

УДК 550.2:546.9:551.71:552.321.6(477)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УМЕРЕННО- И ВЫСОКОСИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ЭВОЛЮЦИИ АРХЕЙСКОГО ГАРЦБУРГИТА ПОБУЖСКОГО КОМПЛЕКСА УКРАИНСКОГО ЩИТА

© 2021 г. С. Б. Лобач-Жученко^{a, *}, М. О. Аносова^b, А. В. Юрченко^a, О. Л. Галанкина^a

^aИнститут геологии и геохронологии РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119285 Россия

*e-mail: slobach-zhuchenko@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2019 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Изучены закономерности распределения сидерофильных элементов, включая элементы группы платины (ЭПГ), в породе и сульфидах архейских (2814 ± 51 млн лет) перидотитов из фрагмента деформированной дайки в побужском гранулитовом комплексе Украинского щита. По сравнению с примитивной мантией изученные породы обогащены Rh, Pd, Ni, Fe, Co и характеризуются низкими концентрациями других ЭПГ. Сульфиды представлены высокотемпературной формой пентландита и небольшим количеством халькопирита с неоднородным распределением в них ЭПГ. Для пород и ряда сульфидов выявлено суперхондритовое отношение Pd/Ir. Предполагается, что обогащение Pd не является результатом фракционирования, а связано с мантийным метасоматозом. Насыщению расплава сульфидами и процессу ликвации способствовали контаминация гарцбургита вмещающим гнейсоэндербитом и фракционирование оливина. Образование твердых растворов сульфидов из сульфидного расплава происходило при температуре (T), близкой к T кристаллизации магнезиального флогопита из силикатного расплава.

DOI: 10.31857/S0016777021020039

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря появлению локальных методов исследования пород и минералов, а также прогрессу в аналитических возможностях определения элементов группы платины (ЭПГ), эти элементы стали важным геохимическим трассером при решении различных геологических задач. В связи с тем, что ЭПГ и Ni являются немобильными при таких процессах, как серпентинизация, амфиболитизация, карбонатизация ультрамафитов (Barnes, Liu, 2012), они являются весьма ценными в сравнении с литофильными и редкоземельными элементами при решении петрологических задач.

Полученные в последние годы данные о содержании ЭПГ в различных по возрасту и тектоническому положению мантийных породах продемонстрировали более сложную картину распределения ЭПГ в мантии, чем теоретически ожидаемая, основанная на экстракции более 99.8% ЭПГ из первичного состава Земли в ядро (Jagoutz et al., 1979; Morgan, 1986; Morgan et al., 2001; Pearson et al., 2004; Lorand et al., 2008). Во многих объектах обнаружены супрахондритовые отношения ЭПГ и определены различные факторы, влияющие на их

повышенные содержания и распределение (Puchtel, 2016), а также установлено незначительное влияние на перераспределение высокозарядных элементов таких вторичных процессов, как серпентинизация и выветривание (Becker et al., 2006; Reisberg, Lorand, 1995). Важность изучения элементов гр. платины для установления возраста и генезиса древних пород показана на примере ультрамафитов юго-западной Гренландии и северного Лабрадора (Frei, Jensen, 2003; Morino et al., 2017; Ishikawa et al., 2017), для которых оказалось недостаточно использовать только литофильные и редкоземельные элементы (Collerson et al., 1991; Friend et al., 2002; Nutman et al., 2007; Rollinson, 2007) в петрологическом моделировании.

Объектом данной работы являются включения ультрамафитов из побужского комплекса, слагающего юго-восточную часть Днестровско-Бугской провинции Украинского щита (Щербак и др., 2008). Этот комплекс более чем на 70% сложен палео- и мезоархейскими гнейсоэндербитами (Лесная, 1988; Бибикина и др., 2013; Claesson et al., 2015; Лобач-Жученко и др., 2013; Lobach-Zhuchenko et al., 2017), содержащими включения основных, ульт-

траосновных и метаосадочных пород (Щербаков, 2005; Степанюк, 2000; Лобач-Жученко и др., 2018₁). В данной работе исследование сосредоточено на ультрамафитах UR135 и UR17/2; особенности химического состава включения UR17/2 позволили предполагать участие в образовании расплава метеоритного материала (Lobach-Zhuchenko, Egorova, 2017; Лобач-Жученко и др., 2018₁). В связи с этим была поставлена задача получения данных о содержании умеренно- и высокосидерофильных элементов, которые являются важнейшим критерием участия метеоритного материала (Palme et al., 1978; Koebrl, 2006; Glikson, 2005; и др.). Поскольку более чем 90% ЭПГ в верхней мантии находится в сульфидах (Alard et al., 2000; Logand, Alard, 2001; Luguat et al., 2003), основное внимание уделено анализу этих минералов. Полученные данные о содержании ЭПГ в породе и сульфидах являются первой полной информацией для архейских ультрамафитов кратона Сарматия.

Главной задачей работы являлось на основе данных по распределению халькофильных и высокосидерофильных элементов в породах и сульфидах, полученных с помощью локальных методов анализа, расшифровать историю образования включений архейских гарцбургитов.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Исследование морфологии и внутреннего строения зерен пентландита, определение содержаний Fe, Ni, Co и S проведено на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 1 нА, ZAF-методе коррекции матричных эффектов. Использованы стандартные образцы состава: Fe, S – пирит; Cu, Co, Ni, Cr – чистые металлы. Локальное распределение ЭПГ и ряда других элементов определено для сульфидов трех образцов включения UR17/2.

Образцы были исследованы *in situ* с применением лазерной абляции на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой методом ЛА-ИСП-МС (масс-спектрометр Element-XR с лазерной приставкой UP-213), используя аналитический подход, представленный в работе (Митрофанов и др., 2013). Для анализа были приняты следующие параметры измерений: диаметр кратера – 30 мкм, частота импульсов лазерного излучения – 10 Hz. Измерения проводили при низком разрешении ($R = 300$), для следующих изотопов: ⁵³Cr, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ¹⁰¹Ru, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁹Ag, ¹¹⁴Cd, ¹²¹Sb, ¹⁸⁵Re, ¹⁸⁹Os, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi.

Низкие концентрации в сочетании с большими погрешностями измерений не позволяют говорить об абсолютных значениях полученных

данных. Однако сопоставление с данными, полученными другими методами, и контрольными калибровочными для стандартов дают возможность использовать результаты для качественной оценки образцов.

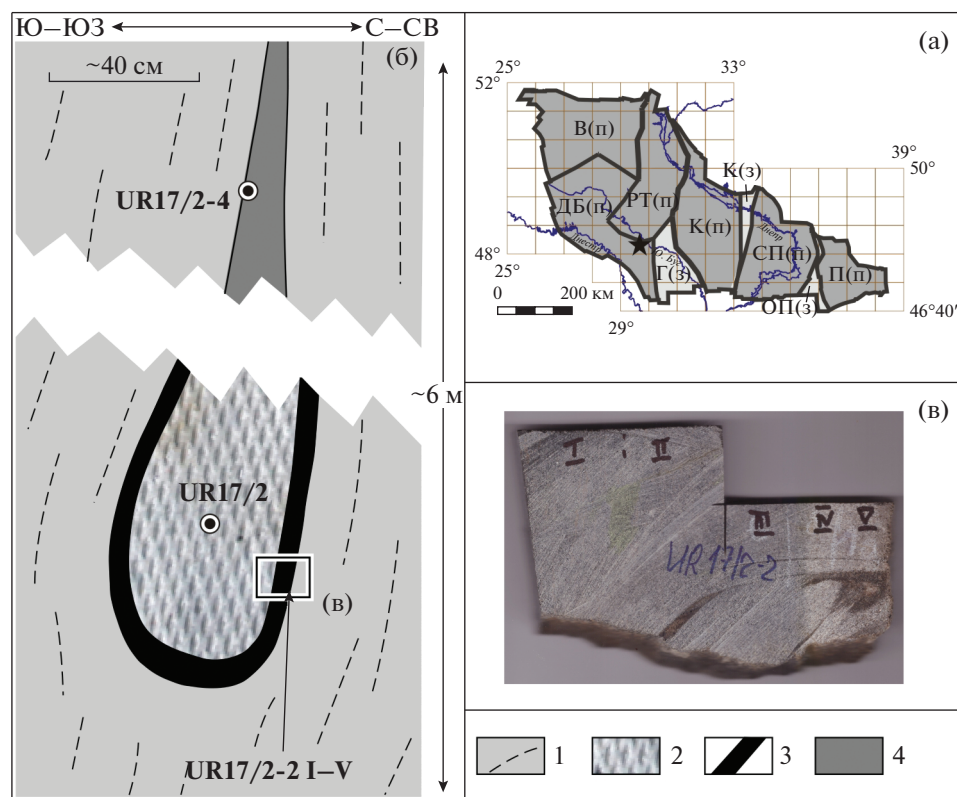
Анализ содержания ЭПГ в породе выполнен в институте ГИПРОНИКЕЛЬ (Санкт-Петербург). Определение массовой доли платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и осмия выполнено методом масс-спектрометрии с ИСП на спектрометре iCAPQc по СТП 75-12-241 и СТП 75-12-282. Определение элементов, включая осмий, проводилось с предварительным коллектированием на никелевый штейн, т.е. сульфид никеля. Определение массовой доли серебра выполнено методом атомной абсорбции на спектрометре iCE3300 по СТП 79-12-118.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

Ультрамафиты в побужском комплексе представлены включениями метаперидотитов, расположенными среди палеоархейских эндербитогнейсов; включения различаются геологическим положением, возрастом и минеральным составом (Лобач-Жученко и др., 2018₁). Определение ЭПГ выполнено в сульфидах трех образцов включения UR17/2, а для породы в целом – для двух образцов из включения UR17/2 и одного образца из включения UR135.

Ультрамафит UR17/2 представляет собой небольшую линзу (рис. 74 в Лобач-Жученко и др., 2018₁), которая сложена шпинельсодержащим флогопитовым гарцбургитом с узкой каймой ортопироксенита на границе с гнейсоэндербитом (фиг. 1). На основании присутствия на границе гарцбургита с вмещающим гнейсоэндербитом гибридной каймы, а также структурных наблюдений и исследования изотопных U–Pb и Lu–Hf систем циркона, эта линза рассматривается как фрагмент мезоархейской деформированной дайки перидотита (Лобач-Жученко и др., 2018₁). Возраст циркона из включения UR17/2, определенный U–Pb (SHRIMP-II) методом, равен 2814 ± 51 млн лет (Лобач-Жученко и др., 2018₂). Второе включение ультрамафита (UR135) сильно деформировано, состоит из нескольких линз, измеряемых десятками см, по минеральному составу отвечает лерцолиту (Лобач-Жученко и др., 2018₁). Общей особенностью химического состава всех перидотитов побужского комплекса является их повышенная железистость: содержание $FeO_t = 10\text{--}11$ вес. %, и, соответственно, величина $\#Mg [MgO/(MgO + FeO)] = 0.85\text{--}0.86$.

