DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.24

УДК 552.321.6

Акцессорная платиноидная минерализация в лерцолитах массива Северный Крака (Южный Урал)

gr MM

Д.Е. Савельев^{*}, Р.А. Гатауллин Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Описаны находки платинометальной минерализации и распределение элементов платиновой группы в лерцолитах массива Северный Крака. Валовые содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) приблизительно на два порядка ниже таковых в хондрите и близки к пиролитовым, относительно которого исследованные лерцолиты обогащены Pd и обеднены Ru. В выделениях минералов платиновой группы (МПГ) установлено присутствие всех ЭПГ (кроме родия) в различных соотношениях. Все выделения подразделяются на три контрастных типа: тугоплавкая триада Os-Ir-Ru, существенно платиновый с участием палладия и палладиево-медный. Практически все найденные зерна МПГ локализованы либо в периферических частях зерен измененных сульфидов (хизлевудит, пентландит), либо в силикатном матриксе в непосредственной близости от сульфидных выделений. На основе установленных минеральных ассоциаций и распределения в них ЭПГ предположен вероятный генезис выделений. Ассоциации Cu-Pd- и Pd-Pt(+Cu)-состава, скорее всего, образовались при кристаллизации сульфидов из экстрагировавшихся частичных расплавов, на что указывают их тесная ассоциация с клинопироксенами и присутствие относительно легкоплавких платиноидов и меди. Ассоциации Pt-Ir- и Os-Ir-Ru(+Pt)-состава, вероятнее всего, являются реститовыми, образованными на месте первичных мантийных сульфидов в результате экстракции более легкоплавких элементов и дальнейшей десульфуризации. Выделение платиноидов в виде собственных минеральных фаз связано с влиянием наложенных низкотемпературных процессов - субсолидусного перераспределения при остывании и последующей серпентинизации.

Ключевые слова: ультрамафиты, офиолиты, лерцолиты, минералы платиновой группы, элементы платиновой группы

Для цитирования: Савельев Д.Е., Гатауллин Р.А. (2023). Акцессорная платиноидная минерализация в лерцолитах массива Северный Крака (Южный Урал). *Георесурсы*, 25(3), с. 208–215. https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.24

Введение

Ультрамафитовые массивы Крака расположены в северном замыкании Зилаирского мегасинклинория (рис. 1). Это четыре тела общей площадью порядка 900 км², разделенные полями вулканогенно-осадочных толщ палеозоя. С севера на юг выделяют Северный, Средний, Узянский и Южный Крака. Массив Северный Крака характеризуется изометричной формой в плане и крупными размерами (20 × 15 км), немного уступая по площади только южному массиву группы. В то же время ультраосновные породы массива Северный Крака характеризуются наилучшей сохранностью первичных верхнемантийных парагенезисов и довольно однородным составом. Примерно 90% площади массива занято шпинелевыми лерцолитами с небольшой долей шпинель-плагиоклазовых разновидностей, остальные 10% приходятся на дуниты, краевые серпентиниты и дайки мафитового состава (диабазы, габбро и продукты их метаморфизма). На большей части территории, занимаемой лерцолитами, породы содержат не более 40% петельчатого серпентина.

Интерес к массиву как перспективному источнику платиноидов возник на рубеже 1990–2000-х годов, когда

* Ответственный автор: Дмитрий Евгеньевич Савельев e-mail: savl71@mail.ru

в регионе начали активно реализовываться тематические программы по поиску хромититов и благороднометального оруденения (Сначев и др., 2001; Сначев и др., 2000; Ковалев и др., 1997). Основными объектами поиска являлись хромититы, несколько проявлений которых на массиве были известны с конца XIX в. (Квятковский, 1931; Фарафонтьев, 1937). Вторым по значению объектом стали плагиоклазовые лерцолиты, в которых, согласно отчету В.П. Логинова (1933), были обнаружены признаки платиноносности в виде «мелких зерен металлов платиновой группы среди редкой и равномерной вкрапленности никелевых сульфидов». В результате анализов было установлено, что концентрация платины в этих породах составляла 300–800 мг/т.

К сожалению, в период проведения тематических работ на хромититы не были выявлены перспективные по запасам новые месторождения, значимость мелких рудопроявлений даже при достаточно высоких концентрациях в них элементов платиновой группы (ЭПГ) невелика. Поиски платиноносных плагиолерцолитов также не дали положительного результата, суммарные содержания платиноидов в изученных пробах составили от 10 до 50 мг/т (Сначев и др., 2001).

Вместе с тем значительные размеры массива и широкое распространение свежих ультрамафитов делают поиски минерализованных зон весьма перспективной задачей, поскольку при обнаружении участков с повышенными концентрациями ЭПГ и собственными минералами платиноидов есть вероятность выявления крупнообъемных



^{© 2023} Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

залежей. В связи с этим основной целью проведенных нами исследований были поиски минеральных форм нахождения платиноидов в лерцолитах.

