

УДК 549.324.35 + 552.18 (571.53/55)

## МЕТАМОРФОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ НИЛЬСЕНИТ $PdCu_3$ СУЛЬФИДОНОСНЫХ АНОРТОЗИТОВ ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО ИНТРУЗИВА В БАЙКАЛИДАХ СЕВЕРНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

© 2020 г. Э. М. Спиридонов\*

Представлено академиком РАН Н.С. Бортниковым 22.06.2020 г.

Поступило 22.06.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принято к публикации 07.07.2020 г.

Редкий интерметаллид палладия и меди – нильсенит – ранее описан как позднемагматическое образование. В расслоенном гипербазит-базитовом Йоко-Довыренском интрузиве изучен нильсенит иного генетического типа. В этом интрузиве наибольшие концентрации Pd, Pt, Au, Ag приурочены к секущим телам сульфидоносных анортозитов в пограничной области между толщами троктолитов и перекрывающих габбро-норитов. Послемагматические пневматолитовые (флюидно-метасоматические) минералы Pd, Pt, Au, Ag – котульскит, мончеит, майчнерит, звягинцевит, теларгпалит, палловит, электрум, сперрилит, ... – слагают метасомы в сульфидах Fe–Ni–Cu и в силикатной матрице около них. Йоко-Довыренский интрузив тектонизирован, поставлен “на голову”, пересечен косесекущими разломами, вдоль которых породы серпентинизированы, содержат лизардит, антигорит, клиноцоизит, хлорит, актинолит, пренит, пектолит, гидрогранаты, нередко превращены в родингиты пренит-пумпеллиитовой фации. Процесс серпентинизации моложе интрузивных пород на 55 млн лет. В метаморфизованных анортозитах халькопирит заместили борнит, халькозин, дигенит и магнетит; пентландит заместили виоларит, хизлевудит, ...; пирротин – магнетит, ...; мончеит – купроплатина-туламинит; развиты прожилки клиноцоизита и пектолита с хлоритом, включениями халькозина и меди. Продолжение таких прожилков изредка представляют изогнутые прожилки нильсенита в брекчированном халькопирите. Размер прожилков метаморфогенно-гидротермального нильсенита до  $200 \times 10$  мкм. Около них развиты метасомы нильсенита с поперечником до 12 мкм. Состав йоко-довыренского нильсенита устойчив и близок к стехиометричному; формула –  $Pd_{1.01}Cu_{2.81}Fe_{0.17}Ni_{0.01}$ . Йоко-Довыренский нильсенит отличается от голотипа – нильсенита интрузива Скэргард отсутствием примесей Pt и Au и существенной примесью Fe. Нильсенит Йоко-Довырена возник, вероятно, в условиях пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма при высокой фугитивности  $O_2$  и крайне низкой фугитивности сульфидной серы ( $\log fS_2 < -24$  при  $\approx 300^\circ C$ ).

*Ключевые слова:* метаморфогенно-гидротермальный нильсенит, Йоко-Довыренский интрузив

**DOI:** 10.31857/S2686739720090170

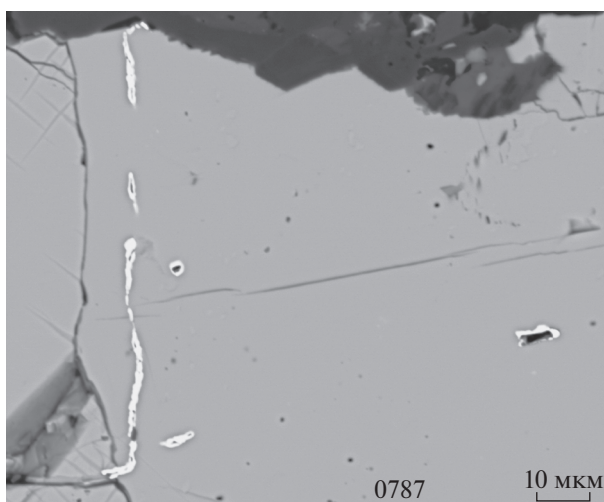
Редкий интерметаллид палладия и меди – нильсенит  $PdCu_3$  – описан в обогащенных палладием и золотом сульфидоносных габброидах интрузива Скэргард, где обрастает и замещает скэргардит  $PdCu$  и ассоциирует с борнитом и дигенитом [1–3]. В дальнейшем нильсенит был обнаружен в сульфидоносных хромититах Греции [4], сульфидоносных долеритах Земли Франца Иосифа [5], сульфидоносных габброидах Мончегорского и Мончетундровского интрузивов [6]. Утверждается, что в габброидах Скэргарда нильсенит – позднемагматическое образование [1–3].