Шпинельсодержащий флогопитовый гарцбургит (образцы UR17/2, UR17/2-2I, UR17/2-2 II, на фиг. 1, табл. 1, 4) относится к субщелочным ультраосновным породам; имеет аллотриоморф-



Фиг. 1. Положение района работ на территории Украинского щита (а) и схема строения будины UR17/2 с номерами анализируемых образцов (б). 1 – гнейсоэндербит, 2 – шпинельсодержащий флогопитовый гарцбургит, 3 – флогопитовый ортопироксенит, 4 – Pl–Prp-ортопироксенит (метаморфизованный ультрамафит). (в) – фотография северовосточного края будины – контакт гарцбургита (I, II, III) и ортопироксенита (IV, V). На схеме Украинского щита выделены провинции (п) и зоны (з) – В(п) – Волынская, ДБ(п) – Днестровско-Бугская (звездой обозначен район работ), РТ(п) – Росинско-Тикитическая, Г(з) – Голованевская, К(п) – Кировоградская, К(з) – Криворожская, СД(п) – Средне-Приднепровская, ОП(з) – Орехово-Павлоградская, П(п) – Приазовская.

нозернистую структуру, состоит из оливина (69%, #Mg 0.85), ортопироксена (18%, #Mg 0.86), клинопироксена (3%, #Mg 0.92), шпинели (1%), флогопита (9%, #Mg 0.92), серпентина, сульфидов, магнетита, карбоната, апатита. У ортопироксена наблюдаются полосы деформации. Узкая кайма на границе с гнейсоэндербитом сложена флогопитовым ортопироксенитом, а верхняя, выклинивающаяся часть полностью метаморфизована и сложена паргаситом, плагиоклазом, ортопироксеном (фиг. 1; Лобач-Жученко и др., 2018₁). Особенностью состава гарцбургита UR17/2 является низкое содержание Al_2O_3 , высокое K_2O , а также содержание сидерофильных элементов: более высокое, чем в примитивной мантии, содержание Ni и более низкое Cr (табл. 1). Отношение $Ni/Cr \geq 4$ в образцах гарцбургита UR17/2 превышает это отношение в мантии и отвечает таковому в хондритах (Lobach-Zhuchenko, Egorova, 2017). Основная часть Ni находится в оливине и пентландите (Лобач-Жученко и др., 2018₁). Второе включение (UR135) сложено амфиболизированным лерцолитом, имеет гранобластовую структуру.

Главные минералы: оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфибол (Mg-гастингсит); акцессорные: магнетит, апатит, ильменит; вторичные: флогопит, карбонаты, серпентин, жедрит. По химическому составу отличается от UR17/2 более высокими содержаниями Al_2O_3 и CaO, имеет более высокое содержание железа (табл. 1), не содержит сульфидов.

СОДЕРЖАНИЕ УМЕРЕННО- И ВЫСОКОСИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УЛЬТРАМАФИТАХ

Содержание умеренносидерофильных элементов

Содержания умеренносидерофильных элементов измерены для четырех образцов гарцбургита и трех образцов ортопироксенита включения UR17/2, двух образцов из включения UR135. Содержание Fe, Ni (2350–4170 г/т), Co (143–184 г/т) и Zn (132–150 г/т) в гарцбургите UR17/2 и металерцолите UR135 значимо больше, чем в примитивной мантии; близкое содержание имеют Cu и Ga, а Cr (950–588 г/т) и S – более низкое. Орто-

Таблица 1. Содержание главных (мас. %) и редких (г/т) элементов в перидотитах включений UR 17/2 и UR 135

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	S	F	Cl	п.п.п.	сумма	Ni	Co	Cr
UR 17/2	41.50	0.18	1.62	10.40	0.18	35.62	2.65	0.10	1.00	0.08	1.05	0.10	0.20	0.00	3.27	99.05	н.о.	н.о.	н.о.
UR17/2-2I	40.76	0.35	1.90	11.30	0.19	39.10	0.04	0.10	1.26	0.00	1.05	0.10	н.о.	0.10	3.27	100.21	3680	174	961
UR17/2-2II	41.41	0.23	1.66	11.10	0.18	38.86	0.69	0.09	1.15	0.04	0.78	0.10	н.о.	0.10	2.99	99.89	3360	161	775
UR 135	43.25	0.36	2.47	16.80	0.28	28.32	4.77	<0.01	1.22	<0.03	н.о.	0.00	0.10	0.00	2.25	99.86	1905	157	596

Примечание. н.о. – значения не определены, < – значения ниже минимального предела обнаружения метода.

Таблица 2. Содержание элементов группы платины (мг/т) в перидотитах Побужского комплекса

№ образца	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	Ag
UR17/2-2	<10	<1	1.6 ± 0.8	<1	<5.0	18 ± 4	5.9 ± 2.7	<100
UR17/2-2I+UR17/2-2II	<10	<1	2.7 ± 1.2	<1	<5.0	11 ± 4	3.5 ± 1.1	170 ± 30
UR135	<10	<1	1.2 ± 0.8	1.2 ± 0.6	<5.0	11 ± 4	3.2 ± 1.1	<100

Примечание. < – здесь и в табл. 3 означает минимальный предел обнаружения метода.

пироксенит по сравнению с гарцбургитом UR17/2 содержит пониженные концентрации Ni и Co, повышенное содержание Ga (табл. 1, фиг. 2).

проанализированных образцов и точности аналитического метода для определения ЭПГ в породах надежным является вывод о повышенном содержании в ультрамафитах UR17/2 и UR135 Fe, Ni и Pd.

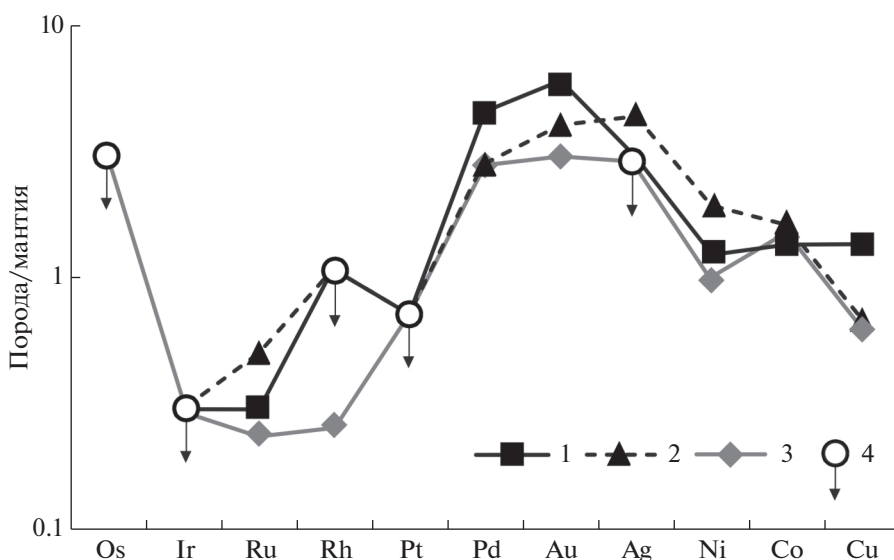
Состав ЭПГ породы в целом

Состав определен для двух образцов UR17/2 и одного образца UR135 (табл. 2). Содержания Os, Ir и Pt в измеренных образцах ниже минимального предела обнаружения метода. Значения, превышающие минимальный предел обнаружения, получены для Pd, Ru, Au, Ag. При сравнении с мантией (фиг. 2) очевидно, что перидотиты обогащены Pd, Au, Ni, Co. Из-за малого количества

СОДЕРЖАНИЕ УМЕРЕННО-И ВЫСОКОСИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ

Характеристика сульфидов

Рудные минералы шпинельсодержащего флогопитового гарцбургита UR17/2 и его каймы, сложенной ортопироксенитом, представлены сульфидами и небольшим количеством оксидов. Ок-



Фиг. 2. Распределение ЭПГ, Ni, Co и Cu, нормированных на содержание этих элементов в мантии по (McDonough and Sun, 1995), в ультрамафитах побужского комплекса. 1 – обр. UR17/2; 2 – обр. UR17/2-2I + UR17/2-2II, 3 – обр. UR135, 4 – нижний предел чувствительности метода.

сиды представлены Cr-магнетитом, содержащим до 5–6 вес. % Cr, Al, Ti, и магнетитом, не содержащим примеси других элементов. Сульфиды выпадают в виде зерен твердых растворов в интервале температур 1000–758°C (Kitakaze et al., 2011). Распад твердых растворов на минералы происходит при более низких температурах. Продукты распада представлены различными ассоциациями минералов. В гарцбургите UR17/2 сульфиды состоят из пентландита и халькопирита. В отдельных зернах наблюдаются структуры распада с образованием ламелл пентландита и халькопирита (фиг. 3а, б), которые имеют различную мощность и ориентировку. Несколько зерен пентландита имеют огранку, сохраняющуюся на границе с не измененными магматическими минералами – оливин, ортопироксен (фиг. 3е). Встречаются также и удлиненные зерна пентландита, которые иногда содержат включения шпинели (фиг. 3в, г). В одном зерне (фиг. 3в) шпинель замещает Cr-магнетит. Большая часть зерен сульфидов располагается между породообразующими минералами и имеет ксеноморфную форму. Наряду с однородными, не измененными зернами, присутствуют зерна с включениями, трещинами (фиг. 3д). На границе с флогопитом краевая часть пентландита часто сложена магнетитом (фиг. 3в, г), магнетит также развивается и внутри зерен. В краевой ортопироксенитовой зоне (табл. 4, фиг. 4) имеет место замещение пентландита миллеритом (фиг. 4б). В зоне контакта ультрамафита с гнейсоэндербитом, где сильно проявлены деформации, наблюдается ориентировка флогопита и магнетита, параллельная ориентировке сланцеватости гнейсоэндербитов, с сохранением в зернах магнетита реликтов пентландита (фиг. 4в, г). В ортопироксените присутствуют редкие зерна пирита.

Содержания умеренно сидерофильных элементов (Fe, Co, Ni, Cu) в сульфидах

В табл. 3 даны результаты анализа умеренно- и высокосидерофильных элементов в сульфидах из трех образцов гарцбургита (UR17/2). Табл. 4 содержит данные для минералов из гарцбургита и из гибридной каймы ортопироксенита.

Первые определения состава пентландита из гарцбургита и ортопироксенита показали (Лобач-Жученко и др., 2018₁), что их составы несколько отличаются (табл. 4): пентландит ортопироксенита содержит меньше железа и больше никеля. Последующие исследования (табл. 3) показали, что пентландит гарцбургита также варьирует по соотношению Fe/Ni от значений $Fe_{35.2-35.4}/Ni_{30.4-31.6}$ до отношения $Fe_{30-31.5}/Ni_{32-35.5}$ (мас. %, табл. 3). Общая тенденция сохраняется – в центре включения (UR17/2) отношение Fe/Ni в пентландите высокое, пентландит имеет состав $Fe_{4.78}Ni_{4.17}Co_{0.06}S_{7.98}$; зерно

с наименьшим количеством железа (зерно 5-3, обр. UR17/2-2I) имеет состав $Fe_{4.17}Ni_{4.76}Co_{0.09}S_{7.98}$.

