

УДК 553.08:543.424.2:[553.43+553.48]:549.324.36(470.11-234.82)

**МИНЕРАЛОГО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АРСЕНИДОВ
ПЛАТИНЫ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ПАЙ-ХОЯ
(НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ)**

Р.И. Шайбеков, С.И. Исаенко, Е.М. Тропников

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167000 Россия;
shaybekov@geo.komisc.ru*

**MINERALOGICAL AND SPECTROSCOPIC FEATURES
OF Pt ARSENIDES OF PAY-KHOY Cu-Ni OCCURRENCES
(NENETS AUTONOMOUS OKRUG)**

R.I. Shaybekov, S.I. Isaenko, E.M. Tropnikov

*Institute of Geology of Komi SC UB RAS, ul. Pervomayskaya 54, Syktyvkar, 167000 Russia;
shaybekov@geo.komisc.ru*

В статье рассмотрены минералого-спектроскопические особенности сперрилита, являющегося основным источником платины малосульфидных платиноносных медно-никелевых проявлений девонских пластовых интрузий Пай-Хоя. Арсениды платины локализируются среди силикатов/оксидов, в сульфидах и на границе между сульфидами и силикатами/оксидами. Исследования с помощью рамановской спектроскопии показали, что КР спектры ангедральных включений сперрилита содержат две интенсивных полосы 210–214 и 274–277 см⁻¹, а КР спектры отдельных кристаллов три интенсивных полосы – 208–214, 219–223 и 272–277 см⁻¹. Анализ парагенезиса сперрилита показывает, что его образование проходило при температурах ниже 500 °С.

Илл. 4. Табл. 1. Библ. 14.

Ключевые слова: арсениды платины, минералогия, рамановская спектроскопия, медно-никелевые руды, Пай-Хой.

The paper considers the mineralogical and spectroscopic features of sperrylite, which is a main Pt source of low-sulfide Pt-bearing Cu–Ni occurrences of the Devonian Pay-Khoy sills. Platinum arsenides occur in silicates/oxides, sulfides and at contacts between sulfides and silicates/oxides. Raman spectroscopic studies shown that Raman spectrum of anhedral sperrylite inclusions and individual crystals exhibit two (210–214 and 274–277 cm⁻¹) and three (208–214, 219–223 and 272–277 cm⁻¹) intense bands, respectively. According to paragenetic assemblage, sperrylite was formed at temperatures of <500 °С.

Figures 4. Table 1. References 14.

Key words: Pt arsenides, mineralogy, Raman spectroscopy, Cu–Ni ores, Pay-Khoy.

Введение

Сперрилит – основной платиносодержащий минерал в медно-никелевых рудах Пай-Хоя. Первые сведения о нем для рудопоявлений Первый и Савабейский приводятся в работах (Зархидзе и др., 2010ф, табл. 1; Шайбеков, 2011). Однако в этих

работах охарактеризованы только особенности химического состава сперрилита и не приводятся результаты использования других аналитических методов исследования. В настоящей работе методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии изучены арсениды платины из медно-никелевых руд проявлений Пай-Хоя: Крутой,

Савабейский и Первый. Полученные данные отражают минералогические особенности, состав и ассоциацию сперрилита, а также впервые приводятся КР спектры сперрилита Пай-Хоя.

Краткая характеристика рудопроявлений

Рудопроявление Крутой находится в северо-восточной части хенгурского (центрально-пайхойского) комплекса и представляет собой вытянутое в северо-западном направлении пластовое тело габбро-долеритов (до 1.5 км), характеризующееся юго-западным падением под углом 60–70° и согласно залегающее среди глинистых сланцев хенгурской свиты (рис. 1). Интрузивное тело имеет ярко выраженное зональное строение: в его краевой части располагаются мелко-гломерозернистые светло-зеленовато-серые габбро-долериты, которые на эндоконтакте сменяются долеритовыми порфиритами, переходящими в центральной части в средне-крупнозернистые кварцевые, амфиболитизированные габбро-долериты, к которым пространственно тяготеет вкрапленная (в среднем 7–10 %) халькопирит-пирит-пирротиновая минерализация. В виду того, что тело габбро-долеритов образует, по простиранию ряд раздувов и пережимов, его видимая мощность колеблется от 60 до 200 м, при этом рудная зона имеет мощность до 20 м и прослежена канавами через 80–120 м на расстояние 1.5 км (Жуков и др., 1969ф).