Материалы и методы

Объектом исследования послужили образцы лерцолитов, собранные в ходе полевых выездов 2018-2022 гг. Основными камеральными методами изучения являлись стандартные петрографический и минераграфический методы (поляризационный микроскоп ПОЛАМ Р-311), для определения валового состава пород проводили химический анализ на петрогенные оксиды («мокрая химия», рентгено-флуоресцентный анализ). Электронномикроскопические исследования и изучение состава минералов проводили в полированных шлифах и шашках на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 4 Compact (Tescan, Чешская Республика) с энергодисперсионным анализатором Xplorer 15 (Oxford Instruments, Великобритания) (ИГ УФИЦ РАН, г. Уфа). Обработку спектров производили автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. При съемке использовали следующие установки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда в диапазоне 3-4 нА, время накопления спектра в точке 60 с в режиме Point&ID. Определения Pt, Pd, Rh, Ru, Ir в лерцолитах Северного Крака выполняли с помощью метода массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) в коллоидно-солевом растворе деионизированной воды, содержащем частицы фракции исследуемой пробы с размерами 1-1000 нм, во ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург).

Геологический очерк

Как отмечено во введении, массив Северный Крака представляет собой крупное геологическое тело, сложенное свежими ультрамафитами (рис. 1). Для массива характерны сильно расчлененный рельеф и сравнительно неплохая обнаженность. Маршрутными исследованиями была охвачена большая часть массива, охарактеризован петрографический, петрохимический и минеральный состав пород (Савельев и др., 2008; Савельев, 2022), проведены структурные исследования, в результате которых удалось выявить закономерности внутреннего строения, отраженные на соответствующей схеме и диаграммах (рис. 1, б-г). Как следует из этих построений, для лерцолитов наиболее характерна ориентировка полосчатости и минеральной сланцеватости субширотного направления с преимущественным простиранием на юго-восток (190-240°) и относительно пологим падением в юго-западные румбы под углом 30-45°.

В обнажениях лерцолиты выглядят достаточно однородными (рис. 2), на поверхности на фоне светло-коричневого оливина хорошо определяются таблитчатые кристаллы энстатита светло-зеленовато-желтого цвета (2–5 мм), более мелкие ярко-зеленые зерна диопсида (0,5–1 мм) и мелкие черные выделения акцессорного хромшпинелида (0,1–1 мм). Большая часть изученных лерцолитов представлена шпинелевой фацией, где единственным акцессорным минералом является хромшпинелид переменного состава. Среди них отмечаются участки, сложенные шпинель-плагиоклазовыми разновидностями лерцолитов, в которых наряду с хромшпинелидом



Рис. 1. Внутренняя структура массива Северный Крака: а – обзорная геологическая схема района массивов Крака, б – элементы залегания минеральной сланцеватости и полосчатости в перидотитах (по данным (Москалева, 1974; Савельев, 2012)) и положение изученных образцов с платинометальной минерализацией; в – распределение нормалей к плоскости минеральной сланцеватости на верхней полусфере равноплощадной проекции; г – диаграмма, построенная по результатам статистической обработки (в) (цветная икала указывает частоту встречаемости значений)



Рис. 2. Общий вид обнажений, образцов и препаратов лерцолитов в проходящем свете и обратно-рассеянных электронах: а – общий вид обнажения; б, в – образцы лерцолита с естественным образом отпрепарированной поверхностью, хромшпинелид и пироксены выступают над основной массой оливина; в, справа – увеличенный фрагмент с выделением минералов; г – изображение шлифа в скрещенных николях, зерно ортопироксена содержит ламели диопсида и паргасита, окружено мелкими зернами оливина и клинопироксена; д – то же изображение в параллельных николях; е – ламели и округлые включения моноклинного пироксена в ромбическом пироксене; ж – РЭМ-снимок ксеноморфных выделений хромшпинелидов в лерцолитах; з – выделения клинопироксена на периферии крупного зерна ортопироксена. Обозначения: amp – амфибол, ol – оливин, орх – ортопироксен, срх – клинопироксен, spl – хромшпинелид, serp - серпентин

и в тесной ассоциации с ним встречается плагиоклаз или продукты его замещения.

Породообразующими минералами шпинелевых лерцолитов являются оливин, ромбический и моноклинный пироксены (рис. 2, в). Проведенные ранее петрографические и минералого-геохимические исследования (Савельев, 2022) позволили выявить в ультрамафитах массива различные типы сочетаний микроструктур и состава минералов, образование которых интерпретируется как результат нескольких мантийных процессов – частичного плавления, перколяции расплавов сквозь рестит, пластического течения и деформационно-индуцированного распада пироксенов. Акцессорные минералы в ультрамафитах представлены хромшпинелидами, сульфидами железа, медно-никелевыми и железоникелевыми сплавами, минералами платиновой группы.