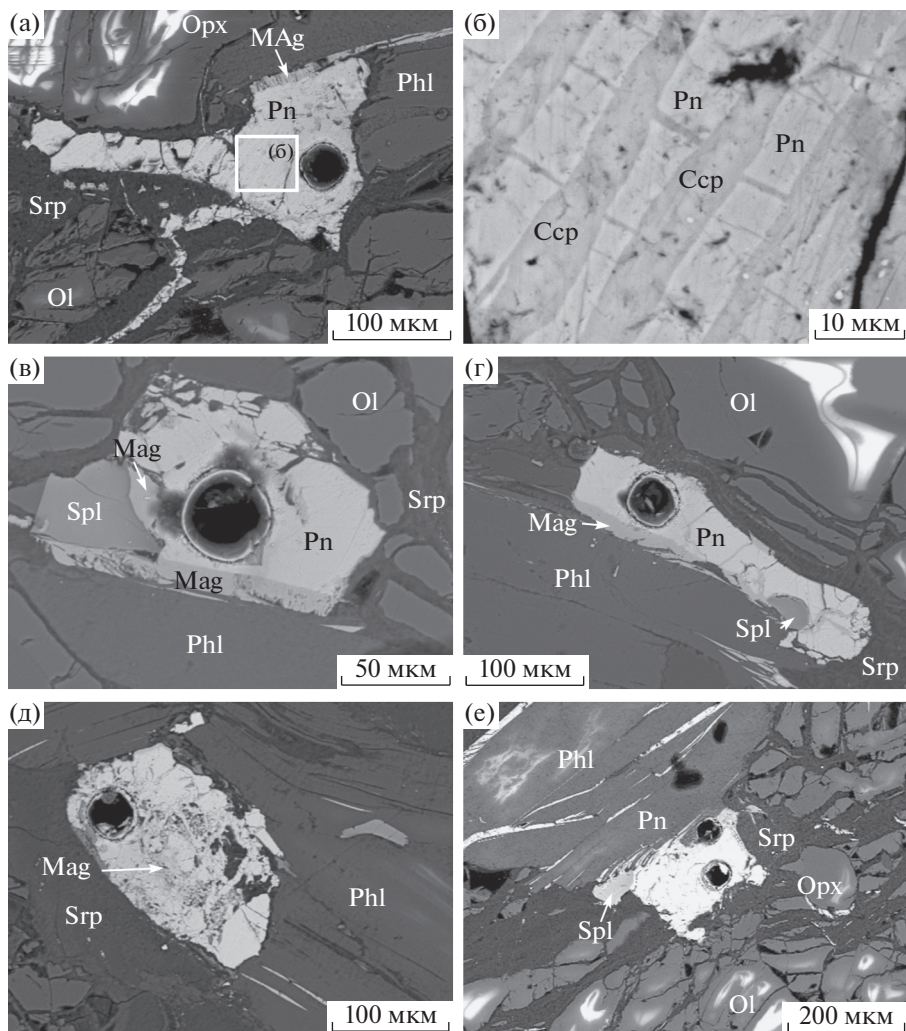
На обнаруженное изменение отношения Fe/Ni в пентландите (фиг. 5) могут влиять различные факторы (Kitakaze et al., 2011) – состав расплава, температура и флюид. Состав расплава в данном случае не существенен, поскольку соотношение Fe и Ni в породе от центра включения к краю показывает обратную тенденцию. Более важным фактором оказываются, по-видимому, температура и флюид. На влияние температуры указывает положение в пространстве зерен пентландита с различным Fe/Ni – в краевой части (UR17/2-2IV, фиг. 1, 5) зерна пентландита имеют наименьшие количества Fe и наименьшие отношения Fe–Ni (табл. 4) и замещаются миллеритом. Роль флюида отражается в гетерогенности состава зерен, количестве ряда элементов, в том числе Cd, Tl, Pb (см. ниже).

Пентландиты с разным отношением Fe/Ni близки по содержанию Co (средние значения для трех образцов – 4100, 5400 и 5400 г/т) и различаются содержанием Cu от 9650 г/т (среднее) в обр. UR17/2 до 1580 г/т в образце UR17/2-2I (табл. 3). Для содержания Cu характерны значительные вариации между зернами. В нескольких зернах измерен хром, что, скорее всего, связано с попаданием в кратер хромсодержащего минерала. Зерна халькопирита (табл. 3, 4) содержат немного Ni, Co, что отвечает небольшой примеси пентландита.

Содержание высокосидерофильных элементов в сульфидах

Данные для сульфидов из гарцбургита UR17/2 приведены в табл. 3, а на фиг. 6 отражены пределы их вариаций. В целом содержания ЭПГ – низкие: выделяются зерна с относительно высоким (1700–4500 мг/т), умеренным (980–1500 мг/т) и низким (200–700 мг/т) содержанием, что их существенно отличает от сульфидов месторождений, в то время как значительные вариации содержаний ЭПГ сопоставимы с таковыми месторождений сульфидов. Характерной особенностью сульфидов является неоднородность составов как различных зерен одного образца, так и одного зерна (табл. 3).

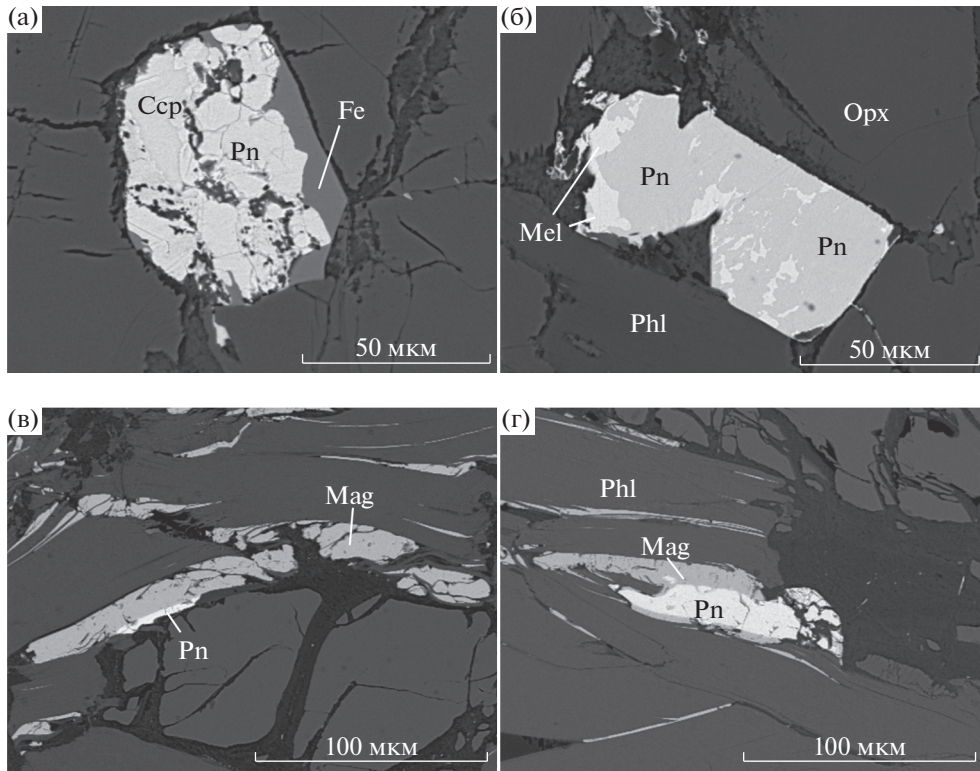
Элементы гр. платины по геофизическим и геохимическим особенностям делятся на две подгруппы: IPGE (Ir, Os, Ru) и PPGE (Pd, Pt, Rh) (Mondal, 2011). В гарцбургите UR 17/2 присутствуют зерна пентландита, обогащенные элементами как Ir-подгруппы, так и Pd-подгруппы. Зерна, в которых отношение $Os + Ir + Ru$ к $Pd + Pt$ близко или больше единицы (среднее значение >3), обогащены элементами IPGE-подгруппы; такое соотношение имеет место в половине зерен, имеющих разное суммарное количество ЭПГ. В зернах, для которых характерно сравнительное обо-



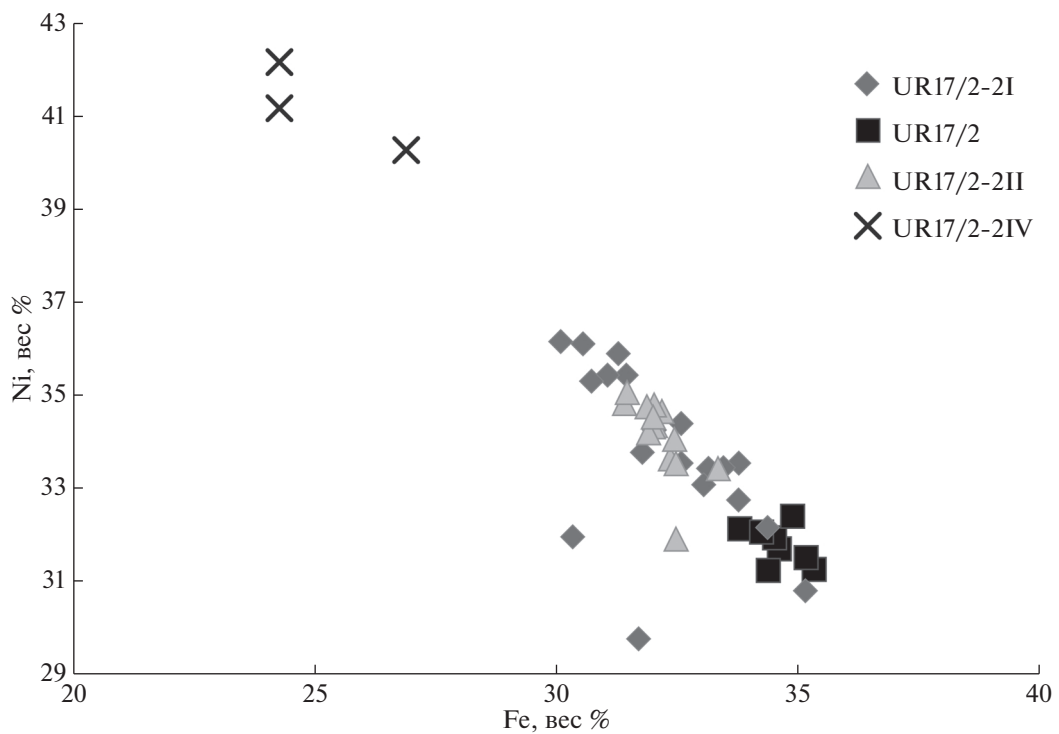
Фиг. 3. Изображение зерен сульфидов из гарцбургита обр. UR17/2 в обратно-отраженных электронах: а – зерно сульфидов 2-1 (обр. UR17/2-2I, табл. 3) со структурой распада; б – деталь зерна 2-1, состав ламелей Pn – $\text{Fe}_{4.56}\text{Ni}_{4.32}\text{S}_{8.04}$; Ccp – $\text{Fe}_{1.01}\text{Cu}_{1.01}\text{S}_{1.98}$; в – срастание пентландита ($\text{Fe}_{4.25}\text{Ni}_{4.63}\text{Co}_{0.07}\text{S}_{8.02}$) с Sr-магнетитом, замещаемым шпинелью (плеонастом); на границе с флогопитом – магнетит (обр. UR17/2-2II; зерно 5-2, табл.3); г – удлиненное зерно пентландита ($\text{Fe}_{4.49}\text{Ni}_{4.44}\text{Co}_{0.03}\text{Cu}_{0.09}\text{S}_{7.98}$) с включением шпинели; оба срезаются каймой магнетита (зерно 2-2, обр. UR17/2-2II, табл.3); д – трещиноватое и замещаемое магнетитом зерно пентландита 2-3 ($\text{Fe}_{4.49}\text{Ni}_{4.48}\text{Co}_{0.05}\text{S}_{7.07}$; обр. UR17/2-2I, табл.3); е – матрица гарцбургита, сложенная Ol, Opx, Phl, Srp, окружающая зерно пентландита 5-2. Черные овалы на зернах сульфидов – кратеры лазерной абляции.