Согласно данным пробирно(Рb)-атомно-абсорбционного анализа бороздовых, штупных и сколковых проб габбро-долеритов и кварц-сульфидных прожилков суммарные содержания Au и Pd не превышают 0.53 г/т (Зархидзе и др., 2010ф). По данным ИСП МС анализа монофракции халькопирита из кварц-сульфидных жил, суммарное содержание Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au составляет 0.74 г/т (Шайбеков и др., 2019). Анализ трех проб габбро-долеритов с сульфидной медно-никелевой минерализацией показал, что их содержание не превышает 0.1 г/т.

Рудопроявление Савабейский находится в центральной части хенгурского (центрально-пайхойского) комплекса Пай-Хоя и в структурном отношении приурочено к северо-восточному флангу сложно дислоцированного гравитационно-дифференцированного интрузивного тела, смятого вместе с вмещающими породами ордовика в мелкие изоклинальные складки, осложненные разнонаправленными разрывными нарушениями (рис. 1).

Интрузивное тело характеризуется широким набором дифференциатов – от микро- до средне- и крупнозернистых габбро-долеритов и их оливин-кварцсодержащих разновидностей, в отдельных случаях со шлирами и линзами долерит-пегматитов (Юшкин и др., 2007). Минерализованная зона представлена меланократовыми среднезернистыми кварцсодержащими габбро-долеритами пойкилофитовой и гипидиоморфнозернистой структуры со шлирово-вкрапленной пентландит-кубанит-халькопирит-пирротиновой (до 20 %) минерализацией. Минерализованная зона структурно относится к приядерным частям малоамплитудных складок и с перерывами прослежена по нескольким канавам на 170 м; при мощности 0–10 м имеет четко выраженную приуроченность к нижним дифференциатам интрузии (Зархидзе и др., 2010ф).

Рудная минерализация состоит преимущественно из ксеноморфных выделений пирротина, неравномерно распределенного среди силикатов и нередко находящегося в сростках с халькопиритом. По данным пробирно(Pb)-атомно-абсорбционного анализа в пробе из отвалов канавы № 17 установлены значимые содержания Pt + Pd + Au (до 0.94 г/т) (Зархидзе и др., 2010ф), хотя отмечается, что максимальные концентрации тех же элементов по единичным пробам, отобранных непосредственно в рудной зоне этой же канавы, не превышают 0.36 г/т. Содержания Pt + Pd четырех проб рудопроявления Савабейский составляют до 0.083 г/т (Чернышев и др., 1990ф). По данным ИМП МС анализа трех проб из минерализованной зоны канав №№ 36, 32 и 17 содержания Au + Pt + Pd + Rh + Ir + Ru равны 0.29, 0.2 и 0.05 г/т, соответственно (Шайбеков, Журавлёв, 2016).

Рудопроявление Первый располагается в юго-восточной части хенгурского (центрально-пайхойского) габбродолеритового комплекса и представляет собой небольшой сложно дифференцированный хонолит мощностью 20–100 м, крутопадающий на юго-запад под углом 70–80° и прослеживающийся по простиранию на 340 м при ширине около 200 м (рис. 1). В строении рудопроявления принимают участие мелкозернистые метагаббро-долериты, мелко-среднезернистые долериты и лейкократовые кварцевые долериты (Жуков и др., 1971ф). В структурном отношении интрузия сильно неоднородна; выделяются северо-восточный и юго-западный фланги. Юго-западная часть хонолита сложена гломерозернистыми долеритами. Северо-восточный фланг является наиболее дифферен-

