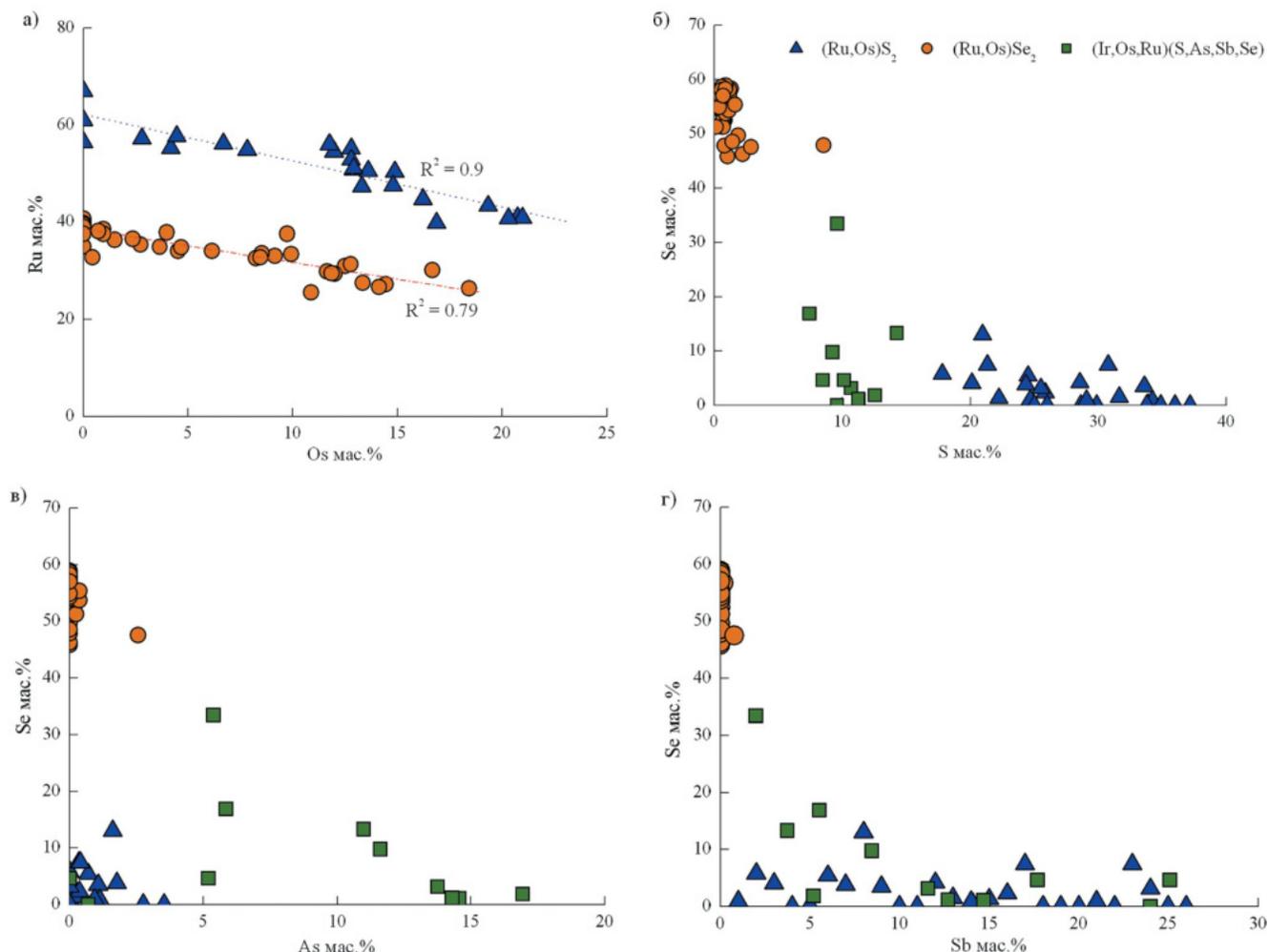
Магматический лаурит практически деплетирован Se по сравнению с эндогенными сульфидами, содержащими примесь Se (Hattori et al., 2004). Примеры природных соединений Se и ЭПГ Ir-подгруппы редки, хотя с развитием высокоразрешающих методов электронной микроскопии количество таких находок возросло (Толстых и др., 1997; Barkov et al., 2017; 2018; Ayrants et al., 2020; Kiseleva et al., 2021). Первые сведения о находке селенида рутения в хромититах Восточного Саяна были представлены и опубликованы в 2016 г. (Киселева и др., 2016). В хромититах Дунитового блока массива Падос-Тундра также обнаружены селениды рутения, и они могли сформироваться в результате потери серы на поздних стадиях эволюции флюида, содержащего H₂O, что привело к значительному снижению параметра S/Se (Barkov et al., 2017).

Селениды серебра и других металлов (Fe, Pb, Cu, Ni, Cd) широко распространены в эпитептермальных Au-Ag месторождениях