гашение Pd и у которых $\text{Pd}/\text{Ir} > 1$, преобладает PPGЕ-подгруппа (учитывались зерна с содержанием Cu < 1% для уменьшения влияния интерференции). Все зерна характеризуются низким содержанием Pt (фиг. 6). В большинстве зерен пентландита содержание Pt ниже предела обнаружения метода и в целом меньше на порядок содержания Pd (табл. 3). Корреляция между Pd и Pt отсутствует (фиг. 7). Среди зерен пентландита, обогащенных PPGЕ-подгруппой, преобладают зерна с высоким суммарным содержанием ЭПГ в обр. UR17/2 (табл. 3). Наиболее представительными зернами, обогащенными IPGE-подгруппой, являются 5-2 (обр. UR17/2-2I) и 1-4 (обр. UR17/2-2II). Для зерна 5-2 с максимальным (2600 мг/т)

содержанием Os + Ir + Ru (2310 мг/т – минимальное значение с учетом ошибки) содержание элементов Re, Pd, Pt ниже минимального предела обнаружения метода. Для этих зерен характерно также высокое содержание других элементов, присутствующих в магматических сульфидов: Co, As (~4 г/т) (табл. 3). В зерне 5-2 отсутствуют Cu и Cd, оно имеет низкие концентрации Tl, Pb, Bi. Зерно 1-4, в котором сумма элементов IPGE-подгруппы ~3 г/т, также имеет высокое содержание Co, As. Для большей части зерен характерны существенные вариации содержания элементов (фиг. 6). Вариации фиксируются и в пределах одного зерна. Так, в зерне 5 (обр. UR17/2-2II) у трех точек – 5(с), 5(с2), 5(с3) (табл. 3) – суммарное содержание



Фиг. 4. Изображение зерен сульфидов из гарцбургита и ортопироксенита в обратно-отраженных электронах: а – пентландит + халькопирит; б – замещение пентландита миллеритом; в–г – реликты пентландита в магнетите.



Фиг. 5. Соотношение Fe и Ni в пентландите гарцбургита UR17/2, демонстрирующее зависимость содержания Fe и Ni от положения образцов (фиг. 1): образцы от центра (UR17/2-2I, UR17/2) к краю (UR17/2-2II, UR17/2-2IV).

Таблица 3. Состав сульфидов из гарцбургита включения UR17/2

№ обр.	UR17/2-2I															
минерал	Pn		Pn		Pn		Pn		Pn + Ccp		Pn		Pn			
1*	1-4		1-3		1-3(2)		1-3(3)		1-1		1-2		1-3			
2**	6, 7		1		2		3				11, 12, 13		8, 9, 10			
вес %																
Ni	34.24		32.15		33.53		32.74		—		35.42		33.76			
Fe	32.05		34.39		32.60		33.79		22.49		31.08		31.80			
S	33.05		32.80		33.51		33.03		—		33.09		33.26			
Co	0.68		0.66		0.36		0.21		0.47		0.41		0.43			
Cu	1.88		0.21		0.41		1.27		3.14		0.02		3.41			
г/т, σ																
	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ		
Os	0.027	0.022	<0.033	0.017	<0.037	0.014	<0.011	0.009	0.061	0.024	0.068	0.019	<0.039	0.013		
Ir	0.048	0.013	0.037	0.011	0.007	0.005	0.021	0.009	0.145	0.019	0.016	0.007	0.474	0.044		
Ru	0.422	0.083	0.193	0.061	0.160	0.057	0.212	0.062	0.314	0.064	0.220	0.043	0.098	0.056		
Pt	0.095	0.047	0.442	0.08	<0.063	0.036	<0.059	0.039	<0.076	0.039	<0.056	0.028	<0.074	0.036		
Pd	0.680	0.21	<0.270	0.16	<0.240	0.14	0.770	0.19	0.850	0.19	<0.190	0.11	1.110	0.22		
Ag	0.138	0.073	<0.110	0.066	0.134	0.066	0.820	0.11	0.182	0.072	0.311	0.058	0.339	0.084		
Re	0.037	0.011	0.010	0.008	<0.008	0.006	<0.012	0.007	0.013	0.008	<0.012	0.007	<0.009	0.004		
Cd	<0.430	0.31	<0.340	0.22	0.550	0.26	2.690	0.46	<0.45	0.26	2.290	0.33	0.850	0.32		
As	2.010	0.39	0.580	0.27	<0.340	0.2	0.510	0.26	1.920	0.32	0.710	0.19	<0.330	0.22		
Tl	0.028	0.016	0.015	0.012	0.497	0.091	2.460	0.16	0.140	0.026	0.996	0.071	1.108	0.098		
Pb	0.197	0.05	0.080	0.05	0.500	0.09	5.550	0.28	0.739	0.08	10.840	0.44	0.841	0.09		
Bi	0.329	0.053	0.050	0.023	1.120	0.15	11.050	0.58	3.720	0.22	1.394	0.09	1.190	0.11		
Sb	0.330	0.15	<0.114	0.09	<0.113	0.06	<0.152	0.06	<0.212	0.09	0.154	0.07	<0.185	0.08		
№ обр.	UR17/2-2I															
минерал	Pn		Ccp	Pn		Pn		Pn		Pn		Pn		Pn + Ccp		
1*	2-2			2-1				5-2		5(c)		5(c2)		5(c3)		5-3
2**	14, 15		17	18				22, 23		25		26		27		31-33
вес %																
Ni	30.79		—	33.07				35.29		34.38		31.95		29.76		36.14
Fe	35.17		30.72	33.07				30.75		32.60		30.36		31.72		30.11
S	33.66		34.75	33.44				33.32		32.90		33.20		33.37		33.10
Co	0.38		—	0.42				0.65		0.13		0.34		0.24		0.65
Cu	0.39		34.75	—				0.10		0.46		3.70		5.53		0.17

Таблица 3. Продолжение

г/т, σ														
	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ
Os	<0.023	0.012	<0.016	0.005	0.950	0.11	<0.043	0.021	<0.073	0.033	<0.017	0.005	0.043	0.027
Ir	<0.012	0.007	<0.013	0.008	0.300	0.03	0.015	0.006	0.046	0.01	0.006	0.005	0.114	0.017
Ru	0.322	0.071	0.261	0.072	1.350	0.15	0.130	0.05	0.254	0.057	0.189	0.056	0.189	0.053
Pt	<0.072	0.039	<0.079	0.046	<0.072	0.033	0.168	0.051	<0.073	0.037	0.078	0.035	<0.054	0.025
Pd	0.290	0.17	2.270	0.31	<0.320	0.14	<0.320	0.17	1.450	0.19	0.320	0.13	<0.260	0.13
Ag	0.530	0.1	0.239	0.082	0.265	0.072	0.500	0.11	1.010	0.18	0.288	0.07	0.526	0.08
Re	<0.013	0.005	<0.013	0.009	—	—	0.154	0.025	0.060	0.015	<0.011	0.007	<0.016	0.009
Cd	<0.570	0.31	<0.370	0.24	<0.510	0.26	<0.430	0.21	1.270	0.35	<0.380	0.22	5.330	0.53
As	0.900	0.27	1.520	0.32	3.910	0.56	0.520	0.25	1.790	0.36	0.870	0.23	0.510	0.21
Tl	8.750	0.45	0.267	0.043	0.164	0.031	<0.021	0.013	2.700	0.46	1.206	0.09	2.570	0.15
Pb	4.190	0.24	0.831	0.098	0.382	0.051	0.130	0.052	12.180	1.51	2.550	0.15	4.890	0.24
Bi	2.490	0.18	1.130	0.11	1.153	0.096	0.065	0.025	25.990	3.24	5.040	0.31	6.610	0.4
Sb	<0.190	0.12	<0.176	0.092	<0.164	0.071	2.240	0.75	<0.219	0.083	<0.149	0.093	<0.169	0.09
№ обр.	UR17/2													
минерал	Pn		Pn		Pn	Ccp		Pn		Pn + Ccp		Pn + Ccp		Pn
1*	1		2		3			4-1		4-2		4-3		4-4
2**	9, 10		8		11, 12	13		7		6		4, 5		3, 1
вес %														
Ni	31.25		31.69		31.50	1.84		31.93		31.23		32.12		32.05
Fe	35.36		34.64		35.19	30.90		34.54		34.41		33.82		34.27
S	32.87		32.74		32.88	34.95		32.92		33.94		33.50		33.24
Co	0.54		0.73		0.44	—		0.62		0.42		0.43		0.45
Cu	0.06		0.06		—	32.31		0.73		1.10		1.74		3.01
г/т, σ														
	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ
Os	0.072	0.037	<0.020	0.006	<0.054	0.033	0.066	0.048	0.063	0.042	<0.020	0.021	—	—
Ir	0.029	0.012	0.095	0.017	0.404	0.049	<0.016	0.014	0.073	0.024	<0.008	0.006	0.044	0.016
Ru	0.670	0.14	0.207	0.062	0.520	0.13	0.450	0.17	0.280	0.13	0.260	0.1	0.280	0.11
Pt	<0.101	0.055	0.078	0.041	0.165	0.059	<0.200	0.11	<0.123	0.071	<0.114	0.073	<0.106	0.068
Pd	0.860	0.23	<0.250	0.14	<0.320	0.18	<0.750	0.43	<0.480	0.34	<0.420	0.25	0.900	0.29
Ag	0.730	0.13	0.730	0.11	0.161	0.085	1.340	0.28	1.580	0.27	1.060	0.2	0.189	0.094
Re	<0.021	0.012	<0.011	0.008	0.670	0.12	<0.0146	0.005	0.017	0.013	0.043	0.019	<0.009	0.003
Cd	<0.30	0.2	1.130	0.27	0.370	0.26	<0.900	0.51	1.320	0.47	1.320	0.44	<0.510	0.25
As	1.920	0.4	0.880	0.26	4.130	0.6	<1.090	0.77	1.190	0.5	<0.530	0.37	2.060	0.45
Tl	1.640	0.22	1.710	0.23	0.820	0.13	0.390	0.1	1.690	0.28	1.020	0.18	0.182	0.051
Pb	2.300	0.27	14.720	1.54	0.990	0.15	2.990	0.42	2.420	0.34	3.020	0.42	0.820	0.15
Bi	11.350	0.91	9.950	0.81	0.860	0.11	0.305	0.083	1.780	0.21	1.920	0.23	0.890	0.12
Sb	<0.143	0.065	<0.138	0.062	<0.140	0.12	<0.520	0.36	0.850	0.31	<0.260	0.19	0.098	0.09