Во внутренней части массива среди перидотитов встречаются редкие маломощные дайки мафических пород, состав которых обычно соответствует габбро. Кроме того, нами выявлены зоны милонитизации, в пределах которых лерцолиты подвержены интенсивной пластической деформации с образованием ультраосновных милонитов – пород, состоящих из чечевицеобразных зерен орто- и клинопироксена, окруженных мелкозернистой массой тех же минералов, а также хромшпинелида и преобладающего оливина.

Результаты

gr M

Маршрутными исследованиями в масштабе 1:50 000 покрыта большая часть центральной и северной частей массива, именно в них значительные площади сложены слабо серпентинизированными породами массивного облика. В значительной степени преобладают шпинелевые лерцолиты, подчиненное значение имеют шпинель-плагиоклазовые разновидности и дуниты.

Акцессорные хромшпинелиды ультрамафитов характеризуются значительными вариациями содержаний алюминия и хрома и содержат мало трехвалентного железа. В лерцолитах преобладают высокоглиноземистые хромшпинелиды (пикотит, хромпикотит с Cr# = 0,2-0,4), более высокохромистые разновидности встречаются в гарцбургитах (хромпикотит, алюмохромит с Cr# = 0,4-0,7), в дунитах и хромититах преобладают высокохромистые алюмохромит и хромит (Cr# = 0,7-0,85). Подробно состав породообразующих минералов из пород массива описан в работе (Савельев, Гатауллин, 2021).

Изучение аншлифов лерцолитов показало широкое распространение в них редкой вкрапленности сульфидов основных металлов (Base Metals Sulfides, BMS), среди которых наиболее широко распространены хизлевудит Ni₃S₂, пирротин Fe_{1-x}S, пентландит (Fe,Ni)₉S₈ и его кобальтсодержащая разновидность (Fe,Ni,Co)₉S₈, реже встречаются халькопирит (CuFeS₂), миллерит (NiS). Помимо сульфидов также обнаружены минералы самородных элементов – аваруит Ni₃Fe, вайрауит CoFe, самородная медь Cu и арсениды (никелин NiAs). Обычно содержание BMS в перидотитах составляет сотые-десятые доли процента, достигая в отдельных случаях 0,5–1 об. %.

В нескольких пробах лерцолитов были определены валовые содержания ЭПГ (табл. 1). Во всех изученных образцах концентрации элементов платиновой группы ниже, чем в хондрите на один-два порядка, но сравнимы с предполагаемыми концентрациями ЭПГ в пиролите.

Для изученных лерцолитов свойственны обеднение рутением по сравнению с исходным пиролитовым материалом и обогащение палладием. Концентрации родия, иридия, платины мало отличаются от таковых для пиролита (рис. 3). Среднее содержание платиноидов составляет 0,028 г/т, что контрастирует с находками минералов платиновой группы в лерцолитах.

Среди изученных нами 20 аншлифов выделения минералов платиновой группы были обнаружены в четырех образцах: Сек-1771, Сек-2153, Сек-2180, Сек-2183, которые представлены довольно свежими лерцолитами с хорошей сохранностью первичных мантийных

N⁰	Проба	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Σ ЭПГ (без Os)
1	CEK-1771	2,3	< 2	20	2,1	12,0	36,4
2	CEK-2153	3,5	< 2	13	4,0	5,8	26,3
3	CEK-2180	3,2	< 2	7,3	2,8	3,0	16,3
4	CEK-2183	2,8	3,5	18	3,3	6,3	33,9

Табл. 1. Валовые содержания элементов платиновой группы в лерцолитах Северного Крака (мг/т)

Рис. 3. Хондрит-нормированные содержания элементов платиновой группы в лерцолитах массива Северный Крака в сравнении с их концентрациями в пиролите. Данные о составе хондрита и пиролита по (McDonough, Sun, 1995)

минералов – оливина, ромбического и моноклинного пироксенов, хромшпинелида (рис. 4, 5). Выделения минералов платиновой группы (МПГ) всегда пространственно ассоциируют с BMS – пирротином (рис. 4, а, б), пентландитом (рис. 4, в, д, е) и хизлевудитом (рис. 5). Из-за очень мелких размеров МПГ (первые микрометры) редко удается получить количественные данные об их составе, но идентифицировать минеральные фазы можно достаточно надежно по качественным спектрам (рис. 4, г, ж).