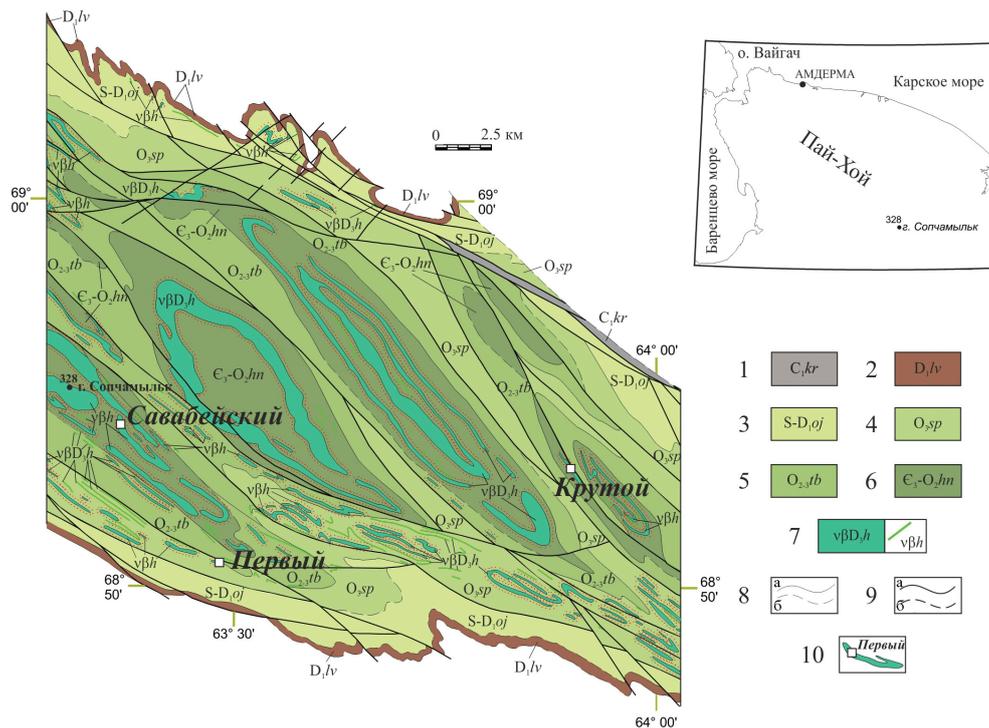


Рис. 1. Фрагмент геологической карты Центрального Пай-Хоя (по Зархидзе и др., 2010ф) с дополнениями авторов.

1 – карская свита: известняки, доломиты, углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы; 2 – ливановская свита: известняки, карбонатно-кремнисто-глинистые сланцы; 3 – оюская свита: углисто-глинисто-кремнистые, углисто-кремнисто-глинистые, углисто-фосфатно-глинисто-кремнистые, глинисто-карбонатно-кремнистые и глинисто-кремнистые сланцы и кремнистые и глинисто-кремнистые известняки; 4 – сопчинская свита: кремнистые, детритовые, глинистые, петельчатые известняки и глинисто-кремнистые, кремнисто-глинистые сланцы; 5 – тальбейтивисская свита: известковистые песчаники, алевролиты, песчаные известняки, кремнисто-глинистые сланцы, локально – базальты, туфолавы; 6 – хенгурская свита: глинисто-кремнистые, кремнисто-глинистые сланцы и их углеродистые разновидности, известняки, локально, базальты, туфолавы, песчаники, алевролиты, гравелиты, конгломераты, алевросланцы и углеродисто-глинистые сланцы; 7 – хенгурский (центрально-пайхойский) габбро-долеритовый комплекс: габбро-долериты, пикродолериты, долериты; 8 – геологические границы согласного залегания и интрузивные контакты: а – достоверные, б – предполагаемые; 9 – разрывные нарушения: а – достоверные, б – предполагаемые; 10 – рудопроявления.

Fig. 1. Fragment of geological map of Central Pay-Khoy (modified after Zarkhidze et al., 2010).

1 – Kara Formation: limestones, dolomites, carbonaceous-clayey-siliceous shales; 2 – Livanovo Formation: limestones, carbonate-silica-clayey shales; 3 – Oyu Formation: carbonaceous-clayey-siliceous, carbonaceous-siliceous-clayey, carbonaceous-phosphate-clayey-siliceous, clayey-carbonate-siliceous and clayey-siliceous shales and siliceous and clayey-siliceous limestones; 4 – Sopcha Formation: siliceous, detrital, clayey, reticulate limestones and clayey-siliceous, siliceous-clayey shales; 5 – Talbeytyviss Formation: calcareous sandstones, siltstones, sandy limestones, siliceous-clayey shales, locally – basalts, tuff lavas; 6 – Khengur Formation: clayey-siliceous, siliceous-clayey shales, their carbonaceous varieties, limestones, locally, basalts, tuff lavas, sandstones, siltstones, gravelites, conglomerates, silty shales and carbonaceous-clayey shales; 7 – Khengur (Central Pay-Khoy) gabbrodolerite complex: gabbrodolerites, picrodolerites, dolerites; 8 – geological boundaries of concordant occurrence and intrusive contacts: a – identified, б – inferred; 9 – faults: a – identified, б – inferred; 10 – occurrences.