В Йоко-Довыренском интрузиве изучен нильсенит иного генетического типа.

Неопротерозойский расслоенный гипербазит-базитовый Йоко-Довыренский интрузив размером  $26 \times 3.5 \times \sim 5$  км размещен в байкалидах Северного Прибайкалья. В этом интрузиве наибольшие концентрации и наибольшее разнообразие минералов Pd, Pt, Au, Ag приурочены к секущим телам пегматоидных сульфидоносных анортозитов в пограничной области между толщами троктолитов и перекрывающих габбро-норитов [7–10]. Участки, насыщенные шширами и жилами рудосных анортозитов, имеют уплощенную овальную форму, их размеры до  $20 \times 15 \times 4$  м. Тонкая сульфидная вкрапленность в анортозитах тяготеет к выделениям бронзита, эндиопсида, хризолита. Максимальное содержание сульфидов до 7%,

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ernstspiridon@gmail.com



**Рис. 1.** Прожилок и метасомы нильсенита (светлые) в брекчированном халькопирите, на продолжении прожилка клиноцоизита и хлорита с халькозином и медью в окружающих анортозитах. В отраженных электронах.

рядовое — <1%. Сидеронитовые сульфиды — продукты субсолидусных превращений высокотемпературных сульфидных твердых растворов: трюилит, кубанит, халькопирит, пентландит, пирротин, второстепенные — сфалерит и галенит. Послемагматические пневматолитовые (флюидно-метасоматические) минералы Pd, Pt, Au, Ag — изменчивого состава котульскит, мончеит, майчнерит, звягинцевит, теларгпалит, паоловит, тетраферроплатина, электрум, сперрилит и иные слагают метасомы в сульфидах Fe–Ni–Cu и в силикатной матрице около них [9, 10]. Показательны метасомы алтаита PbTe по галениту и маякита PdNiAs по пентландиту.

Йоко-Довыренский интрузив и породы рамы затронуты эпигенетической тектонизацией, залегают практически вертикально — “поставлены на голову”, пересечены кососекущими разломами, вдоль которых породы серпентинизированы. По нашим наблюдениям, Йоко-Довыренский плутон и породы рамы были захвачены многостадийным эпигенетическим низкоградным метаморфизмом погружения: первая стадия — образование лизардитовых серпентинитов в условиях цеолитовой фации; вторая стадия — образование антигоритовых и антигорит-хризотиловых серпентинитов с магнетитом и апобазитовых родинитов, апоскарновых бруситов с магнетитом, хлорит-альбит-клиноцоизитовых, пренит-клиноцоизитовых, пектолитовых и иных пород по троктолитам и анортозитам в условиях пренит-пумпеллиитовой фации; третья стадия — образование лизардитовых серпентинитов, наложенных на антигоритовые и хризотиловые, в условиях цеолитовой фации [10, 11]. Фации метаморфизма определены по аналогии с данными в работе [12].

Изотопный возраст серпентинизированных пород на 55 млн лет моложе протолита [13].

В метаморфизованных анортозитах первичный халькопирит заместили борнит, халькозин, дигенит и магнетит; пентландит заместили виоларит, хизлевудит, годлевскит, миллерит, кобальт-пентландит; пирротин замещен магнетитом; мончеит заместила купроплатина — туламинит; развиты маухерит, аргентопентландит, купропентландит, барит, шэндит, Cd-сфалерит, Se-галенит, клаусталит, серебро [10, 11]. Таким образом, метаморфические флюиды имели высокий окислительный потенциал кислорода; значительная часть сульфидной серы была окислена и вынесена, произошло заметное накопление селена, поскольку селен окисляется гораздо труднее, чем сера.

В отдельных участках в метаморфизованных сульфидоносных анортозитах развиты прожилки клиноцоизита и пектолита с хлоритом, включениями халькозина и самородной меди. Продолжение таких прожилков изредка представляют изогнутые прожилки нильсенита в брекчированном халькопирите (рис. 1). Размер прожилков нильсенита до  $200 \times 10$  мкм. Около них развиты метасомы нильсенита с поперечником до 12 мкм.

Состав Йоко-Довыренского нильсенита устойчив и близок к стехиометричному, мас. % ( $n = 4$ ): Pd 35.75 (35.39–36.56), Cu 59.46 (57.87–60.81), Fe 3.04 (2.08–4.83), Ni 0.17 (0–0.19); его формула —  $\text{Pd}_{1.01}^{(1.00-1.03)}\text{Cu}_{2.81}^{(2.73-2.88)}\text{Fe}_{0.17}^{(0.11-0.26)}\text{Ni}_{0.01}^{(0-0.01)}$  (табл. 1).