Расчет состава минеральных фаз МПГ для построения треугольных диаграмм проводили с помощью нормирования к 100% после исключения материала матрицы. В итоге

установили три контрастных типа платинометальной минерализации: 1) тугоплавкий (Os–Ir–Ru), 2) с преобладанием платины и 3) палладиевый (рис. 6). Следует отметить, что выделенные типы часто совмещены в одних и тех же образцах. Минералы представлены сплавами Os–Ir–Ru-состава с преобладанием рутения, реже лауритом, сплавами Pt–Ir-, Cu–Pt–Ni–Pd- и Cu–Pd-состава.

Обсуждение

Повышенные средние содержания ЭПГ в ультрамафитах являются широко известным фактом, однако большая часть исследований по платиноносности и минералогии платиноидов связана с изучением хромититов, где МПГ встречаются как редкие акцессорные минералы, в то время как собственно ультраосновные породы, вмещающие оруденение, редко становятся объектом исследований.

Тем не менее в последние 20 лет появилось немало работ по минералогии ЭПГ в перидотитах из ксенолитов и массивов так называемой «субконтинентальной мантии», например (Ferraris, Lorand, 2015; Lorand et al., 2010; Luguet et al., 2007). В одном из последних крупных обзоров по данной проблеме указывается, что изучение особенностей минералогии ЭПГ в перидотитах имеет большое значение для понимания геохимического поведения высокосидерофильных элементов в верхней мантии (González-Jiménez et al., 2020).

Предыдущие исследования МПГ в перидотитах, производных верхней мантии, показали, что большая часть платиноидов в основном сосредоточена в акцессорных полиметаллических сульфидах системы Ni–Fe–Cu (BMS),

Рис. 4. Субмикронные выделения минералов платиновой группы в лерцолитах Северного Крака и ЭДС-спектры их составов. Обозначения: Срх – клинопироксен, Ol – оливин, Opx – ортопироксен, Pn – пентландит, Po – пирротин, Srp – серпентин

www.geors.ru

gr /m

Рис. 5. Хизлевудит в ассоциации с клинопироксеном и субмикронное выделение палладистой меди на его периферии (обр. Сек-2180). Обозначения: Срх – клинопироксен, Hzl – хизлевудит, Ol – оливин, Орх – ортопироксен, Srp – серпентин

Рис. 6. Диаграммы составов платиноидов из изученных лерцолитов массива Северный Крака

а не в сплавах (Luguet, Reisberg, 2016), как это было предположено на основании экспериментальных данных, показавших весьма высокие коэффициенты распределения ЭПГ (10⁵ – 10⁸) в системе металл – силикатный расплав (Brenan et al., 2016; Mann et al., 2012). Кроме того, в верхней мантии Земли платиноиды также могут образовывать свои собственные минералы, включая сплавы, сульфиды, арсениды, сульфарсениды, теллуриды, висмутиды или станниды (O'Driscoll, González-Jiménez, 2016).

Проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что почти все находки МПГ были сделаны в краевых частях зерен BMS либо в серпентиновой оболочке вблизи с границей этих зерен. При этом зерна BMS находились в пространственной ассоциации либо с оливином (рис. 4), либо с клинопироксеном (рис. 5), и эти различия отразились на составе МПГ: 1) в случае, когда зерно сульфида располагалось на периферии диопсида, в нем произошло выделение минерала Cu–Pd-состава, 2) в зерне, расположенном внутри оливина, сформировался сплав Pt–Ir-состава с небольшой долей меди, 3) в зерне на контакте оливина и ромбического пироксена произошло выделение тугоплавкой Os–Ir–Ru-ассоциации.

Вероятнее всего, первоначально платиноиды входили в состав сульфидов железа и никеля, которые, в свою очередь, образовались из моносульфидного твердого раствора. Однако процессы, которые привели к образованию рассматриваемых выделений, могли быть различными. Наблюдаемые минеральные ассоциации и состав МПГ указывают на следующие вероятные механизмы формирования обогащенных ЭПГ сульфидов. Ассоциации Си-Рd- и Pd-Pt(+Cu)-состава, скорее всего, образовались при кристаллизации сульфидов из экстрагировавшихся частичных расплавов, о чем свидетельствуют их тесная ассоциация с клинопироксенами и присутствие относительно легкоплавких платиноидов и меди. Ассоциации Pt-Ir- и Os-Ir-Ru(+Pt)-состава, вероятно, являются реститовыми, образованными на месте первичных мантийных сульфидов в результате экстракции более легкоплавких элементов и дальнейшей десульфуризации. Это подтверждается данными о том, что тугоплавкие платиноиды (Os, Ir, Ru) легко могут входить в кристаллическую структуру пентландита (Godel et al., 2007; Luguet et al., 2001, 2004), в ассоциации с которым и наблюдались их выделения.