Таблица 3. Продолжение

№ обр.	UR17/2-2II											
минерал	Pn		Pn	Ccp		Pn		Pn		Pn	Po? FeO?	
1*	3-1		3-3			3-2		2-1		2-2		
2**	26, 27, 10		28, 29	30		24		1, 2		3, 6	4	
вес %												
Ni	34.34		34.64	2.70		33.41		33.62		33.52	3.36	
Fe	32.07		32.21	31.14		33.37		32.38		32.50	62.75	
S	32.95		32.83	34.69		32.37		33.05		32.62	—	
Co	0.63		0.32	—		0.66		0.48		0.20	—	
Cu	0.38		—	32.10		0.15		1.56		—	18.90	
г/т, σ												
	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ		г/т	σ	
Os	0.049	0.028	0.048	0.028	0.010	0.01	<0.017	0.005		<0.027	0.017	
Ir	0.109	0.022	0.071	0.018	0.016	0.007	0.091	0.02		<0.009	0.006	
Ru	0.480	0.12	0.300	0.11	0.182	0.065	0.273	0.097		0.401	0.1	
Pt	<0.091	0.049	<0.078	0.055	<0.046	0.029	0.150	0.052		0.071	0.039	
Pd	<0.300	0.17	2.830	0.38	<0.220	0.13	0.480	0.24		0.540	0.21	
Ag	1.290	0.18	0.370	0.12	0.590	0.1	0.360	0.1		0.650	0.12	
Re	<0.006	0.002	<0.017	0.012	<0.006	0.002	0.053	0.018		<0.011	0.006	
Cd	2.900	0.56	<0.520	0.34	1.520	0.36	<0.43	0.24		0.340	0.18	
As	0.600	0.3	4.130	0.69	0.980	0.31	2.330	0.55		1.990	0.35	
Tl	0.970	0.12	0.091	0.029	3.880	0.39	0.140	0.034		3.280	0.36	
Pb	3.940	0.52	0.472	0.096	5.390	0.74	0.431	0.092		2.960	0.45	
Bi	3.980	0.53	1.350	0.21	6.130	0.86	0.468	0.089		8.870	1.34	
Sb	<0.237	0.098	0.250	0.19	<0.053	0.016	<0.276	0.089		<0.290	0.12	
№ обр.	UR17/2-2II											
минерал	Pn		Pn	Ccp		Pn		Pn		Pn		
1*	2-3		1-1			1-2				1-3		1-4
2**	7, 8		12, 13, 14			34, 35		36		37, 38		18, 19
вес %												
Ni	34.04		34.31			34.81		1.33		34.18		34.78
Fe	32.47		32.03			31.43		30.49		31.93		32.05
S	33.02		32.52			33.00		34.43		33.36		32.61
Co	0.45		0.50			0.71		—		0.55		0.57
Cu	0.14		4.38			0.06		33.74		1.44		0.96

Таблица 3. Окончание

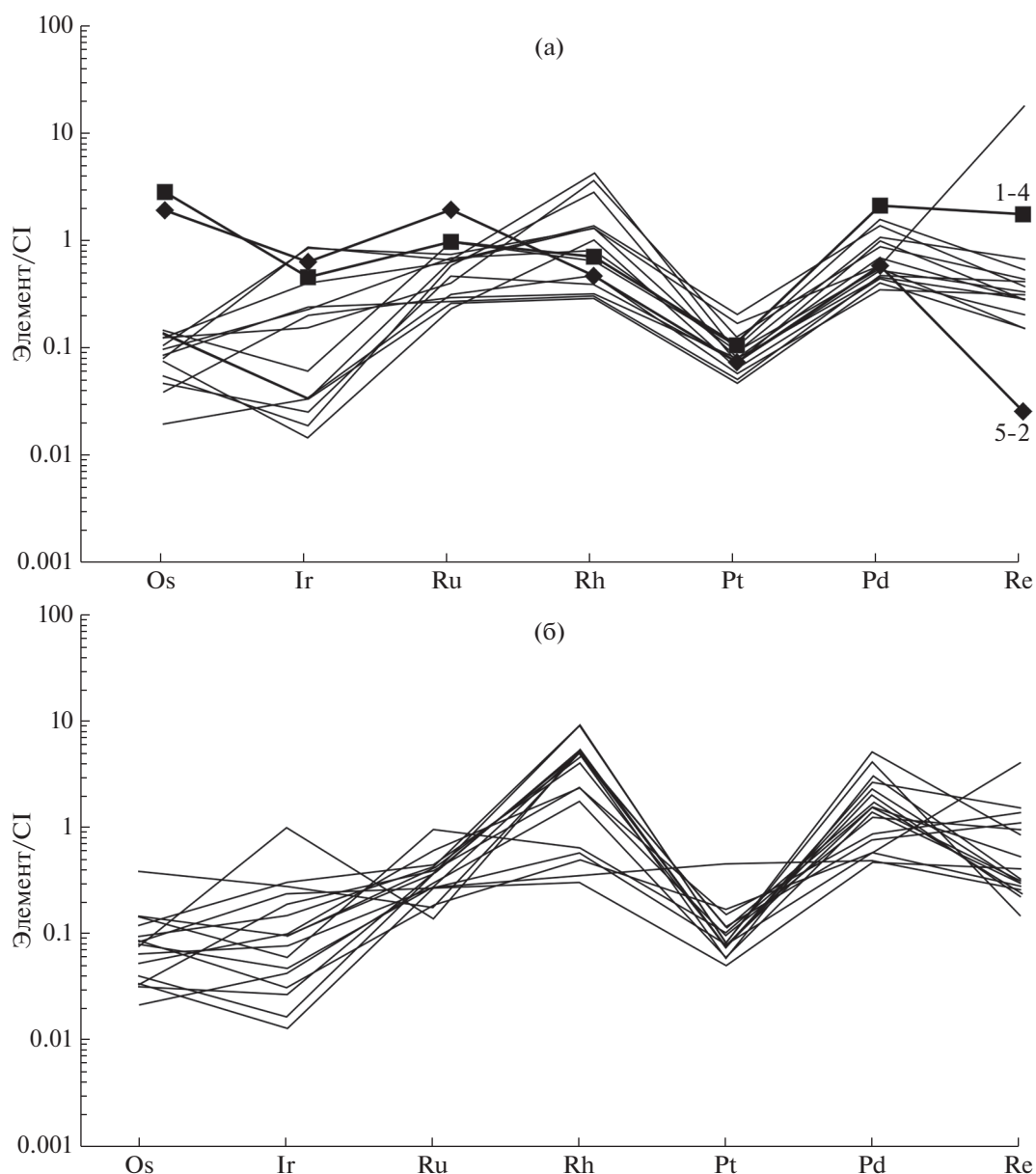
г/т, σ										
	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ	г/т	σ
Os	0.063	0.028	0.193	0.046	0.040	0.023	<0.041	0.027	1.400	0.2
Ir	0.190	0.026	0.134	0.022	0.023	0.013	0.412	0.052	0.216	0.038
Ru	0.440	0.11	0.126	0.072	0.194	0.076	0.460	0.15	0.680	0.21
Pt	<0.079	0.042	<0.058	0.024	<0.075	0.038	<0.090	0.06	<0.103	0.068
Pd	0.380	0.18	1.670	0.26	1.260	0.26	0.590	0.28	1.160	0.33
Ag	0.620	0.12	0.140	0.069	<0.104	0.077	0.750	0.16	0.540	0.16
Re	<0.011	0.003	<0.013	0.004	<0.012	0.004	0.026	0.015	0.068	0.024
Cd	0.730	0.37	<0.310	0.21	0.690	0.35	3.220	0.7	1.700	0.56
As	3.760	0.56	<0.450	0.28	0.770	0.37	0.760	0.44	5.730	0.95
Tl	25.450	2.74	0.385	0.06	1.460	0.19	5.020	0.63	0.074	0.031
Pb	16.810	2.53	1.200	0.21	2.320	0.4	15.330	2.61	0.950	0.2
Bi	11.810	1.85	1.930	0.33	4.670	0.81	48.350	8.51	1.300	0.27
Sb	<0.180	0.12	<0.220	0.1	<0.261	0.086	0.550	0.28	<0.430	0.34

Примечание. * – номера точек (фиг. 3), определения выполнены методом LA-ICP-MS (ГЕОХИ РАН) на масс-спектрометре Element-XR; ** – номера точек зерен сульфида, для которых определены содержания ЭПГ, измеренные на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) (ИГГД РАН).

Таблица 4. Состав сульфидов из включения ультрамафита UR17/2

Порода	Образец	Минерал	Si	Fe	Mg	Ni	S	Co	Cu
Hzb	Ur17/2-2	Pn	0.25	34.91	0.21	32.39	32.23	–	–
	UR17/2-2-I	Pn	–	31.30	–	35.88	32.83	–	–
	UR17/2-2-I	Pn	–	31.47	–	35.42	33.12	–	–
	UR17/2-2-II	Pn	–	31.90	–	34.74	33.37	–	–
	UR17/2-2-II	Pn	0.96	32.5	2.80	31.90	31.80	–	0.76
	UR17/2-2-II	Pn	–	31.49	–	35.05	33.46	–	–
	UR17/2-2-II	Pn	–	32.03	–	34.52	33.44	–	–
	UR17/2-2-I	Ccp	–	31.98	–	22.79	33.85	–	11.38
Орх	UR17/2-3b	Pn	–	26.92	–	40.25	37.84	–	–
	UR17/2-3a	Pn	–	33.80	–	33.53	33.28	–	–
	UR17/2-3a	Pn	–	33.50	–	33.45	33.06	–	–
	UR17/2-3a	Pn	–	33.17	–	33.42	33.41	–	–
	UR17/2-2-IV	Pn	–	30.58	–	36.09	33.33	–	–
	UR17/2-2-IV	Pn	–	24.30	–	42.14	33.83	–	–
	UR17/2-2-IV	Pn	–	24.30	–	41.15	32.99	1.56	–
	UR17/2-2-IV	Mel	–	1.47	–	71.69	26.84	–	–
	UR17/2-2-IV	Mel	–	1.59	–	71.72	26.69	–	–
	UR17/2-3a	Ccp	–	31.36	–	–	34.44	–	34.21
	UR17/2-3a	Mag + Fe	–	60.67	–	–	–	–	–
	UR17/2-3a	Mag + Fe	–	59.68	–	–	–	–	–

Примечание. Hzb – гарибургит, Орх – ортопироксенит.

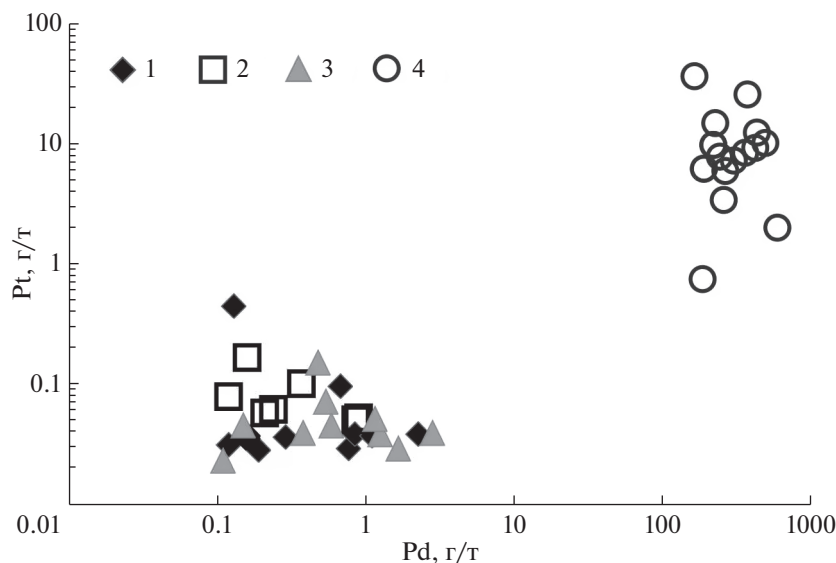


Фиг. 6. Распределение ЭПГ, нормированных на хондрит, в сульфидах гарцбургита UR17/2: а – Ir-группа ЭПГ; б – Pd-группа ЭПГ. Нормировано по (Palme, Jones, 2003; McDonough, Sun, 1995). Номера 5-2 и 1-4 отвечают детально охарактеризованным в тексте зернам пентландита.