цированным: краевые части мощностью 10–50 м представлены метагаббро-долеритами с участками габбро-пироксенитов, которые ближе к центру сменяются зоной мелко-среднезернистыми долеритов мощностью до 30 м. Центральная часть мощностью до 90 м сложена кварцевыми лейкократовыми долеритами. Юго-западная часть отдалена от северо-восточной прослоем (возможно, ксенолитом)

роговиков. По составу, характеру и положению в интрузии выделено два типа рудной минерализации: шпирово- и прожилково-вкрапленный. Благороднометалльная минерализация северо-восточного фланга связана с первым типом.

Содержания Pt + Pd + Au в бороздовых пробах достигают 1.32 г/т (химический анализ, Жуков и др., 1971ф). Химическим методом зафиксировано

0.012 г/т (Чернышев и др., 1990ф). Средневзвешенное содержание Pt + Pd + Au на 16 м равно 0.58 г/т (пробирно(Pb)-атомно-абсорбционным метод, Зархидзе и др., 2010ф). ИМП МС анализ образцов вне рудной зоны показал содержания Au + Pt + Pd + Rh + Ir + Ru менее 0.08 г/т (Шайбеков, Журавлёв, 2016).

Методика исследования

Для изучения арсенидов платины из сульфидных кобальт-медно-никелевых руд изготавливались полированные шайбы, которые изучались в отраженном свете и напылялись углеродом для электронно-микроскопических исследований. Для извлечения зерен сперрилита пробы руд измельчались до размерности +0.25–0.50 мм и расситовывались. Тяжелый концентрат выделен с помощью бромформа; дополнительно разделялись магнитная и немагнитная части с использованием электромагнита. Немагнитный концентрат доводился повторно и вручную под бинокулярным микроскопом помещался на двухсторонний проводящий углеродный скотч (минералогический анализ, аналитик Н.К. Хачатурян) с напылением углеродом для электронно-микроскопических и спектроскопических исследований.

Электронно-микроскопические исследования рудной минерализации проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMN в ИГ Коми НЦ УрО РАН (аналитик Е.М. Тропников). Химический состав минералов определен в режиме EDS с использованием приставки INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па и диаметром пучка 2 мкм, пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 3\%$. Эталоны и характеристические линии: Pt (Pt, $L\alpha$), Te (PbTe, $TeL\alpha$), Sb (Sb, $L\alpha$), Fe (FeS_2 , $FeK\alpha$), As (InAs, $AsL\alpha$).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света зарегистрированы на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) на базе ЦКП «Геонаука» в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Условия регистрации спектров: решетка монохроматора 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала 10, мощность возбуждающего излучения Ar^+ лазера (514.5 нм) составляла 12 мВт, для He-Ne лазера (632.8 нм) 20, 2 и 0.2 мВт. В КР спектрах образцов определены положения максимумов линий и их полуширина (FWHM) с помощью свертки функ-

ций Гаусса-Лоренца в стандартной программе обработки спектров LabSpec (5.36). Необходимость применения лазеров разной мощности и длины волны лазерного излучения обусловлена несколькими моментами: 1) большая мощность позволяет получить спектр с минимальными шумами за кратчайший интервал времени; 2) необходимостью контроля температурного эффекта и подбора оптимальной мощности для минимизации нагрева образца и исключения выгорания анализируемой области; 3) оценкой влияния мощности (в том числе нагрева) и длины волны лазерного излучения при анализе случайно ориентированных включений и граней кристаллов на получаемые спектры.

Результаты и их обсуждение

Сперрилит рудопоявления Крутой встречается в виде ксеноморфных зерен размером до 5 мкм в альбите и на границе альбита и хлорита (рис. 2). Химический состав сперрилита устойчив; минерал содержит в некоторых случаях примесь Fe (табл.). На рудопоявлении Савабейский сперрилит широко распространен и характеризуется переменным составом, обусловленным размером зерен и их локализацией (рис. 2в–г). Ангедральные включения сперрилита, располагающиеся среди силикатов или в оксидах, имеют наиболее стехиометричный состав и не содержат примесей (табл., ан. 7, 14). Включения сперрилита в сульфидах (табл. 1, ан. 4–6, 12, 13, 16, 18) или на границе между сульфидами и силикатами/оксидами имеют примеси Te и Sb, которые замещают As (табл., ан. 15, 17, 19). Размеры включений составляют 2–3 мкм в первом случае и 4–5 мкм и более во втором. В единичных случаях в составе сперрилита отмечаются примеси Fe и S (Зархидзе и др., 2010ф).