Независимо от того, каким образом были образованы сульфиды с повышенными концентрациями платиноидов, на выделение последних в виде собственных минеральных фаз, по-видимому, оказали влияние наложенные низкотемпературные процессы - субсолидусное перераспределение при остывании и последующая серпентинизация. В ряде работ установлено, что в процессе серпентинизации ЭПГ перераспределяются в дискретные сверхдисперсные фазы (от микро- до наномасштаба) на границах частично дестабилизированных ассоциаций сульфидных минералов мантии (Abrajano et al., 1988; Edwards, 1990; Lorand, 1987; Lorand, Luguet, 2016; Luguet et al., 2004, 2001; Ohnenstetter, 1992; Peregoedova et al., 2004; Prichard et al., 1994 и др.). Этот вывод полностью подтверждается проведенными нами исследованиями. Тесная ассоциация в перидотитах между Ni-Feсульфидами и МПГ предполагает, что ремобилизация платиноидов в основном ограничивается микромасштабом (Lorand et al., 2010; O'Driscoll, González-Jiménez, 2016; Prichard et al., 1994; Lawley et al., 2020).

Тем не менее опыт изучения перидотитов массивов Крака свидетельствует о том, что количество находок МПГ обнаруживает четкую отрицательную зависимость от степени проявления процессов серпентинизации. В полностью серпентинизированных ультрамафитах обычно встречаются лишь хизлевудит и аваруит без включений минералов платиновой группы. Таким образом, можно сделать вывод об увеличении подвижности ЭПГ одновременно с ростом степени серпентинизации пород.

Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–17–00019.

Авторы выражают благодарность рецензентам за тщательный анализ статьи и сделанные замечания, которые позволили улучшить статью.

Литература

Квятковский Р.Э. (1931). Геологическое описание площади между рекой Белой и восточным склоном хребта Ирендык. Росгеолфонд, Центральное фондохранилище.

Ковалев С.Г., Сначев В.И., Савельев Д.Е. (1997). Перспективы платиноносности рудных формаций башкирской части Южного Урала. Известия вузов. Горный журнал, (5–6), с. 34–39.

Логинов В.П. (1933). Отчет о геологических исследованиях в районе перидотитовых массивов в 1932 г. (геологическая съемка М 1:50 000). Росгеолфонд, Центральное фондохранилище, Д. 34676, 55 с.

Москалева С.В. (1974). Гипербазиты и их хромитоносность. Л.: Недра, 279 с.

Савельев Д.Е. (2012). Хромитоносность гипербазитовых массивов Южного Урала: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Уфа, 410 с.

Савельев Д.Е. (2022). Состав и микроструктура лерцолитов Крака как отражение процессов в верхней мантии Уральского подвижного пояса. Геология. Известия Отделения наук о земле и природных ресурсов, (29), с. 38–45.

Савельев Д.Е., Гатауллин Р.А. (2021). Лерцолиты Азнагуловской площади: состав и Р-Т-fO₂ условия образования. Вестник Академии наук Республики Башкортостан, 40(3), с. 15–25. https://doi. org/10.24412/1728-5283-2021-3-15-25

Савельев Д.Е., Сначев В.И., Савельева Е.Н., Бажин Е.А. (2008). Геология, петрогеохимия и хромитоносность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 320 с.

Сначев В.И., Ковалев С.Г., Савельев Д.Е. (2000). Прогнозная оценка хромитоносности массивов Крака: Геол. отчет. Уфа: УНЦ ИГ РАН, 459 л.

Сначев В.И., Савельев Д.Е., Рыкус М.В. (2001). Петрогеохимические особенности пород и руд габбро-гипербазитовых массивов Крака. Уфа, 212 с

Фарафонтьев П.Г. (1937). Геология и хромитовые месторождения района перидотитовых массивов Крака на Южном Урале. Часть II Месторождение хромовых руд района. Росгеолфонд, Центральное фондохранилище, Д. 18767, 377 л.

Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J., Stevens C.M. (1988). Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin. *Chemical Geology*, 71(1–3), pp. 211–222. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7

Brenan J.M., Bennett N.R., Zajacz Z. (2016). Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 1–87. https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.1

Edwards S.J. (1990). Harzburgites and refractory melts in the Lewis Hills Massif, Bay of Islands ophiolite complex: the base-metals and precious-metals story. *The Canadian Mineralogist*, 28(3), pp. 537–552.