и рудопроявлениях, ураноносных песчаниках, где селениды находятся в тесном парагенезисе с гематитом. В вулканогенных массивных сульфидных рудах месторождений Южного Урала Se входит в состав первичных сульфидов и практически не формирует собственных минералов. Тогда как в зонах подводного (субзона вторичного медного обогащения) и континентального окисления (субзона выщелачивания, кварц-пиритовые сажистые пески) этих месторождений установлено более высокое содержание селена, относительно первичных массивных сульфидных руд и широкий спектр селенидной минерализации – галенит-клаусталит (PbS-PbSe), науманнит (Ag₂Se), богдановичит (AgBiSe₂), титманнит (HgSe) (Belogub et al., 2020). Зона окисления формируется в результате окислительного разложения первичных минералов под влиянием атмосферных факторов (сезонные осадки, колебание температуры, атмосферный кислород), а также за счет действия Fe(III) и микроорганизмов и достижения новых минеральных равновесий. При окислении Se-содержащих сульфидных руд из структуры изменяющихся сульфидов высвобождается Se, который выносятся за пределы рудного тела. Согласно экспериментальным и модельным расчетам, область стабильности селенидов расширяется с понижением температуры и в сторону более высоких значений Eh по сравнению с соответствующими сульфидами (Simon et al., 1997). Значение Eh для наиболее распространенных селенидов выше значения Eh для гематит-магнетитового буфера. Также при низких температурах для образования селенидов требуется более низкая f_{Se} по сравнению с f_S , необходимой для формирования соответствующих сульфидов. Это можно объяснить тем, что восстановленные формы селеновой кислоты более устойчивы при более высоких значениях Eh, чем соответствующие формы серной кислоты. Селенидная минерализация в зонах окисления находится в тесном парагенезисе с гематитом, магнетитом и вторичными сульфидами (халькопирит, халькозин, ковеллин). Показателем повышения фугитивности кислорода, кроме присутствия магнетита и гематита, является осаждение барита при окислении сульфидов. Барит наряду с магнетитом и гематитом находится в тесной ассоциации с селенидами в зонах окисления южноуральских месторождений вулканогенных массивных сульфидных руд. Минеральные парагенезисы селенидов в южноуральских рудопроявлениях свидетельствуют о позднем относительно сульфидов происхождении.

Они формируются в окислительных обстановках в окисленных сульфидных рудах, реже в зонах железных шляп (Belogub et al., 2020).

Условия формирования селенидов Pt и Pd наиболее наглядно можно представить на примере всемирно известных крупных Pt-Pd-Au-рудных бразильских месторождений, имеющих селенидную геохимическую специфику и подробно охарактеризованных в работах Кабрал (Cabral et al., 2002_{1, 2}; 2006 и в ряде других работ автора). Селенидная геохимическая специфика является типичной для гидротермальных месторождений жильного типа, сформированных при низких температурах. Pd-Au минерализация Гонго-Соко и Итабира, именуемая как Жакутинга (Бразилия), установлена в секущих гематитовых жилах, локализованных в железорудной формации Итабира. Согласно данным по микротермометрии водных включений в рудовмещающем пластинчатом гематите, температура гомогенизации составляет около 160°C и соленость раствора от 10 до 11 мас.% эквивалента NaCl. Полученная температура гомогенизации является минимальной температурой образования селенидной минерализации для Гонго-Соко. Известно, что в случае отсутствия геобарометрической информации для поправки на давление, предварительно верхний предел температуры формирования селенидных минералов оценивается в 300°C, поскольку их большая часть образуется при $T < 300^\circ\text{C}$ (Simon et al., 1997). Углеродные включения из пластинчатого гематита с участка Итабира гомогенизовались при температурах до 450 °C, водные включения – около 300°C. Однако температура образования благороднометалльной ассоциации ограничивается по включениям барита и каолинита в хонгшите, рассекающем пластинки гематита, и не превышает 300°C. Селениды ЭПГ, установленные на крупнейшем золоторудном месторождении бонанцевого типа Серра Пелада (провинция Каракас, северная Бразилия), приурочены к палладистому золоту Au₇Pd и представлены соединениями Pd-Pt-Se, Pd-Hg-Se, Pd-Bi-Se. Месторождение локализовано в архейской толще, состоящей из слабометаморфизованных конгломератов, песчаников, доломитов и алевролитов. Близповерхностные бонанцевые руды встречаются в брекчированной, кварцсодержащей глинистой массе. На более глубоких горизонтах рудная минерализация локализована в брекчированных углеродистых породах с различным содержанием кварца, мусковита, серицита, каолинита, гематита, гетита и оксида



Фиг. 12. Бинарные диаграммы для сульфидов, сульфоарсенидов, сульфоантимонидов и селенидов ЭПГ Ir-подгруппы: (а) Os – Ru; (б) S – Se; (в) As – Se; (г) Sb – Se.

марганца. Агрегаты фаз Pd-Se состава формируют каймы вокруг Au_7Pd , что идентично с формой нахождения селенидов рутения в исследованных хромититах Дунжугурского массива. В кристаллах кварца месторождения Серра Пелада, извлеченного из интервала керна, содержащего Se и обогащенного благородными металлами, была проведена микротермометрия с жидкостными включениями. Первичные включения являются водными и метастабильными, что свидетельствует о температурах ниже $150^{\circ}C$. Жидкие включения гомогенизировались в диапазоне температур от 97 до $135^{\circ}C$, что соответствует диапазону, предложенному для селенидов телетермальных рудопроявлений жильного типа. Предполагается, что первичная благороднометаллическая минерализация связана с низкотемпературными гидротермальными флюидами (Cabral et al., 2002_{1, 2}; 2006). В самородках из россыпного Pt-Pd рудопроявления ручья Коррего Бом Суэссо (провинция

Жераис, Бразилия) отношение $S/Se < 1$. В связи с этим предполагается фракционирование Se из S-содержащих фаз в окислительных условиях при низких температурах. Также окислительные условия в пределах области стабильности гематита отражаются в маложелезистом составе Pt-Pd самородков Коррего Бом Суэссо.

Другой известный объект благороднометаллической селенидной минерализации располагается в зоне регионального структурного несогласия – Au-Pt-Pd-U месторождение Корнейшн Хилл (р. Саус Аллигатор, Австралия) (Wide et al., 1989; Mernagh et al., 1994). Рудная минерализация встречается в микротрещинах кварц-Fe-доломит-гематитовых прожилков. Рассеянная минерализация фиксируется в пределах серицит-хлоритового матрикса и в измененных магматических породах, где она тесно ассоциирует с измененным пиритом. Общая модель формирования оруденения представляется как реакция

высокоокисленных и кислых растворов, генерирующихся из покровной толщи (слабодеформированные гематит-кварцевые песчаники, осадочные брекчии) и гидросферы с восстановительными флюидами кристаллического фундамента (интрузивные породы, вулканогенно-осадочные толщи, карбонаты), циркулирующих по субвертикальным разломам. Изотопные данные свидетельствуют, что минералообразующий флюид имеет метеорное происхождение. На высокую fO_2 указывают процессы замещения хлорита гематитом. Рудное вещество, содержащее Au, Pt, Pd и U, переносилось окисленным (низкий pH), соленым и богатым Ca раствором, в виде оксихлоридных, хлоридных комплексов, при T около 140°C (Wide et al., 1989; Mernagh et al., 1994).