ЭПГ меняется от 379 до 2440 мг/т. Гетерогенность распределения Pd в пентландите, отмеченная в рудах Норильска (Бровченко и др., 2019), рассматривается авторами как следствие первичной гетерогенности распределения элемента в расплаве.

Таллий, Pb и Bi являются менее халькофильными металлами в сравнении с ЭПГ (Mungall, Brennan, 2014). Они мобильны при гидротермальных процессах, что, возможно, объясняет наблюдаемые вариации в их количествах в изученных образцах (табл. 3). Эти металлы сходны между со-

бой по ряду свойств, что находит отражение в их содержаниях в сульфидах гарцбургита UR17/2: положительной корреляции Pb с Bi ($r = 0.7$) и Pb с Tl ($r = 0.6$). Содержание Tl в обр. UR17/2 и UR17/2-21 относительно постоянно и в среднем равно 1.61 и 1.29 г/т соответственно. Исключение – зерно 5-2, в котором содержание Tl на порядок меньше и равно 0.16 г/т. В гарцбургите UR17/2-II содержание Tl сильно варьирует и в целом значительно выше – 4.08 г/т, что указывает на более сильное влияние флюида в краевой части включения. Вариации на два порядка имеют место и для Pb и Bi, но влияние пространственного поло-



Фиг. 7. Корреляция Pd и Pt в сульфидах гарцбургита обр. UR17/2 (1 – обр. UR17/2-2I, 2 – обр. UR17/2, 3 – обр. UR17/2-2II, 4 – сульфиды месторождения Меренского (Южная Африка) по данным (Godel et al., 2007)).

жения образцов проявлено слабо (табл. 3). В целом имеет место небольшая отрицательная корреляция между суммой ЭПГ и суммой $Tl + Pb + Bi$.

Кадмий, являясь халькосидерофильным элементом, присутствует в половине зерен сульфидов гарцбургита UR17/2; его количество варьирует от <0.3 г/т (минимальный предел обнаружения метода) до 5.3 г/т (табл. 3). В его корреляции с другими элементами намечаются две тенденции. Первая – связь с составом ЭПГ: зерна пентландита, с преобладающей IPGE-подгруппой содержат кадмия больше (среднее <1.43 г/т), чем зерна с PPGE-подгруппой (<0.45 г/т). С другой стороны, имеет место небольшая положительная корреляция Cd с $Tl + Pb + Bi$ и с Ag, что указывает на влияние гидротермального флюида на его распределение.

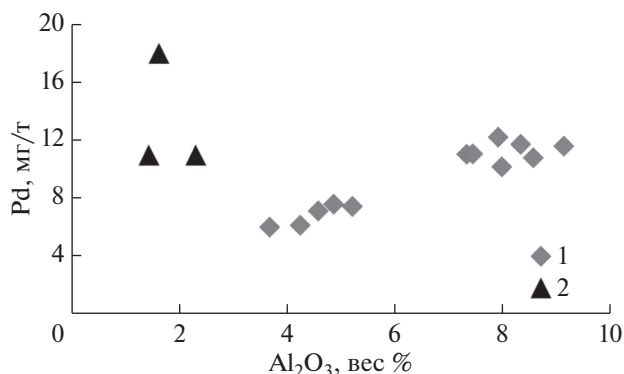
ОБСУЖДЕНИЕ

Главной особенностью ультрамафитов UR17/2 и UR135 является обогащение Fe, Ni и Pd, что видно при их сравнении с данными для мантии (фиг. 2). Включения древних мантийных перидотитов Северного Лабрадора имеют в целом также низкие и варьирующие содержания ЭПГ, сопоставимые с UR17/2. Они разделяются на обедненные Pd + Pt (<1 мг/т) и обогащенные (Pd + Pt = 12.27 мг/т, среднее) (Ishikawa et al., 2017). Таким образом, древние включения Лабрадора и Побужья в целом характеризуются низким содержанием ЭПГ и при этом высоким относительно примитивной мантии содержанием Pd. Поскольку элементы платиновой группы почти полностью (исключение Pt и Au) находятся в сульфидах

(Fleet et al., 1999; Mondal, 2011), то данные, полученные для сульфидов (табл. 3, фиг. 6), поддерживают вывод о значительном содержании Pd в породе.

По соотношению Ni и ЭПГ месторождения разделяются (Naldrett, 1981; Barnes, Maier, 2000) на “сульфидные” – с преобладанием Ni и Cu (к ним относятся Садбери и Норильск) и месторождения с преобладанием ЭПГ (мыс Меренского, Бушвелд). Ультрамафиты Побужья ближе к первому типу, но с большим отношением Ni/Cu.

В целом сульфиды ультрамафитов Побужья имеют невысокие содержания элементов IPGE-подгруппы. Содержания ЭПГ в сульфидах месторождений, таких как Бушвелд (Godel et al., 2007), в том числе IPGE-подгруппы, более чем на порядок выше, чем в сульфидах гарцбургита UR17/2, в то время как значительные вариации содержаний ЭПГ сопоставимы с таковыми отмеченного месторождения (фиг. 7). Наблюдаемая в сульфидах UR17/2 неоднородность распределения ЭПГ характерна для сульфидов многих объектов (Godel et al., 2007; Миронов и др., 2008; Barnes et al., 2009; Гроховская и др., 2009), нередко она наблюдается в одном образце (Alard et al., 2000, 2002). Вариации содержаний ЭПГ между зернами, как правило, объясняются различным генезисом сульфидов: первые зерна, кристаллизующиеся на раннем этапе формирования магмы, располагаются внутри силикатов (Mondal, 2011) и, как правило, имеют высокие отношения Ir/Pd . Основная часть сульфидов образуется после кристаллизации существенного объема силикатных минералов (в первую очередь оливина) (Ariskin et al., 2013; Арискин и др., 2017). В гарцбургите



Фиг. 8. Корреляция Pd и Al_2O_3 в коматиитах зеленокаменного пояса Абитибиды (Канада) и в ультрамафитах Побужья, показывающая отсутствие связи повышенного содержания Pd в гарцбургите с фракционированием. Данные для коматиитов из работы (Puchtel et al., 2004). 1 – коматииты Абитибиды, 2 – гарцбургиты обр. UR17/2 и UR135.

UR17/2 не обнаружены зерна сульфидов, расположенные внутри оливина или ортопироксена. В то же время зерна, обогащенные IPGE-подгруппой (в обр. UR17/2 – таким является зерно 5-2, фиг. 3е), располагаются в участках гарцбургита, где сохраняются ранние магматические фазы O1 и Орх. Большая часть зерен, обогащенных элементами PPGЕ-подгруппы, расположена в матрице, сложной флогопитом.

Важным для понимания природы повышенного содержания Pd является отношение Pd/Ir. Для различных типов хондритов отношение Pd/Ir варьирует от 1.08 в углистых хондритах до 1.5 – в энстатитовых (Nogan et al., 2003); в примитивной мантии отношение Pd/Ir, нормированное на хондрит CI, равно 1. В ксенолитах архейской мантии (Becker et al., 2006) оно относительно близко к хондритовому – 0.138 и 0.81. В ультрамафитах UR17/2 и UR135 отношение $(\text{Pd}/\text{Ir})_n$ значительно выше: >15 и >9 (табл. 2). В ультрамафитах Лабрадора среднее значение отношения $(\text{Pd}/\text{Ir})_n$ для первой группы отвечает хондритовому – 0.126, а у второй группы оно значительно больше – 12.41 и близко к UR17/2. Рассматриваются различные механизмы возникновения супрахондритовых отношений Pd/Ir: частичное плавление (фракционирование) (Puchtel et al., 2004; Puchtel, 2016 и ссылки в ней), P , T , f_{O_2} (Ariskin et al., 2013; 2018), мантийный метасоматоз (Alard et al., 2000; Becker et al., 2006; Безмен и др., 2006), повторное обогащение мантии (после формирования ядра) поздней метеоритной бомбардировкой – модель “late-veneer” (Jagoutz et al., 1979; Morgan, 1986; O'Neill, 1991; Becker et al., 2006), неполное фракционирование ЭПГ при дифференциации Земли и образовании ядра (Tredoux et al., 1989), перемещение материала после дифференциации Земли от гра-

ницы ядра назад в мантию (Brandon, Walker, 2005). На распределение ЭПГ для объектов, представленных импактными расплавами, также может влиять селективное испарение элементов при скоростном ударе (Яковлев и др., 1992). Эффект фракционной кристаллизации на увеличение содержания Pd и отношение Pd/Ir был продемонстрирован неоднократно: при формировании расслоенных интрузий (Naldrett, 1981), при образовании коматиитов (Puchel et al., 2004). Показана положительная корреляция Ir, Pd и некоторых других ЭПГ с MgO и Al_2O_3 , демонстрирующая эффект фракционирования (Puchtel et al., 2004; Becker et al., 2006). На фиг. 8 показана зависимость содержания Pd от Al_2O_3 в коматиитах Абитибиды. Точки коматиитов образуют четкий тренд в координатах Pd– Al_2O_3 , в то время как составы ультрамафитов UR17/2 и UR135 расположены вне тренда, демонстрируя, что повышенные содержания Pd в них не коррелируются с глиноземом. Повышенное содержание Pd (и Ni) в гарцбургите UR17/2 не могло также возникнуть в остаточном расплаве как следствие ранней кристаллизации оливина, имеющего низкий $D_{\text{Pd}}^{\text{Ol-melt}}$, поскольку не согласуется с высоким содержанием никеля, который должен был уйти вместе с магнезиальным оливином (уменьшение никеля в расплаве при фракционной кристаллизации рассчитано А.А. Арискиным с соавторами (Fig. 10 in Ariskin et al., 2013)).

Установлена зависимость содержания Pd от f_{O_2} и содержания H_2O (Безмен и др., 2006; Горбачев и др., 2006; Palme, 2008), а также влияние на отношение Ir/Pd низкотемпературных гидротермальных изменений (Li et al., 2004; и др.).

Значительная часть зерен сульфидов находится в тесной ассоциации с флогопитом, устойчивость которого сильно зависит от активности воды во флюиде. При низкой активности воды поле его стабильности расширяется до области гранулитовой фации, что говорит о возможном сосуществовании этого минерала с ранними минералами перидотитов – оливином и пироксенами (Балтыбаев и др., 2018).