Ferraris C., Lorand J.P. (2015). Novodneprite (AuPb₃), anyuiite [Au(Pb, Sb)₂] and gold micro- and nano-inclusions within plastically deformed mantle-derived olivine from the Lherz peridotite (Pyrenees, France): a HRTEM–AEM–EELS study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, pp. 143–150. https://doi.org/10.1007/s00269-014-0706-9

Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D. (2007). Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the reef. *Journal of Petrology*, 48(8), pp. 1569–1604. https://doi.org/10.1093/petrology/egm030

González-Jiménez J.M., Tassara S., Schettino E., Roqué-Rosell J., Farré-de-Pablo J., Saunders J.E., Deditius A.P., Colás V., Rovira-Medina J.J., Dávalos M.G., Schilling M., Jimenez-Franco A., Marchesi C., Nieto F., Proenza J.A., Gervilla F. (2020). Mineralogy of the HSE in the subcontinental lithospheric mantle – An interpretive review. *Lithos*, 372–373, 105681. https:// doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105681

Lawley C.J.M., Petts D.C., Jackson S.E., Zagorevski A., Pearson D.G., Kjarsgaard B.A., Savard D., Tschirhart V. (2020). Precious metal mobility during serpentinization and breakdown of base metal sulphide. *Lithos*, 354–355, 105278. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105278

Lorand J.P. (1987). Cu-Fe-Ni-S mineral assemblages in upper-mantle peridotites from the Table Mountain and Blow-Me-Down Mountain ophiolite massifs (Bay of Islands area, Newfoundland): Their relationships with fluids and silicate melts. *Lithos*, 20(1), pp. 59–76. https://doi. org/10.1016/0024-4937(87)90024-7

Lorand J.-P., Alard O., Luguet A. (2010). Platinum-group element micronuggets and refertilization process in Lherz orogenic peridotite (northeastern Pyrenees, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1–2), pp. 298–310. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.017

Lorand J.-P., Luguet A. (2016). Chalcophile and siderophile elements in mantle rocks: trace elements controlled by trace minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 441–488. https://doi.org/10.2138/ rmg.2016.81.08

Luguet A., Alard O., Lorand J.P., Pearson N.J., Ryan C., O'Reilly S.Y. (2001). Laser-ablation microprobe (LAM)-ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3–4), pp. 285–294. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00357-0

Luguet A., Lorand J., Alard O., Cottin J. (2004). A multi-technique study of platinum group element systematic in some Ligurian ophiolitic peridotites, Italy. *Chem. Geol.*, 208, pp. 175–194. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.04.011

Luguet A., Reisberg L. (2016). Highly Siderophile Element and 1870s Signatures in Noncratonic Basalt-hosted Peridotite Xenoliths: Unravelling the Origin and Evolution of the Post-Archean Lithospheric Mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 305–367. https://doi.org/10.2138/ rmg.2016.81.06

Luguet A., Shirey S.B., Lorand J.-P., Horan M.F., Carlson R.W. (2007). Residual platinum group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12), pp. 3082–3097. https://doi. org/10.1016/j.gca.2007.04.011

Mann U., Frost D.J., Rubie D.C., Becker H., Audétat A. (2012). Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures – Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, pp. 593–613. https://doi.org/10.1016/j. gca.2012.01.026

McDonough W.F., Sun S.-s. (1995). Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), pp. 223–253. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4

O'Driscoll, B., González-Jiménez, J.M. (2016). Petrogenesis of the Platinum-Group Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 489–578. https://doi.org/10.1515/9781501502095-011

Ohnenstetter M. (1992). Platinum group element enrichment in the upper mantle peridotites of the Monte Maggiore ophiolitic massif (Corsica, France): Mineralogical evidence for ore-fluid metasomatism. *Mineralogy and Petrology*, 46, pp. 85–107. https://doi.org/10.1007/BF01160704

Peregoedova A., Barnes S.-J., Baker D.R. (2004). The formation of Pt–Ir alloys and Cu–Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe–Ni–Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems. *Chemical Geology*, 208(1–4), pp. 247–264. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.04.015

Prichard H.M., Ixer R.A., Lord R.A., Maynard J., Williams N. (1994). Assemblages of platinum-group minerals and sulfides in silicate lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite. *Canadian Mineralogist*, 32(2), pp. 271–294.

Сведения об авторах

Дмитрий Евгеньевич Савельев – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, член Отделения наук о Земле и нефтегазовых технологий Академии наук Республики Башкортостан

Институт геологии УФИЦ РАН

Россия, 450077, Уфа, ул. К.Маркса, д. 16/2

Руслан Азатович Гатауллин – младший научный сотрудник

Институт геологии УФИЦ РАН

Россия, 450077, Уфа, ул. К.Маркса, д. 16/2

Статья поступила в редакцию 22.02.2023; Принята к публикации 20.07.2023; Опубликована 30.09.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Accessory mineralisations in lherzolites of Northern Kraka massif (South Urals)

D.E. Saveliev^{*}, R.A.Gataullin

Institute of Geology of the Ufa Federal Research Centre of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation *Corresponding author: Dmitry E. Saveliev, e-mail: savl71@mail.ru