Согласно эмпирическим наблюдениям и экспериментальным данным, селениды Pt, Pd, Ag, Fe, Pb, Cu, Ni, Cd формируются в окислительных условиях при низких температурах (не выше $65\text{--}300^\circ\text{C}$), в растворах соленостью $10\text{--}30$ мас. % экв. NaCl и высокой фугитивности кислорода (fO_2 на $2\text{--}10$ единиц выше гематит-магнетитового буфера) (Simon et al., 1997; Cabral 2002_{1, 2}; 2006; Plotinskaya et al., 2006; Belogub et al., 2020; Беляева, Пальянова, 2023).

Ru-Os селенидная ассоциация в хромититах Дунжугурского массива формировалась позже Ru-Os сульфидов, а Au-Ag селенид формировался на самой поздней стадии гидротермального процесса. Ru-Os селениды образуются в результате гидротермального изменения первичных МПГ. Хромит замещается магнетитом и гематитом, что свидетельствует о высокой фугитивности кислорода, выше магнетит-гематитового буфера $\log fO_2 = -30.5 \div -40$. Se мобилен при низких температурах, воздействии соленых растворов с низким pH и в условиях высокоокислительного флюида (окислительные условия) (Simon et al., 1997; Cabral et al., 2002_{1, 2}; 2006; Plotinskaya et al., 2006; Smith et al., 2016; Belogub et al., 2020). В Se-содержащих хромититах Дунжугурского массива установлена гидротермальная сульфидная ассоциация: хизлевудит, полидимит, пирит, халькопирит, борнит, фишессерит-науманнит Au-Ag сплавы (от 98.99 до 82.83 мас. % Au), медистое золото ($56.0\text{--}54.24$ мас. % Au и $2.87\text{--}2.73$ мас. % Cu) и оксидная ассоциация: магнетит, гематит, гетит.

Для оценки физико-химических параметров формирования селенидной минерализации Дунжугурского офиолитового массива был использован диапазон температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ (фиг. 13а–г) по линии устойчивости сульфида

рутения RuS_2/Ru , при $T = 300^\circ\text{C}$, $\log fS_2 = -20$, $P = 0.5$ кбар. В системе Ag-Au-Se известны науманнит Ag_2Se , фишессерит $(Ag, Au)_2Se$. При температурах выше 133°C существует непрерывный объемно-центрированный кубический твердый раствор $Ag_2Se - Ag_3AuSe_2$ (Osadchii, Echmaeva, 2007), из чего можно допустить, что нижняя граница формирования нашей селенидной минерализации в хромититах, в системе Au-Ag-Se, составляет 133°C .

Фугитивность серы оценивалась по полям устойчивости сульфидов рутения, железа, никеля и меди; фугитивность кислорода – по ассоциации магнетит-гематит (фиг. 13б, г). Линии устойчивости халькопирита ($CuFeS_2/Cu_5FeS_4 + FeS_2$), полидимита ограничивают максимальные значения фугитивности серы $\log fS_2 < -4.5$ при 300°C и $\log fS_2 < -10.5$ при 200°C . Минимальные значения фугитивности серы можно оценить по линии устойчивости лаурита $\log fS_2 = -20$, при 300°C . Значение фугитивности кислорода по ассоциации магнетит-гематит оценивается как $\log fO_2$ (-30.5) при 300°C и fO_2 (-40.5) при 200°C . Для халькогенидов ЭПГ Ir-подгруппы термодинамические данные отсутствуют. По физическим и химическим свойствам рутений ближе всего к железу, поэтому мы предприняли попытку качественно оценить физико-химические параметры образования Ru-Os селенидов на примере ферроселита $FeSe_2$, принимая во внимание, что минимальные значения фугитивности серы для пирротина Fe_7S_8 ($Fe_7S_8/FeSe_2$) и лаурита RuS_2 (RuS_2/Ru) совпадают и соответствуют $\log fS_2 = (-20)$, при $T = 300^\circ\text{C}$ (фиг. 13а). Для формирования ферроселита ($FeSe_2$) по линии устойчивости $Fe_7S_8/FeSe_2$ параметры фугитивностей составляют при $T 300^\circ\text{C}$ $\log fS_2$ (-11) \div (-20) и $\log Se_2$ (-8) \div (-13) и при $T = 200^\circ\text{C}$ $\log fS_2$ (-16) \div (-25), $\log fSe_2$ (-12) до (-17) соответственно.

Ru-Os сульфиды под воздействием кислых гидротермальных флюидов становятся неустойчивыми, S выносятся флюидом, Se привносится кислыми солеными гидротермальными флюидами из сульфидных руд (в частности, “черных курильщиков”). Значение $\log fSe_2$ оценивается в диапазоне от (-17) до (-8). Se замещает S в кристаллической решетке лаурита при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$.

Как показывают оценки физико-химических параметров по экспериментальным и расчетным данным (Беляева, Пальянова, 2023), ассоциация (Au – Ag) – $AuAgSe_2$ в хромититах Дунжугурского

массива могла формироваться при $T = 300^\circ\text{C}$, $\log f\text{S}_2$ (-4.5) \div (-6.5), $\log f\text{Se}_2$ (-6) до (-16), $\log f\text{O}_2$ (-30.5), но наиболее вероятная температура формирования составляет около 200°C и условия $\log f\text{S}_2$ (-9) \div (-10.5), $\log f\text{Se}_2$ (-13.5) до (-20.5), $\log f\text{O}_2$ (-40) (фиг. 13 а–г).