Это подтверждается моделированием минеральных парагенезисов в системе K–Fe–Mg–Al–Ca–Si–OH (флюид $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) (рис. 7в Балтыбаев и др., 2018) с использованием разных термодинамических баз данных для минералов и твердых растворов (jun92.bs, Berman, 1992–1996; tcds61c, Holland, Powell, 2010). Из этих данных следует, что возможна достаточно высокая ($>600^\circ\text{C}$) температура кристаллизации ранней генерации пентландита в ассоциации с флогопитом. Положительная связь количества сульфидов и флогопита была установлена для перидотитов Довыренского массива (Арискин и др., 2017). Гидро-

термальные изменения в гарцбургите UR17/2 происходили в достаточно широком диапазоне температур, в котором имели место кристаллизация карбоната, миллерита. С гидротермальной переработкой связана наблюдаемая морфологическая и геохимическая неоднородность зерен сульфидов подобно описанной в сульфидах в абиссальных перидотитах срединно-океанического хребта (Luguet et al., 2003). В то же время повышенные содержания Pd в породе в целом и отраженные в пентландите вряд ли могут быть объяснены поздним воздействием низкотемпературного флюида, поскольку отсутствует отрицательная корреляция между Pd и такими элементами, как Ti, Pb, Bi.

В работе (Бровченко и др., 2019) на примере сульфидов Норильска также показано отсутствие связи гетерогенности распределения элементов в зернах сульфидов с гидротермальным воздействием флюида.

Можно предположить, что повышенные содержания Pd отражают состав литосферной мантии, возникший за счет дифференциации сульфидов при частичном плавлении (Alard et al., 2000). Для более определенного вывода об источнике в ультрамафитах повышенного содержания Pd необходимо иметь большее количество данных об ЭПГ в породе. Кроме того, если существует связь расплава UR17/2 с внеземными событиями, то следует учитывать возможное влияние на состав расплава селективного испарения элементов при его образовании при ударах астероидов (Яковлев, Люль, 1992 и ссылки в ней).

Другой особенностью ЭПГ гарцбургита UR17/2 и сульфидов в нем является низкое содержание Pt, что не согласуется с механизмом фракционирования, поскольку при фракционировании поведение Pd и Pt сходно. Низкие содержания Pt видны при сравнении с составом мантии (фиг. 2). Отрицательная аномалия Pt присутствует во многих континентальных перидотитах (Becker et al., 2006), абиссальных перидотитах океана (Luquet et al., 2003) и других. Возможно, что это отражает различие в коэффициентах распределения силикатный расплав/сульфидный расплав, которые существенно ниже у Ni и Fe в сравнении с Pt (Barnes, Maier, 2000). Отмечена и зависимость растворимости Pt и Pd от количества магматических сульфидов: значительно бóльшая растворимость у Pd (Barnes, Liu, 2012). Важная особенность состава гарцбургита UR17/2 – высокое содержание Fe, Ni и низкое – Cr, отношение Ni/Cr = 4. Никель не является мобильным элементом. Его небольшая мобильность отмечалась при взаимодействии с кислым флюидом, флюидом, богатым As, а также в окисленной среде (Holwell et al., 2017). Воздействие флюида в данном случае не может влиять на концентрацию никеля, поскольку его высокое содержание было характерно из-

начально, что следует из высокого содержания Ni в оливине (Лобач-Жученко и др., 2018₁). Повышенные значения отношения Ni/Cr присущи метеоритам и найдены в ряде земных объектов. Так, в дунитах пояса Барбертон расположено небольшое включение Бон Аккорд (Tredoux et al., 1989), которое состоит из железа и никеля, обеднено хромом и имеет, соответственно, очень высокое отношение Ni/Cr. Кроме того, оно имеет повышенные отношения Pd/Ir: среднее значение Pd/Ir равно 3.14 (Tredoux et al., 1989). Для объяснения происхождения Бон Аккорд предлагались различные модели: образование из железистого метеорита (De Waal, 1978), результат неполной экстракции материала на этапе формирования ядра (Tredoux et al., 1989). В работе (Sleep, Lowe, 2014) структура пояса Барбертон рассматривается как результат метеоритного удара, что поддерживает модель де Ваала. Влияние метеоритного материала на увеличение отношения Pd/Ir установлено для некоторых импактных расплавов. Так, например, супрахондритовое отношение Pd/Ir – 4.43 имеет импактный расплав Мороквенг (Andreolli et al., 1999). Таким образом, предположение о влиянии процессов, происходящих при ударах астероидов, на соотношение ЭПГ, остается темой для обсуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Данные о содержании и распределении ЭПГ в породе и сульфидах позволяют уточнить и детализировать рассмотренную ранее (Балтыбаев и др., 2018; Лобач-Жученко и др., 2018₁) историю эволюции флогопитового гарцбургита, слагающего фрагмент дайки в палеоархейском побужском гранулитовом комплексе. Ранний этап формирования породы знаменуется внедрением расплава, обогащенного Fe, K, Ni, Pd, и последующей кристаллизацией оливина (Fo 86–87) с высоким содержанием Ni и ортопироксена при температуре ~900°C (Балтыбаев и др., 2018). Повышенные содержания K и Pd в гарцбургите, возможно, являются результатом метасоматоза мантии, но этот вывод требует дополнительных аргументов. Кристаллизации оливина предшествовала контаминация расплава гнейсоэндербитом (около 1%). После чего, скорее всего, имела место ликвация с образованием силикатного и сульфидного расплавов; контаминация могла способствовать проявлению этого процесса (Barnes, Maier, 2000). Затем происходила кристаллизация флогопита из силикатного расплава и выпадение твердых растворов сульфидов из сульфидного расплава. Поле устойчивости флогопита с учетом его высокой магнетизности ограничено интервалом 750–850°C (Балтыбаев и др., 2018). Предположительно, в этом же температурном интервале происходит выпадение твердых растворов сульфидов, преоб-

ладающая часть которых представлена пентландитом с равным содержанием Fe и Ni, устойчивым в интервале температур 865–584°C (Kitakaze, Sugaki, 1998; Kitakaze et al., 2011). В сростании с ним кристаллизуется Ст-магнетит. Гидротермальные процессы, приведшие к серпентинизации оливина, изменению состава пироксена, происходили при $P < 11$ кбар и $T < 500^\circ\text{C}$ (Балтыбаев и др., 2018). Одновременно имело место перераспределение ЭПГ в сульфидах, ставшее причиной их гетерогенизации.

В целом, рассмотренные ультрамафиты в сравнении с примитивной мантией обогащены Rh, Pd, Ni, Fe, Co. Отсутствие корреляции содержания Pd с Ca и Al указывает на отсутствие связи обогащения Pd в гарцбургите с фракционированием (или частичным плавлением). Возможным механизмом мог быть мантийный метасоматоз литосферной мантии – источника перидотита UR17/2, что согласуется с увеличением содержания в породе калия, многократно описанным при мантийном метасоматозе, или селективное испарение элементов при плавлении в результате ударов метеоритов (Яковлев, Льюль, 1992). Полученные данные о содержании Ig показали отсутствие или весьма незначительное участие вещества метеорита в составе гарцбургита UR17/2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны др. г.-мин. н. Ш.К. Балтыбаеву за конструктивное прочтение рукописи, а также двум рецензентам за ценные критические замечания. Авторы благодарят В.П. Короткова за помощь в аналитических исследованиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках НИР 0153-2019-0001, 0132-2019-0013, Госзаданий ИГГД РАН, программы 1.48 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Бычкова К.А., Николаев Г.С. Моделирование микроэлементного состава сульфидной жидкости в кристаллизующейся сульфидной магме: развитие концепции R-фактора // *Геохимия*. 2017. № 5. С. 453–462.

Балтыбаев Ш.К., Лобач-Жученко С.Б., Егорова Ю.С., Галанкина О.Л., Юрченко А.А. Преобразование перидотитов в коровых условиях: термодинамическое моделирование минералообразования // *Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы*. СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация Высших учебных заведений, 2018. С. 170–189.

Безмен Н.И., Горбачев П.Н., Азиф М., Налдретт А. Растворимость палладия в водосодержащих силикатных расплавах по экспериментальным данным // *ДАН*. 2006. Т. 406. № 2. С. 225–229.

Бибикова Е.В., Клаэссон С., Федотова А.А., Степанюк Л.М., Шумлянский Л.С., Кирнозова Т.И., Фугзан М.М., Ильинский Л.С. Изотопно-геохронологическое (U–Th–Pb, Lu–Hf) изучение цирконов архейских магматических и метаосадочных пород Подольского домена Украинского щита // *Геохимия*. 2013. № 2. С. 99–121.

Бровченко В.Д., Служеникин С.Ф., Ковальчук Е.В., Юдовская М.А. Распределение ЭПГ в закаленных сульфидных твердых растворах горы Рудная, месторождение Норильск-1 // *Металлогения древних и современных океанов*. 2019. № 1. С. 151–153.

Горбачев П.Н., Безмен Н.И., Азиф М. Растворимость палладия в водосодержащих силикатных расплавах (по экспериментальным данным) // *Вестник ОНЗ РАН*. 2006. № 1(24).

Гроховская Т.Л., Ланина М.И., Мохов А.В. Ассоциация и генезис минералов в малосульфидных рудах месторождения Мончетундра (Кольский полуостров, Россия) // *Геология руд. месторождений*. 2009. Т. 57. № 6. С. 520–539.

Лесная И.М. Геохронология чарнокитоидов Побужья. Киев: Наукова Думка, 1988. 133 с.

Лобач-Жученко С.Б., Балаганский В.В., Балтыбаев Ш.К., Степанюк Л.М., Пономаренко А.Н., Лохов К.И., Корешкова М.Ю., Юрченко А.В., Егорова Ю.С., Сукач В.В., Бережная Н.Г., Богомолов Е.С. Этапы формирования побужского гранулитового комплекса: новые структурно-петрологические и изотопно-геохронологические данные (Среднее Побужье, Украинский щит) // *Минералогический журн*. 2013. Т. 35. № 4. С. 88–98.

Лобач-Жученко С.Б., Егорова Ю.С., Балтыбаев Ш.К., Балаганский В.В., Степанюк Л.М., Юрченко А.В., Галанкина О.Л., Богомолов Е.С., Сукач В.В. Перидотиты в палеоархейских ортогнейсах Побужской гранулитогнейсовой области Украинского щита: геологическое положение, особенности состава, генезис // *Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы*. СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация Высших учебных заведений, 2018₁. С. 164–192.

Лобач-Жученко С.Б., Скублов С.Г., Егорова Ю.С., Прищепенко Д.В., Галанкина О.Л. Особенности состава и строения циркона из включения гарцбургита побужского комплекса Украинского щита // *Зап. ВМО*. 2018₂. Ч. 147. № 6. С. 22–40.

Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М., Митькин В.Н., Дамжинов Б.Б., Зайкова С.Б. Элементы группы платины в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения платины и палладия в сульфидах // *Геология руд. месторождений*. 2008. Т. 5. № 1. С. 47–66.

Митрофанов А.Ф., Когарко Л.Н., Аносова М.О., Костицын Ю.А. Особенности распределения благородных металлов в сульфидных парагенезисах месторождения Федорова Тундра (Кольский п-ов) // *ДАН*. 2013. Т. 451. № 6. С. 676–679.

Степанюк Л.М. Геохронология докембрия западной части Украинского щита (архей-палеопротерозой). Автореф. дисс. ... д. г.-м. н. Киев, 2000. 46 с.

Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянский Л.В. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. Киев: Наукова думка, 2008. 240 с.