Abstract. The findings of platinum group metal mineralization (PGM) and the distribution of platinum group elements (PGE) in lherzolites of the Northern Kraka massif are described. The total contents of PGE are approximately two orders of magnitude lower than those in chondrite and are close to pyrolite, relative to which the studied lherzolites are enriched in Pd and depleted in Ru. In segregations of PGMs, the presence of all PGEs (except rhodium) in various proportions was established. All found grains are divided into three contrasting types: the refractory triad Os-Ir-Ru, essentially platinum with the participation of Pd, and Cu-Pd. Almost all found PGM grains are localized either in the peripheral parts of grains of altered sulfides (heazlewoodite, pentlandite) or in the silicate matrix in the immediate vicinity of sulfide segregations. Based on the mineral associations and PGE distribution, a probable genesis of segregations has been suggested. Associations of Cu-Pd and Pd-Pt(+Cu) composition most likely formed during the crystallization of sulfides from the extracted partial melts. This is indicated by their close association with clinopyroxenes and the presence of relatively fusible platinoids and copper. The associations of Pt-Ir and Os-Ir-Ru(+Pt) composition are most likely restitic, formed in place of primary mantle sulfides as a result of extraction of more fusible elements and further desulphurization. The isolation of platinoids as their own mineral phases is associated with the influence of superimposed low-temperature processes – subsolidus redistribution during cooling and subsequent serpentinization.

Keywords: ultramafic rocks, ophiolite, lherzolite, platinum group metal mineralization, platinum group elements

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22–17–00019.

The authors express their gratitude to the reviewers for the careful analysis of the article and comments that improved the article.

Recommended citation: Saveliev D.E., Gataullin R.A. (2023). Accessory mineralisations in lherzolites of Northern Kraka massif (South Urals). *Georesursy = Georesources*, 25(3), pp. 208–215. https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.24

References

Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J., Stevens C.M. (1988). Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin. *Chemical Geology*, 71(1–3), pp. 211–222. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7

Brenan J.M., Bennett N.R., Zajacz Z. (2016). Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 1–87. https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.1

Edwards S.J. (1990). Harzburgites and refractory melts in the Lewis Hills Massif, Bay of Islands ophiolite complex: the base-metals and precious-metals story. *The Canadian Mineralogist*, 28(3), pp. 537–552.

Farafontiev P.G. (1937). Geology and Chromite Deposits of the Kraka Peridotite Massifs in the South Urals. Ufa, Rosgeolfond (In Russ.)

Ferraris C., Lorand J.P. (2015). Novodneprite (AuPb₃), anyuiite [Au(Pb, Sb)₂] and gold micro- and nano-inclusions within plastically deformed mantle-derived olivine from the Lherz peridotite (Pyrenees, France): a HRTEM–AEM–EELS study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, pp. 143–150. https://doi.org/10.1007/s00269-014-0706-9

Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D. (2007). Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the reef. *Journal of Petrology*, 48(8), pp. 1569–1604. https://doi.org/10.1093/petrology/egm030

González-Jiménez J.M., Tassara S., Schettino E., Roqué-Rosell J., Farré-de-Pablo J., Saunders J.E., Deditius A.P., Colás V., Rovira-Medina J.J., Dávalos M.G., Schilling M., Jimenez-Franco A., Marchesi C., Nieto F., Proenza J.A., Gervilla F. (2020). Mineralogy of the HSE in the subcontinental lithospheric mantle – An interpretive review. *Lithos*, 372–373, 105681. https:// doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105681

Kovalev S.G., Snachev V.I., Saveliev D.E. (1997). Prospects for platinum-bearing ore formations of the Bashkir part of the Southern Urals. *Minerals and Mining Engineering = Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurna*, (5–6), pp. 34–40. (In Russ.)

Kvyatkovskii R.E. (1929). Geological description of the area between the Belaya river and the eastern slope of the Irendyk ridge. Ufa, Rosgeolfond (In Russ.)

Lawley C.J.M., Petts D.C., Jackson S.E., Zagorevski A., Pearson D.G., Kjarsgaard B.A., Savard D., Tschirhart V. (2020). Precious metal mobility during serpentinization and breakdown of base metal sulphide. *Lithos*, 354–355, 105278. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105278

Loginov V.P. (1933). Report on geological investigations in the area of peridotite massifs in 1932 (geological survey M 1:50 000). Ufa, Rosgeolfond (In Russ.)