Замещение Ru-Os сульфидов селенидами этих металлов в хромититах Дунжугурского массива могло произойти на этапах субдукции, либо обдукции, в условиях высокой фугитивности кислорода, воздействии кислых гидротермальных/метаморфогенных флюидов. При $T = 300^\circ\text{C}$ и фугитивности серы ниже (-20) лаурит становится неустойчивым. В процессе локального повышенного отношения Se/S во флюиде, в окислительной обстановке, сера замещается селеном в кристаллической решетке Ru-Os сульфидов. Селениды по сравнению с сульфидами более устойчивы в окислительных обстановках при низких температурах. Важными факторами в возможности замещения Ru-Os сульфидов селенидами этих металлов являются окислительные условия и появление селена в системе, что в мантийных перидотитах реализуется редко.

Pt–Pd фазы, переменного нестехиометричного состава с Ir, Ni, Cu, S, As и Sb в ассоциации с сульфидами и арсенидами никеля формировались в результате перераспределения элементов на этапе серпентинизации и лиственитизации ультрамафитов, обогащая хромититы и вмещающие метасоматиты Pt и Pd.

Схема последовательности формирования минеральных ассоциаций в апосерпентинитах, лиственитах и хромититах представлена в табл. 9.

Потенциальный источник селена для формирования Ru-Os селенидов в хромититах Дунжугурского массива

Офиолиты Дунжугурской островной дуги формировались в супрасубдукционной обстановке энсиматической островной дуги (Dobretsov et al., 2003; Kuzmichev, 2015; Скляр и др., 2016). Признано, что дегидратация погружающейся океанической коры с осадками в зоне субдукции имеет большое значение для процессов метасоматоза, транспортировки рудных компонентов мантийными флюидами и гидротермальными растворами, в том числе происходящих и в мантийном клине (Добрецов и др., 2001; Викентьев и др., 2006; Richard, 2011; Patten et al., 2016).

Поскольку Se весьма необычный элемент для мантийных перидотитов и хромититов, возникает вопрос об его источнике. В лауритах из

хромититов изученных офиолитовых массивов юго-восточной части Восточного Саяна, Se не фиксировался даже в качестве примеси (Киселева и др., 2014; Kiseleva, Zhmodik, 2017; Kiseleva et al., 2020). Необычная селенидная платинометальная минерализация в хромитовых рудах отражает специфические физико-химические условия, состав флюида/гидротермального раствора, возможное локальное влияние вулканогенно-осадочных и черносланцевых толщ на поступление селена в ходе процессов изменения минералов платиновой группы в субдукционных обстановках, либо на этапе обдукции офиолитов. Были определены концентрации селена в вулканогенно-осадочных породах ильчирской свиты, входящих в состав офиолитовой ассоциации, как вероятный источник селена. Содержание селена в сульфидизированных черных сланцах ильчирской вулканогенно-осадочной толщи составляет 6–18 (max 213) г/т (табл. 2).

Предполагаются следующие источники и механизмы формирования Ru-Os селенидной минерализации:

Селен привносился с гидротермально-метаморфогенными флюидами на этапе лиственитизации, при воздействии на серпентиниты углекислых гидротермальных растворов. Источником селена могла быть вулканогенно-осадочная толща ильчирской свиты, подстилающая мантийные перидотиты. Однако изучение гидротермальной рудной минерализации как во вмещающих породах, так и в самих хромититах не подтверждает этого предположения, поскольку если бы селен привносился на этой стадии, то он входил бы в качестве примеси в сульфиды никеля, железа либо формировал собственные фазы с Fe, Pb, Co, Ni в условиях низкой фугитивности серы, как в лиственитах, рудовмещающих кварц-талек-магнезитовых апосерпентинитах, так и в хромититах. Также не установлены селениды Pt и Pd.

Источником селена могли быть породы субдуцирующего слэба, вовлеченные в процессы магмогенерации и затем в гидротермальные процессы. Этот источник, с нашей точки зрения, является наиболее вероятным и подходящим для нашего объекта. Об этом свидетельствуют геологические и геохимические данные о субдукционных обстановках формирования Дунжугурских офиолитов (Добрецов и др., 1985; Кузьмичев, 2004; Скляр и др., 2016). Геохимические характеристики вулканитов из сланцев ильчирской свиты показывают их схожесть с надсубдукционными базальтами островных дуг, что позволяет

Таблица 9. Стадии формирования минеральных ассоциаций в метасоматитах и хромититах Дунжугурского офиолитового массива

	МАГМАТИЧЕСКАЯ СТАДИЯ Верхнемантийные условия	СЕРПЕНТИНИЗАЦИЯ Мантийный клин, над зоной субдукции	ЛИСТВЕНИТИЗАЦИЯ Верхнекоровые условия
(Os-Ir-Ru)	■		
Лаурит (Os,Ru)S ₂	■		
Хромшпинелид	■		
Ирарсит IrAsS		■	
Осмий		■	
Толовкит IrSbS		■	
(Os,Ru)Se ₂		■	
(Ir,Pt,Pd,Ni,Cu,S,As,Sb)		■	
Магнетит		■	
Гематит			■
Хизлевудит Ni ₃ S ₂		■	
(Ni,Fe)		■	
Серпентин		■	
Маухерит Ni ₁₁ As ₈		■	
Au-Ag		■	
Фишессерит Ag ₃ AuSe ₂		■	
Наумманит Ag ₂ Se		■	
FeS ₂			■
Тальк			■
Борнит Cu ₅ FeS ₄			■
Зигенит (Ni,Co) ₃ S ₄			■
Полидимит (Ni,Ni ₂)S ₄			■
Ст-хлорит			■
Магnezит-брейнерит			■
Уранинит UO ₂			■
Киноварь HgS			■
Кварц			■
Фуксит			■