Химический анализ минералов выполнен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологи-

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) нильсенита интрузивов: Йоко-Довыренского (ан. 1–4), Скэргаард (ан. 5, по [1], ан. 6, по [2]), Мончетундры (ан. 7, по [6])

| Компоненты | 1     | 2     | 3     | 4     | 5<br><i>n</i> = 11 | 6<br><i>n</i> = 60 | 7     |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|-------|
| Pd         | 35.63 | 35.39 | 36.56 | 35.42 | 29.86              | 30.98              | 33.66 |
| Pt         | нпо   | нпо   | нпо   | нпо   | 3.08               | 2.69               | нпо   |
| Au         | нпо   | нпо   | нпо   | нпо   | 3.70               | 3.04               | нпо   |
| Cu         | 57.87 | 59.33 | 59.83 | 60.81 | 61.96              | 62.11              | 63.85 |
| Fe         | 4.83  | 3.11  | 2.89  | 2.08  | 0.59               | 0.57               | 2.27  |
| Ni         | 0.15  | 0.19  | нпо   | нпо   | нпо                | нпо                | нпо   |
| Pb         | нпо   | нпо   | нпо   | нпо   | 0.17               | нпо                | нпо   |
| сумма      | 98.48 | 98.02 | 99.28 | 98.31 | 99.36              | 99.39              | 99.78 |

Число атомов в формуле в расчете на 4 атома

|       |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pd    | 1.00 | 1.01 | 1.03 | 1.01 | 0.86 | 0.89 | 0.93 |
| Pt    | –    | –    | –    | –    | 0.05 | 0.04 | –    |
| Au    | –    | –    | –    | –    | 0.06 | 0.05 | –    |
| сумма | 1.00 | 1.01 | 1.03 | 1.01 | 0.97 | 0.98 | 0.93 |
| Cu    | 2.73 | 2.82 | 2.81 | 2.88 | 3.00 | 2.99 | 2.95 |
| Fe    | 0.26 | 0.16 | 0.16 | 0.11 | 0.03 | 0.03 | 0.12 |
| Ni    | 0.01 | 0.01 | –    | –    | –    | –    | –    |
| сумма | 3.00 | 2.99 | 2.97 | 2.99 | 3.03 | 3.02 | 3.07 |

ческого факультета МГУ. В качестве эталонов использованы чистые металлы Ru, Os, Ir, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Ni, Co, Cu, Zn, пирит FeS<sub>2</sub> (S), алтаит PbTe (Pb), синтетические InAs (As) и CdSe (Cd, Se).

Сравнение состава нильсенита различных интрузивов показало, что Йоко-Довыренский нильсенит отличается от голотипа – нильсенита интрузива Скэргаард отсутствием примесей Pt и Au и существенной примесью Fe (см. табл. 1).

Pd и Cu – химические элементы с очень сильным сродством с сульфидной серой, поэтому интерметаллид Pd–Cu нильсенит мог возникнуть при крайне низкой активности сульфидной серы в поле устойчивости самородной меди ( $\log f_{S_2} < -24$  при 300°C).

При процессах низкоградного метаморфизма сульфидоносных анортозитов Йоко-Довырена, как и сульфидных руд Норильска [14, 15], произошла заметная мобилизация Ag и отчасти Pd, незначительная – Pt, признаков мобилизации Au не обнаружено.

Таким образом, Йоко-Довыренский нильсенит – метаморфогенно-гидротермальный. Он возник в