- Щербаков И.Б.* Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ, 2005. 364 с.
- Яковлев О.И., Люль А.Ю.* Геохимия микроэлементов в ударном процессе // Геохимия. 1992. № 3. С. 323–337.
- Alard O., Griffin W.L., Lorand J.P., Jackson S.E., O'Reilly S.J.* Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides // Nature. 2000. V. 407. P. 891–894.
- Alard O., Griffin W.L., Pearson N.J., Lorand J.-P., O'Reilly S.Y.* New insights into the Re–Os systematics of sub-continental lithospheric mantle from in situ analysis of sulfides // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 203. P. 651–663.
- Andreoli M.A.G., Ashwal L.D., Hart R.J., Huiženga J.M.* Petrology and geochemistry of nickel and iridium-rich quartz norite from the late Jurassic Morokweng impact structure, South Africa // Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution. 1999. V. 339. P. 91–108.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S.* Modeling solubility of Fe–Ni sulfides in basaltic magmas: the effect of Ni in the melt // Econ. Geol. 2013. V. 108. P. 1983–2003.
- Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S.* The COMAGMAT-5: Modeling the effect of Fe–Ni sulfide immiscibility in crystallizing magmas and cumulates // J. Petrol. 2018. V. 59. № 2. P. 283–298.
- Barnes S.-J., Liu W.* Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: evidence from komatiites and from thermodynamic modeling // Ore Geol. Rev. 2012. V. 44. P. 49–58.
- Barnes S.-J., Maier W.D.* The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulfide liquids // Dynamic processes in magmatic Ore deposits and their application in mineral exploration. Geol. Association of Canada. Short Course. 2000. V. 13. P. 69–106.
- Barnes S.-J., Savard D., Bedard L.P., Maier W.D.* Selenium and sulfur concentration in Bushveld complex of South Africa and implication For formation of platinum-group element deposits // International J. for Geology, Mineralogy and Geochemistry of Mineral Deposits. 2009. ISSN:0026-4598 (Print) 1432–1866 (Online).
- Becker H., Horanc M.F., Walkera R.J., Gaod S., Lorande J.-P., Rudnick R.L.* Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths // Geoch. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 452–455.
- Brandon A.D., Walker R.J.* The debate over core-mantle interaction // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 232. P. 211–225.
- Claesson S., Bibikova E., Shumlansky L., Dhuiml B., Hawkesworth C.J.* The oldest crust in the Ukrainian Shield – Eoarchaean U–Pb and Hf–Nd constrains from enderbites and metasediments // Geol. Soc. of London. Spec. Publ. 2015. V. 389. P. 227–253.
- Collerson K.D., Campbell L.M., Wever B.L., Palacz Z.A.* Evidence for extreme mantle fractionation in early Archean ultramafic rocks from northern Labrador // Nature. 1991. V. 349. № 17. P. 209–214.
- De Waal S.A.* The nickel deposit at Bon Accord, Barberton, South Africa – A proposed paleometeorite in mineralization in metamorphic terrains // Geol. Soc. of South Africa, Johannesburg. Spec. Publ. 1978. P. 87–98.
- Fleet M.E., Crocket J.H., Liu M.H., Stone W.E.* Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulfide – PGE deposits // Lithos. 1999. V. 47. P. 127–142.
- Frei R., Jensen B.K.* Re–Os, Sm–Nd isotope- and REE-systematics on ultramafic rocks and pillow basalts from the Earth's oldest oceanic crustal fragments (Isua Supracrustal Belt and Ujaragssuit nunât area, W. Greenland) // Chem. Geol. 2003. V. 196. P. 163–191.
- Friend C.R.L., Bennett V.C., Nutman A.P.* Abyssal peridotites >3.800 Ma from southern West Greenland: field relationships, petrography, geochronology, whole-rock and mineral chemistry of dunite and harzburgite inclusions in the Itsaq Gneiss Complex // Contr. Mineral. and Petrol. 2002. V. 143. P. 71–92.
- Glikson A.Y.* Geochemical and isotopic signatures of Archean to early Proterozoic extraterrestrial impact ejecta/fallout units // Australian J. of Earth Sci. 2005. V. 52. P. 785–799.
- Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D.* 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 // J. of Petrology. 2007. V. 48. № 8. P. 1569–1604.
- Holwell D.A., Adeyemi Z., Ward L.A., Smith D. J., Graham Sh.D., McDonald I., Smith J.W.* Low temperature alteration of magmatic Ni–Cu–PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni- and PGE-ores: A quantitative approach using automated mineralogy // Ore Geol. Rev. 2017. V. 97. P. 718–740.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.025>
- Horan M.F., Walker R.J., Morgan J.W., Grossman J.N., Rubin A.E.* Highly siderophile elements in chondrites // Chem. Geol. 2003. V. 196. P. 5–20.
- Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettel B., Lorenz V., Wanke H.* The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules // Proc. lun. Planet. Sci. Conf. 10th. 1979. P. 2031–2050.
- Ishikawa A., Suzuki K., Collerson K.D., Lju J., Pearson D.G., Komita T.* Rhenium-osmium isotopes and highly siderophile elements in ultramafic rocks from the Eoarchean Saglek Block, northern Labrador, Canada: implications for Archean mantle evolution // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 216. P. 286–311.
- Kitakaze A., Sugaki A.* High form of pentlandite and its thermal stability // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 133–140.
- Kitakaze A., Sugaki A., Itih H., Komatsu R.* A revision of phase relations in the system Fe–Ni–S from 650 (degrees) to 450 (degrees) // Can. Mineral. 2011. V. 49. № 6. P. 1687–1710.
- Koeberl C.* The record of impact processes on the early Earth: A review of the first 2.5 billion years // Processes on the Early Earth. Geol. Soc. of America, 2006. Spec. Paper 405. P. 1–22.
- Li C., Ripley E.M., Merino E., Maier W.D.* Replacement of base metal sulfides by actinolite, epidote, calcite, and magnetite in the UG2 and Merensky Reef of the Bushveld complex, South Africa // Econ. Geol. 2004. V. 99. P. 173–184.
- Lobach-Zhuchenko S., Egorova Ju.* A typical geochemistry of the lherzolite enclave in the Paleoproterozoic Bug Granulite complex – participation of the chondrite material? // Geophysical Research Abstracts. EGU 2017. Vol. 19.

- Lobach-Zhuchenko S.B., Kaulina T.V., Baltybaev S.K., Balagansky V.V., Egorova Yu.S., Lokhov K.I., Skublov S.G., Sukach V.V., Bogomolov E.S., Stepanyuk L.M., Galankina O.L., Berezhnaya N.G., Kapitonov I.N., Antonov A.V., Sergeev S.A.* The long (3.7–2.1 Ga) and multistage evolution of the Bug Granulite-Gneiss Complex, Ukrainian Shield, based on the SIMS U–Pb ages and geochemistry of zircons from a single sample // *Geol. Soc. of London. Spec. Publ.* 2017. V. 449. P. 175–203.
- Lorand J.-P., Alard O.* Platinum-group element abundances in the upper mantle: new constraints from in situ and wholerock analyses of Massif Central xenoliths (France) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 2789–2806.
- Lorand J.-P., Luguet A., Alard O.* Platinum-group elements: a new set of key tracers for the earth's interior // *Elements.* 2008. V. 4. P. 247–252.
- Luguet A., Lorand J.P., Seyler M.* A coupled study of sulfide petrology and highly siderophile element geochemistry in abyssal peridotites from the Kane Fracture Zone (MARK area, Mid-Atlantic ridge) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 1553–1570.
- McDonough W.F., Sun S.S.* The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120. P. 223–253.
- Mondal S.K.* Platinum Group Element (PGE) Geochemistry to understand the Chemical Evolution of the Earth's Mantle // *J. of Geol. Soc. of India.* 2011. V. 77. P. 295–302.
- Morgan J.W.* Ultramafic xenoliths: clues to earth's late accretionary history // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91B. P. 12375–12387.
- Morgan J.W., Walker R.J., Brandon A.D., Horan M.* Siderophile elements in Earth's upper mantle and lunar breccias: Data synthesis suggest manifestations of the same late influx // *Meteor. Planet. Sci.* 2001. V. 36. P. 1257–1275.
- Morino P., Caro G., Reisberg L., Schumacher A.* Chemical stratification in the post-magma ocean Earth inferred from coupled 146.147 Sm–142.143 Nd systematics in ultramafic rocks of the Saglek block (3.25–3.9 Ga; northern Labrador, Canada) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 463. P. 136–150.
- Mungall J.E., Brennan J.M.* Partitioning of platinum group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 125. P. 265–289.
- Naldrett A.J.* Platinum-group element deposits // *Platinum-group elements: Mineralogy, Geology, Recovery.* Cabri L.J. (ed.). Canadian Institute Mining Metallurgy, 1981. Spec. V. 23. P. 197–232.
- Nutman A.P., Clark K.I., Friend K.H., Hidaka H.* The Itsaq gneiss complex of Southern West Greenland and the construction of Eoarchean crust at convergent plate boundaries // *Earth's Oldest Rocks.* Elsevier, 2007. P. 187–218.
- O'Neill H.S.C.* The origin and the early history of the Earth: A chemical model. Part 2: The Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 1159–1172.
- Palme H.* Platinum-group elements in cosmochemistry // *Elements.* 2008. V. 4. P. 233–238.
- Palme H., Jones A.* Solar system abundances of the elements // *Treatise on Geochemistry.* Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. V. 1. P. 41–62.
- Palme H., Janssens M.-J., Takahashi H., Anders E., Hertogen J.* Meteoritic material at five large impact crater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42. P. 313–323.
- Pearson D.G., Irvine G.J., Jonov D.A., Boyd F.R., Dreibus G.E.* Re–Os isotope systematics and platinum-group element fractionation during mantle melt extraction: study of massif and xenolith peridotite suites // *Chem. Geol.* 2004. V. 208. P. 29–59.
- Puchtel I.S.* Platinum Group Elements // *Encyclopedia of Geochemistry / Encyclopedia of Earth Sci.* White W.H. (ed.). Series 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_274
- Puchtel S., Humayun M., Campbell A.J., Sproule R.A., Leshner C.M.* Platinum group element geochemistry of komatiites from the Alexo and Pyke Hill areas, Ontario, Canada // *Geoch. Cosmoch. Acta.* 2004. V. 68. № 6. P. 1361–1383.
- Reisberg L., Lorand J.P.* Longevity of sub-continental mantle lithosphere from osmium isotope systematics in orogenic peridotites massifs // *Nature.* 1995. V. 376. P. 159–162.
- Rollinson H.* Recognizing early Archaean mantle: reappraisal // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 154. P. 241–252.
- Sleep N.H., Lowe D.R.* Physics of crustal fracturing and chert dike formation triggered by asteroid impact, ~3.26 Ga, Barbeton greenstone belt, South Africa // *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2014. V. 15. № 49. P. 1054–1070.
- Sugaki A., Kitakaze A.* High form of pentlandite and its thermal stability // *Amer. Miner.* 1998. V. 83. P. 133–140.
- Tredoux M., De Wit M.A., Hart R., Armstrong R., Lindsay N., Sellschop J.F.* Platinum group elements in a 3.5 Ga nickel-iron occurrence. Possible evidence of a deep mantle origin // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. B1. P. 795–813.