считать эти палеогидротермальные системы продуктами развития Дунжугурской энсиматической островодужной системы (Дамдинов, 2018). Фрагменты субмаринных гидротермально-осадочных сульфидных руд, обогащенных Mn, Ba и Se, присутствуют в составе офиолитовых комплексов юго-восточной части Восточного Саяна (Жмодик и др., 1999; 2006; 2008; Дамдинов, 2018). Замещение Ru-Os сульфидов селенидами происходило в результате извлечения Se из субдуцирующего слэба, с обогащенным селеном осадками, в ходе метасоматических реакций в зоне субдукции (Sillitoe, 1972; Nattori et al., 2002; Richards, 2011). Хромититы, локализованные в перидотитах мантийного клина, подверглись воздействию флюидов, содержащие As, Sb и Se, которые возникли в процессе дегидратации погружающейся вулканогенно-осадочной толщи,

и циркулирующие сквозь мантийные перидотиты, хромититы. Совместное нахождение селенидов рутения с Sb-, As- содержащими фазами ЭПГ Ir-подгруппы указывают на возможное их образование в ходе единого гидротермального процесса в субдукционных обстановках.

Извлечение селена из сульфидов вулканогенно-осадочных толщ могло происходить и на стадии обдукции офиолитов, поскольку мантийные перидотиты надвинуты на вулканогенно-осадочную толщу. Гидротермально-метаморфогенные флюиды в условиях высокой фугитивности кислорода также могли мобилизовать Se из сульфидных руд и океанических осадков, и транспортировать его в перекрывающие перидотиты и хромититы. В них взаимодействуя с лауритом замещали Ru-Os сульфиды на селениды этих металлов.

хромититов. В хромититах установлена “экзотическая” Ru-Os селенидная минерализация.

Os-Ir-Ru интерметаллиды, Ru-Os сульфиды ряда лаурит-эрликманит формировались раньше или близкоодновременно с хромшпинелидами в верхнемантийных условиях в супрасубдукционных обстановках.

При взаимодействии мантийных перидотитов и хромититов с As, Sb-содержащим флюидом, генерирующимся при дегидратации и плавлении субдуцирующей плиты, формируется *сульфоарсенид иридия – ирарсит*, путем замещения первичных МПГ (лаурита-эрликманита и Os-Ir-Ru интерметаллидов).

При снижении температуры, взаимодействии флюид-порода, с участием восстановленных флюидов и в процессе серпентинизации, первичные фазы МПГ становятся неустойчивыми. При этом происходит десульфуризация ранних Ru-Os сульфидов с формированием микрочастиц самородного осмия в лаурит-эрликманите и полифазных агрегатах с сульфидами и арсенидами никеля.

При воздействии кислых селен-содержащих флюидов в окислительной обстановке Se замещает S в лаурите-эрликманите, формируя Ru-Os селенид. Ru-Os селенид является поздней фазой относительно Os-Ir-Ru интерметаллидов, лаурита-эрликманита и сульфоарсенидов иридия. Источником Se, для формирования Ru-Os селенидов в хромититах Дунжугурского офиолитового массива, являлись океанические вулканогенные гидротермально-осадочные отложения с сульфидными минералами. Циркуляция As, Sb, Se-содержащих флюидов сквозь мантийные перидотиты и хромититы в мантийном клине привела к замещению лаурита-эрликманита селенидом, а ирарсита – сульфоантимонидом.

Pt-Pd-содержащие фазы в ассоциации с сульфидами и арсенидами никеля формировались в результате перераспределения Pt и Pd на этапе серпентинизации и лиственизации ультрамафитов, обогащая хромититы и вмещающие метасоматиты Pt и Pd.

Широкие вариации состава самородного золота, обнаруженного совместно с минералами платиновой группы, также свидетельствуют о многостадийности процессов изменения пород офиолитового комплекса и формирования благороднометалльной минерализации. Наличие в хромититах Дунжугурского офиолитового массива селенидов Au и Ag вместе с селенидами рутения указывают на низкотемпературные гидротермальные условия минералообразования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.В. Хлестова за помощь в исследовании платинометалльной минерализации методом сканирующей электронной микроскопии. Выражаем благодарность Г.А. Пальяновой, И.Н. Мяжкой за консультации и помощь в подготовке статьи. Выражаем благодарность рецензентам за конструктивные комментарии и замечания, которые позволили значительно улучшить рукопись.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИГМ СО РАН (№ 122041400193–7), при поддержке Министерства науки и высшего образования (грант РФФИ 19–05–00764а). Работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Блинов И.А.* Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // Литосфера. 2015. № 1. С. 65–74.
- Беляева Т.В., Пальянова Г.А.* Сульфиды и селениды серебра в рудах Au-Ag эпитеpmальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Геология руд. месторождений. 2023. Т. 65. № 1. С. 74–108.
- Бурьянова Е.З.* Термодинамический аспект условий образования селенидов Fe, Pb, Zn, Cd и самородного селена в осадочных породах // Геохимия. 1969. № 12. С. 1451–1464.
- Викентьев И.В., Молошаг В.П., Юдовская М.А.* Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. № 2. С. 91–125.
- Геология и метаморфизм Восточного Саяна / Ред. Добрецов Н.Л., Игнатович В.И. / Новосибирск: Наука, 1988. 192 с.
- Гордиенко И.В., Добрецов Н.Л., Жмодик С.М., Рошкетеев П.А.* Многоэтапная покровная тектоника юго-восточной части Восточного Саяна и ее роль в формировании золоторудных месторождений // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 1. С. 134–147.
<https://doi.org/10.15372/GiG2020185>
- Дамдинов Б.Б.* Нетрадиционные типы благороднометалльной минерализации в офиолитах Восточно-Саянского и Джидинского поясов (минералогия, геохимия, генезис). Дисс... канд. геол.-мин. наук. Улан-Удэ, 2004. 207 с.
- Дамдинов Б.Б.* Типы благороднометалльного оруденения юго-восточной части Восточного Саяна: состав, условия