Lorand J.P. (1987). Cu-Fe-Ni-S mineral assemblages in upper-mantle peridotites from the Table Mountain and Blow-Me-Down Mountain ophiolite massifs (Bay of Islands area, Newfoundland): Their relationships with fluids and silicate melts. *Lithos*, 20(1), pp. 59–76. https://doi. org/10.1016/0024-4937(87)90024-7

Lorand J.-P., Alard O., Luguet A. (2010). Platinum-group element micronuggets and refertilization process in Lherz orogenic peridotite (northeastern Pyrenees, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1–2), pp. 298–310. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.017

Lorand J.-P., Luguet A. (2016). Chalcophile and siderophile elements in mantle rocks: trace elements controlled by trace minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 441–488. https://doi.org/10.2138/ rmg.2016.81.08

Luguet A., Alard O., Lorand J.P., Pearson N.J., Ryan C., O'Reilly S.Y. (2001). Laser-ablation microprobe (LAM)-ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3–4), pp. 285–294. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00357-0

Luguet A., Lorand J., Alard O., Cottin J. (2004). A multi-technique study of platinum group element systematic in some Ligurian ophiolitic peridotites, Italy. *Chem. Geol.*, 208, pp. 175–194. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.04.011

Luguet A., Reisberg L. (2016). Highly Siderophile Element and 1870s Signatures in Noncratonic Basalt-hosted Peridotite Xenoliths: Unravelling the Origin and Evolution of the Post-Archean Lithospheric Mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 305–367. https://doi.org/10.2138/ rmg.2016.81.06 Luguet A., Shirey S.B., Lorand J.-P., Horan M.F., Carlson R.W. (2007). Residual platinum group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12), pp. 3082–3097. https://doi. org/10.1016/j.gca.2007.04.011

Mann U., Frost D.J., Rubie D.C., Becker H., Audétat A. (2012). Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures – Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, pp. 593–613. https://doi.org/10.1016/j. gca.2012.01.026

McDonough W.F., Sun S.-s. (1995). Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), pp. 223–253. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4

Moskaleva S.V. (1974). Hyperbasites and their chromite-bearingness. Leningrad: Nedra, 279 p. (In Russ.)

O'Driscoll, B., González-Jiménez, J.M. (2016). Petrogenesis of the Platinum-Group Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), pp. 489–578. https://doi.org/10.1515/9781501502095-011

Ohnenstetter M. (1992). Platinum group element enrichment in the upper mantle peridotites of the Monte Maggiore ophiolitic massif (Corsica, France): Mineralogical evidence for ore-fluid metasomatism. *Mineralogy and Petrology*, 46, pp. 85–107. https://doi.org/10.1007/BF01160704

Peregoedova A., Barnes S.-J., Baker D.R. (2004). The formation of Pt–Ir alloys and Cu–Pd-rich sulfide melts by partial desulfurization of Fe–Ni–Cu sulfides: Results of experiments and implications for natural systems. *Chemical Geology*, 208(1–4), pp. 247–264. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.04.015

Prichard H.M., Ixer R.A., Lord R.A., Maynard J., Williams N. (1994). Assemblages of platinum-group minerals and sulfides in silicate lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite. *Canadian Mineralogist*, 32(2), pp. 271–294.

Saveliev D.E. (2012). Chromite-bearing of ultrabasitical massifs of the Southern Urals. Dr. geol. and mineral. sci. diss. Ufa: University of Perm, 410 p. (In Russ.)

Saveliev D.E. (2022). Composition and microstructure of the Kraka lherzolites as a reflection of processes in the upper mantle of the Ural mobile belt. *Geologiya. Izvestiya Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* = *Geology. Proceedings of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*, (29), pp. 38–45. (In Russ.)

Saveliev D.E., Gataullin R.A. (2022) Lherzolites of Aznagulovo area: composition and P-T-fO₂ formation condition. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* = *Herald of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*, 40, 3(103), pp. 15–25. (In Russ.)

Saveliev D.E., Snachev V.I., Savelieva E.N., Bazhin E.A. (2008). Geology, petrogeochemistry, and chromium content of gabbro-hyperbasite massifs in the Southern Urals. Ufa: Dizayn-PoligrafServis, 320 p. (In Russ.) Snachev V.I., Kovalev S.G., Saveliev D.E. (2000). Prognostic assessment

of the chromitiferousness of the Kraka massifs. Ufa: UNTs IG RAN. (In Russ.)

Snachev V.I., Saveliev D.E., Rykus M.V. (2001). Petrogeochemical features of rocks and ores of the gabbro-hyperbasite Kraka massifs. Ufa: IG UNC RAN, 212 p. (In Russ.)

About the Authors

Dmitry E. Saveliev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, Institute of Geology of the Ufa Federal Research Centre of Russian Academy of Sciences

16/2, K.Marks st., Ufa, 450077, Russian Federation

Ruslan A. Gataullin – Junior Researcher, Institute of Geology of the Ufa Federal Research Centre of Russian Academy of Sciences

16/2, K.Marks st., Ufa, 450077, Russian Federation

Manuscript received 22 February 2023; Accepted 20 July 2023; Published 30 September 2023