условиях, вероятно, пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма, т.е. при  $\approx 300^\circ\text{C}$  [12]. Условия образования характеризовались высоким окислительным потенциалом кислорода и крайне низкой фугитивностью сульфидной серы.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен Г.С. Николаеву и А.А. Арискину за помощь в подборе материала для исследования, Н.Н. Коротасовой – за высокое качество микрозондовых анализов.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16–17–10129), с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McDonald A.M., Cabri L.J., Rudashevsky N.S., et al. // *Canad. Mineral.* 2008. V. 46. P. 709–716.
2. Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Ниелсен Т.Ф.Д. // *Зап. РМО.* 2015. Ч. 144. № 1. С. 30–54.
3. Holwell D.A., Keays R.R., McDonald I., Williams M.R. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 170:53. P. 1–26.
4. Argyrios K., Grammatikopoulos T.A., Tsikouras B., Hatzipanagiotou K. // *Resource Geology.* 2010. V. 60. P. 178–191.
5. Склярёв Е.В., Карякин Ю.В., Карманов Н.С., Толстых Н.Д. // *Геология и геофизика.* 2016. Т. 57. № 5. С. 1058–1067.
6. Grokhovskaya T.L., Karimova O.V., Vymazalová A., et al. // *Mineral. Mag.* 2019. V. 83. P. 837–845.
7. Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсов Д.А. // *Геология рудных месторождений.* 1994. Т. 36. С. 545–553.
8. Орсов Д.А., Кислов Е.В., Конников Э.Г. и др. // *ДАН.* 1995. Т. 340. С. 225–228.
9. Спиридонов Э.М., Орсов Д.А., Кислов Е.В. и др. // *Геохимия.* 2019. № 1. С. 43–58.
10. Spiridonov E., Orsoev D., Kislov E., et al. // *13th Intern. Platinum Symp. Polokwane, South Africa.* 2018. P. 180–181.
11. Spiridonov E.M. // *Geochemistry International.* 2019. V. 64. № 11. P. 1221–1229.
12. Philpotts A.R., Ague J.J. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology.* Cambridge University Press. 2009. 667 p.
13. Арискин А.А., Костицын Ю.А., Конников Э.Г. и др. // *Геохимия.* 2013. № 11. С. 955–1052.
14. Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. *Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле.* М.: Научный мир. 2009. 218 с.
15. Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I. M., et al. // *Canad. Mineral.* 2016. V. 54. P. 429–452.

# METAMORPHIC-HYDROTHERMAL OF NIELSENITE PdCu<sub>3</sub> IN SULFIDE-BEARING ANORTHOSITES OF YOKO-DOVYREN INTRUSIVE IN BAIKALIDES OF THE NORTHERN BAIKAL REGION

**E. M. Spiridonov<sup>#</sup>**

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: ernstspiridon@gmail.com*

Represented by Academician of the RAS N.S. Bortnikov June 22, 2020

Nilsenite, which is a rare intermetallide of palladium and copper, was described as a late-magmatic formation (McDonald et al., 2008; Holwell et al., 2015). A different genetic type of nilsenite was studied in the stratified ultrabasite-basite Yoko-Dovyrensky intrusive. The maximum concentrations and the greatest variety of Pd, Pt, Au and Ag minerals are confined to crosscutting bodies of pegmatoid sulfide-bearing anorthosites within the contact zone between the troctolites and overlapping gabbro-norites series in this intrusive. Post-magmatic pneumatolite (fluid-metasomatic) Pd, Pt, Au and Ag minerals, such as kotulskite, moncheite, michenerite, zvyagintsevite, telargpalite, paolovite, electrum and sperrillite compose metasomes in Fe–Ni–Cu sulphides and silicate matrix nearby. The Yoko-Dovyrensky intrusive is tectonized and tilted, crossed by inclined faults with streamlined serpentized rocks, which contain nests and veins of lizardite, antigorite, clinozoisite, chlorite, actinolite, prehnite, pectolite, hydrogarnet and often turned into rodingites of prehnite-pumpellyite facies. Serpentinization processes are younger than the intrusive rocks for 55 million years. In metamorphosed sulfide-bearing anorthosites, primary chalcopyrite is replaced with bornite, chalcocite, digenite and magnetite; pentlandite is replaced with violarite, heazlewoodite, millerite, cobalt pentlandite, etc; pyrrhotine is replaced with magnetite, etc; moncheite is replaced with cuproplatinum-tulameenite; the veins of clinozoisite and pectolite with chlorite inclusions of chalcosine and native copper are well developed. Curved veins of nilsenite in brecciated chalcopyrite occasionally represent the continuation of such veins. The size of nilsenite veins is up to 200 × 10 microns. The nilsenite metasomes 12 microns in diameter are developed nearby. The composition of Yoko-Dovyrensky nilsenite is stable and close to stoichiometric, wt% ( $n = 4$ ): Pd 35.75 (35.39–36.56), Cu 59.46 (57.87–60.81), Fe 3.04 (2.08–4.83), Ni 0.17 (0–0.19); the formula is: Pd<sub>1,01</sub>Cu<sub>2,81</sub>Fe<sub>0,17</sub>Ni<sub>0,01</sub>. Yoko-Dovyrensky nilsenite differs from nilsenite of the Skergaard intrusive by the absence of Pt and Au impurities and a significant impurity of Fe.

*Keywords:* metamorphogenic-hydrothermal nilsenite, Yoko-Dovyrensky intrusive, prehnite-pumpellyite facies