- формирования и генезис. Дисс... док.геол.-минер.наук. Улан-Удэ, 2018. 480 с.
- Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Медведев В.Н., Скляров Е.В.* Офиолиты и олистостромы Восточного Саяна / В кн.: “Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии”. Новосибирск: Наука, 1985. С. 34–58.
- Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.* Глубинная геодинамика. Новосибирск: Издательство СО РАН Филиал “ГЕО”. 2001. 409 с.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Пономарчук В.А., Травин А.В.* Рb-S изотопная систематика золоторудных месторождений юго-восточной части Восточного Саяна // Доклады АН. 1999. Т. 366. № 3. С. 392–394.
- Жмодик С.М., Постников А.А., Буслев М.М., Миронов А.Г.* Геодинамика Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса в неопротерозое – раннем палеозое, закономерности формирования и локализации благороднометалльного оруденения // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 183–197.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С.* Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 2008. 304 с.
- Киселева О.Н., Жмодик С.М., Дамдинов Б.Б., Агафонов Л.В., Белянин Д.К.* Состав и эволюция платинометалльной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 333–349.
- Киселева О.Н., Айриянц Е.В., Жмодик С.М., Белянин Д.К.* Селениды рутения в хромититах Дунжугурского офиолитового комплекса // Материалы Всероссийской конференции с международным участием “Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов (I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова)”, 25 мая 2016 г., Санкт-Петербург, Горный университет – СПб: Изд-во СПГУ. 2016. С. 71–74.
- Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И.* Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968. 197 с.
- Полеховский Ю.С., Тарасова И.П., Нестеров А.Р., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю.* Судовикивит PtSe₂ – новый селенид платины из метасоматитов южной Карелии // Доклады АН. 1997. Т. 354. № 1. С. 82–85.
- Петровская Н.В.* Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука, 1973. 347 с.
- Рампилова М.В., Рипп Г.С., Рампилов М.О., Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б., Посохов В.Ф.* Изотопно-геохимические особенности апогипербазитовых метасоматитов Саяно-Байкальской складчатой области // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 9. С. 1246–1263.
- Сазонов В.Н.* Хром в гидротермальном процессе (на примере Урала). М.: Наука, 1978. 287 с.
- Синдеева Н.Д.* Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 241 с.
- Скляров Е.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Кузьмичев А.Б., Лавренчук А.В., Переляев В.И., Щипанский А.А.* Бониниты и офиолиты: проблемы их соотношения и петрогенезиса бонинитов // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 1. С.163–180
- Толстых Н.Д., Кривенко А.П., Поспелова Н.Л.* Необычные соединения иридия, осмия, рутения с селеном, теллуром и мышьяком из россыпей реки Золотой (Западный Саян) // ЗВМО. 1997. Ч. СХХVI. № 6. С. 23–34.
- Эгель Л.Е.* Экзогенные месторождения селена. М.: “Госгеолтехиздат”, 1962. 141 с.
- Airyants E.V., Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Belyanin D.K., Ochirov Y.C.* Platinum-Group Minerals in the Placer of the Kitoy River, East Sayan, Russia // Minerals. 2022. 12. 21.
- Airyants E.V., Belyanin D.K., Zhmodik S.M., Agafonov L.V., Romashkin P.A.* Chemical composition and origin of platinum group minerals from placers of the Aunik River, Buryatia, Russia // Ore Geol. Rev. 2020. V. 120. 103453.
- Andrews D.R.A., Brenan J.M.* Phase-equilibrium constraints of the magmatic origin of laurite and Os–Ir alloy // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 1705–1716.
- Barkov A.Y., Nikiforov A.A., Tolstykh N.D., Shvedov G.I., Korolyuk V.N.* Compounds of Ru–Se–S, alloys of Os–Ir, framboidal Ru nanophases and laurite–clinocllore intergrowths in the Pados-Tundra complex, Kola Peninsula, Russia // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 613–622.
<https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029–2666>
- Barkov A.Y., Shvedov G.I., Silyanov S.A., Martin R.F.* Mineralogy of platinum-group elements and gold in the ophiolite-related placer of the river Bolshoy Khailyk, Western Sayan, Russia // Minerals. 2018. 8. 247.
- Barnes S.-J., Mansur E.T.* Distribution of Te, As, Bi, Sb, and Se in mid-ocean ridge basalt and komatiites and in picrites and basalts from large igneous provinces: implication for the formation of magmatic Ni-Cu-platinum group element deposits // Econ. Geol. 2022. V 117 (8). P. 1919–1933.
- Belogub E.V., Ayupova N.R., Krivovichev V.G., Novoselov K.A., Blinov I.A., Charykova M.V.* Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: A review // Ore Geol. Rev. 2020. V. 122. 103500.
- Bockrath C., Ballhaus C., Holzheid A.* Fractionation of the platinum-group elements during mantle melting // Science. 2004. V. 305. P. 1951–1953.
- Barnes S.J., Naldrett A.J., Gorton M.P.* The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas // Chem. Geol. 1985. V. 53. P. 303–323.
- Cabral A.R., Lehmann B.* Palladium and platinum minerals

- from the Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajas mineral province, northern Brazil // *Canad. Mineral.* 2002₁. V. 40. P. 1451–1463.
- Cabral A.R., Lehmann B., Kwitko R., Galbiatti H.F., Fereira M.C.* Palladseite and its oxidation: evidence from Au-Pd vein-type mineralization (jacutinga), Cauê iron-ore mine, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil // *Miner. Mag.* 2002₂. V. 66 (2). P. 327–336.
- Cabral A.R., Beaudoin G., Kwitko-Ribeiro R., Lehmann B., Polônia J.C., Choquette M.* Platinum-palladium nuggets and mercury-rich palladiferous platinum from Serro, Minas Gerais, Brazil // *Canad. Mineral.* 2006. V. 44. P. 385–397.
- Cabri L.J.* The platinum group minerals / In the *Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum Group Elements*. Published for the Geological Society of CIM. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Montreal, QC, Canada. 2002. V. 54. P. 13–131.
- Dey By.S., Jain V.K.* Platinum Group Metal Chalcogenides. Their syntheses and application in catalysis and materials science // *Platinum Metals Review*. 2004. V. 48 (1). P. 16–29.
- Dreibus G., Palme H., Spettek B., Zipfel J., Wänke H.* Sulfur and selenium in chondritic meteorites // *Meteoritics*. 1995. V. 30. P. 439–445.
- Dobretsov N.L., Buslov M.M., Vernikovskiy V.A.* Neoproterozoic to Early Ordovician evolution of the Paleo-Asian ocean: Implications for the break-up of Rodinia // *Gondwana Res.* 2003. V.6. P. 143–159.
- Garuti G., Zaccarini F.* In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature evidence from serpentinized and weathered chromitites of the Vourinos complex (Greece) // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. P. 611–626.
- González-Jiménez J.M., Griffin W.L., Gervilla F., Proenza J.A., O'Reilly S.Y., Pearson N.J.* Chromitites in ophiolites: How, where, when, why? Part I. A review and new ideas on the origin and significance of platinum-group minerals // *Lithos*. 2014. V. 189. P. 127–139.
- Hattori K.H., Arai S., Clarke D.B.* Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 637–650.
- Holwell D.A., Keays R.R., McDonald I., Williams M.R.* Extreme enrichment of Se, Te, PGE and Au in Cu sulfide microdroplets: evidence from LA-ICP-MS analysis of sulfides in the Skaergaard Intrusion, east Greenland // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. 170:53.
- Howard J.H.* Geochemistry of selenium: Formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxidizing sulfide and uranium deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. 1665–1678.
- Jedwab J., Cervelle B., Gouet G., Hubaut X., Piret P.* The new platinum selenide luberoite Pt₅Se₄ from the Lubero Region (Kivu-province, Zaire) // *Eur. J. Mineral.* 1992. V. 4. № 4. P. 683–692.
- Johannes W.* An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ // *Amer. J. Sci.* 1969. V.267. № 9. P. 1087–1104.
- Khain E.V., Bibikova E.V., Kröner A., Zhuravlev D.Z., Sklyarov E.V., Fedotova A.A., Kravchenko-Berezhnoy I.R.* The most ancient ophiolite of the Central Asian fold belt: U–Pb and Pb–Pb zircon ages for the Dunzhugur Complex, Eastern Sayan, Siberia, and geodynamic implications // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 199. P. 311–325.
- Kiseleva O., Zhmodik S.* PGE mineralization and melt composition of chromitites in Proterozoic ophiolite complexes of Eastern Sayan, Southern Siberia // *Geoscience Frontiers*. 2017. V. 8. P. 721–731.
- Kiseleva O., Airiyants E., Belyanin D., Zhmodik S.* Hydrothermal remobilization platinum group elements and their secondary minerals in chromitite deposits of the Eastern Sayan ophiolites (Russia) / *E3S Web Conf.*, 98. 2019. 08014.
- Kiseleva O. N., Airiyants E.V., Belyanin D.K., Zhmodik S.M.* Podiform chromitites and PGE mineralization in the Ulan-Sar' dag ophiolite (East Sayan, Russia) // *Minerals*. 2020. 10. 141. <https://doi.org/10.3390/min10020141>
- Kiseleva O., Ochirov Yu., Zhmodik S., Nharara B.* Platinum-group minerals from alluvial placers of the Kitoy river (south-east part of East Sayan, Russia) / *Geophysical Research Abstracts EGU21–14020*. EGU General Assembly. 2021. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21–14020>
- Kuzmichev A.B.* Neoproterozoic accretion of the Tuva-Mongolian massif, one of the Precambrian terranes in the Central Asian Orogenic Belt. In *Composition and Evolution of Central Asian Orogenic Belt: Geology, Evolution, Tectonics, and Models*; Kroner, A., Ed.; Borntraeger Science Publishers: Stuttgart, Germany, 2015. P. 66–92.
- Lorand J.-P., Alard O., Luguet A., Keays R.R.* Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: Inferences from the Massif Central xenolith suite (France) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 4137–4151.
- Leblanc M., Nicolas A.* Ophiolitic chromites // *Int. Geol. Rev.* 1992. V. 34. P. 653–686.
- Mernagh T.P., Heinrich C.A., Leckie J.F., Carville D.P., Gilbert D.J., Valenta R.K., Wybom L.A.I.* Chemistry of low-temperature hydrothermal gold, platinum, and palladium (\pm uranium) mineralization at Coronation Hill, northern territory, Australia // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. P. 1053–1073.
- Naldrett A.J., Duke J.M.* Platinum metals in magmatic sulfide ores // *Science*. 1980. V. 208 (4451) P. 1417–1424.
- Nickel E.H.* An unusual occurrence of Pd, Pt, Au, Ag and Hg minerals in the Pilbara region of Western Australia // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 419–433.
- Osadchii E.G., Echmaeva E.A.* The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405° K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell

- technique // *Amer. Mineral.* 2007. V. 92. № 4. P. 640–647
- Patten C.J.C., Pitcairn I.K., Teagle D.A.H., Harris M.* Mobility of Au and related elements during the hydrothermal alteration of the oceanic crust: implications for the sources of metals in VMS deposits // *Miner. Depos.* 2016. V. 51. P. 179–200.
- Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Voblya P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N.* Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4 // *Physics Procedia.* 2016. V. 84. P. 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
- Plotinskaya O. Yu., Kovalenker V.A., Seltmann R., Stanley C.J.* Te and Se mineralogy of the high-sulfidation Kochbulak and Kairagach epithermal gold telluride deposits (Kurama Ridge, Middle Tien Shan, Uzbekistan) // *Mineral. Petrol.* 2006. V. 87. P. 187–207.
- Richards J.P.* Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins // *Ore Geol. Rev.* 2011. V. 40. I. 1. P. 1–26.
- Sideridis A., Koutsovitis P., Tsikouras B., Karkalis C., Hauzenberger C., Zaccarini F., Tsitsanis P., Lazaratou C.V., Skliros V., Panagiotaras D.* Pervasive listwaenitization: the role of subducted sediments within mantle wedge, W. Chalkidiki ophiolites, N. Greece // *Minerals.* 2022. 12. 1000.
- Sillitoe R.L.* A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. // *Economic Geology.* 1972. V.67. P. 184–197.
- Simon G., Kesler S.E., Essene E.J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: II. Application to selenide-bearing ore deposits // *Econ. Geol.* 1997. V. 92. P. 468–484.
- Smith J.W., Holwell D.A., McDonald I., Boyce A.J.* The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni–Cu–PGE sulfide deposits: A cautionary case study from the northern Bushveld Complex // *Ore Geol. Rev.* 2016. V. 73. P. 148–174.
- Stockman H.W., Hlava P.F.* Platinum-group minerals in Alpine chromitites from southwestern Oregon // *Econ. Geol.* 1984. V. 79. P. 492–508.
- Tredoux M., Lindsay N.M., Davies G., McDonald J.* The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism // *S. Afr. J. Geol.* 1995. V. 98. P. 157–167.
- Wilde A.R., Bloom M.S., Wall V.J.* Transport and deposition of gold, uranium and platinum-group elements in unconformity-related uranium deposits // *Econ. Geol. Monograph.* 1989. V. 6. P. 637–650.
- Windley B.F., Alexeiev D., Xiao W.J., Kröner A., Bardarch G.* Tectonic models for accretion of the Central Asian Orogenic Belt // *J. Geol. Soc. Lond.* 2007. V. 164. P. 31–47.
- Yudovskaya M.A., Distler V.V., Chaplygin I.V., Mokhov A.V., Trubkin N.V., Gorbacheva S.A.* Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands // *Miner. Depos.* 2006. V. 40. P. 828–848.
- Zaccarini F., Proenza J.A., Ortega-Gutiérrez F., Garuti G.* Platinum group minerals in ophiolitic chromitites from Tehuiztingo (Acatlán complex, southern Mexico): Implications for postmagmatic modification // *Miner. Petrol.* 2005. V. 84. P. 147–168.
- Zhmodik S.M., Buslov M.M., Damdinov B.B., Mironov A.G., Khubanov V.B., Buyantuyev M.G., Damdinova L.B., Airiyants E.V., Kiseleva O.N., Belyanin, D.K.* Mineralogy, geochemistry and geochronology of the Yehe–Shigna ophiolitic massif, Tuva–Mongolian microcontinent, southern Siberia: evidence for a back-arc origin and geodynamic implications // *Minerals.* 2022. no 390. pp 1–19.

SULFIDE AND SELENIDE PGE MINERALIZATION IN CHROMITITES OF THE DUNZHUGUR OPHIOLITE MASSIF (EAST SAYAN, RUSSIA)

O. N. Kiseleva¹, *, E. V. Ayriyants¹, S. M. Zhmodik¹, and D. K. Belyanin¹

¹*Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: kiseleva_on@igm.nsc.ru*

The paper presents the first data on PGE sulfide and selenide mineralization formed in podiform chromitites at different stages of evolution of the Dunzhugur ophiolite massif. The chromite bodies are localized in listvenitized aposerpentinites, which are part of the Dunzhugur ophiolite complex. The forms of occurrence, microstructural features and compositions of platinum-group minerals in chromitites were studied by scanning electron microscopy. The enrichment of chromitites with a refractory platinum group element (PGE) sulfides and alloys in the Os-Ir-Ru system (IPGE) testify that the formation of magmatic platinum-group minerals (PGMs) occurred under mantle conditions. Primary PGMs were replaced by iridium sulfoarsenides and sulfoantimonides due to the interaction of mantle peridotites and chromitites with As-Sb-bearing fluid generated during dehydration and melting of the subducting slab. Native osmium was formed as a result of desulfurization of magmatic PGE-bearing sulfides with the participation of reduced fluids at the serpentinization stage. The replacement of Ru-Os sulfides by selenides of these metals in chromitites could occur at the stages of subduction or obduction at high oxygen fugacity under the influence of acid hydrothermal/metamorphogenic fluids. A qualitative assessment of physicochemical parameters of the formation of ruthenium selenides was carried out. Oxygen fugacity values estimated from the magnetite-hematite association are $\log fO_2$ (-30.5) at 300°C and $\log fO_2$ (-40.5) at 200°C. The minimum sulfur fugacity value was determined by the stability line of laurite at 300°C, $\log fS_2 = -20$; the maximum sulfur fugacity values—by the stability line of iron and nickel sulfides: $\log fS_2 < -4.5$ at 300°C and $\log fS_2 < -10.5$ at 200°C. The selenium fugacity at $T = 300^\circ\text{C}$ is $\log fSe_2$ (-8...-13); at $T = 200^\circ\text{C}$, $\log fSe_2$ (-12...-17). Au-Ag selenides were formed at $T = 200^\circ\text{C}$, $\log fS_2$ (-9...-10.5); $\log fSe_2$ is from -13.5 to -20.5, $\log fO_2$ (-40). An important factor for the possibility of replacement of Ru-Os sulfides by selenides is Se occurrence in the ore-forming system. The source of Se may be the substance of the subducting slab—volcanogenic-sedimentary rocks containing fragments of Se-rich hydrothermal-sedimentary sulfide ores. They were involved in the processes of magma genesis and accompanying hydrothermal circulation.

Keywords: subduction, ophiolites, chromitites, platinum-group-element mineralization, platinum-group-element selenides