КР спектр включения сперрилита из рудной зоны проявления Савабейский состоит из двух полос при использовании лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм: более интенсивной 213 см^{-1} (FWHM = 17 см^{-1}) со слабо выраженными плечами 202 и 224 см^{-1} и менее интенсивной 276 см^{-1} (FWHM = 14 см^{-1}) с плечами 266 и 289 см^{-1} (рис. 3а). При использовании разной мощности возбуждающего лазерного излучения при анализе включений отличия в их КР спектрах не установлены.

КР спектры включений сперрилита рудопоявления Первый подобны предыдущим. Полосы находятся в диапазонах 214 см^{-1} (FWHM = 9 см^{-1}) и 277 см^{-1} (FWHM = 9 см^{-1}), плечи – 204 , 223 и 264 ,

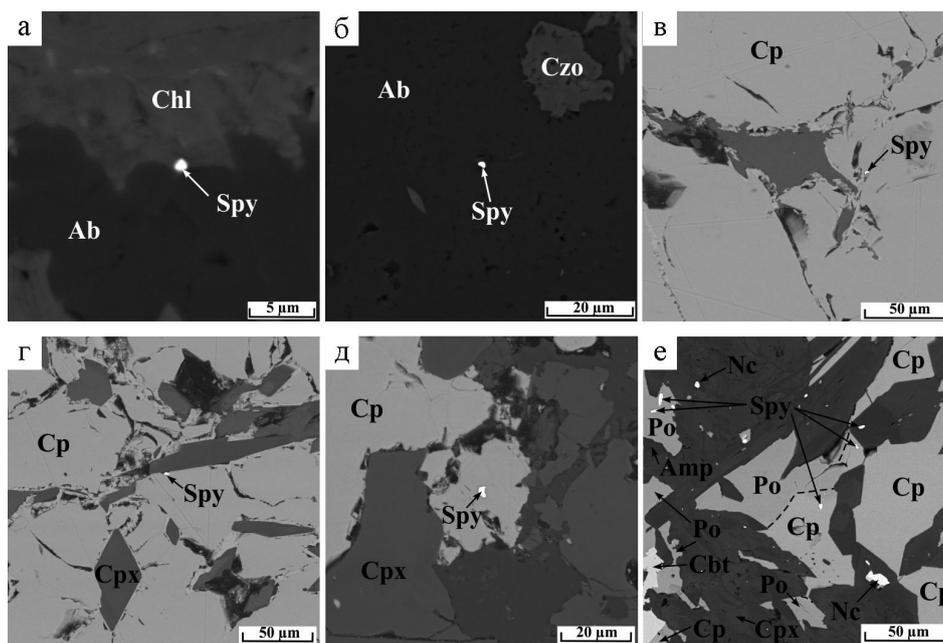


Рис. 2. Включения сперрилиты (Spy) в сульфидных медно-никелевых рудах рудопроявлений Крутой (а, б), Савабейский (в, г) и Первый (д): а – на контакте альбита (Ab) и хлорита (Chl); б – в альбите; в, д – в халькопирите (Cp); г – на контакте клинопироксена (Cpx) и халькопирита; е – в халькопирите, пирротине (Po) и клинопироксене.

Nc – никелин, Amp – амфибол, Cbt – кобальтин, Czo – клинозоизит. СЭМ-фото.

Fig. 2. Sperrylite (Spy) inclusions in sulfide Cu-Ni ores of the Savabey (a, б), Pervy (д) occurrences: а – at the contact of albite (Ab) and chlorite (Chl); б – in albite; в, д – in chalcopyrite (Cp); г – at the contact of clinopyroxene (Cpx) and chalcopyrite; е – in chalcopyrite, pyrrhotite (Po) and clinopyroxene.

Nc – nickeline, Amp – amphibole, Cbt – cobaltite, Czo – clinozoisite. SEM-photo.

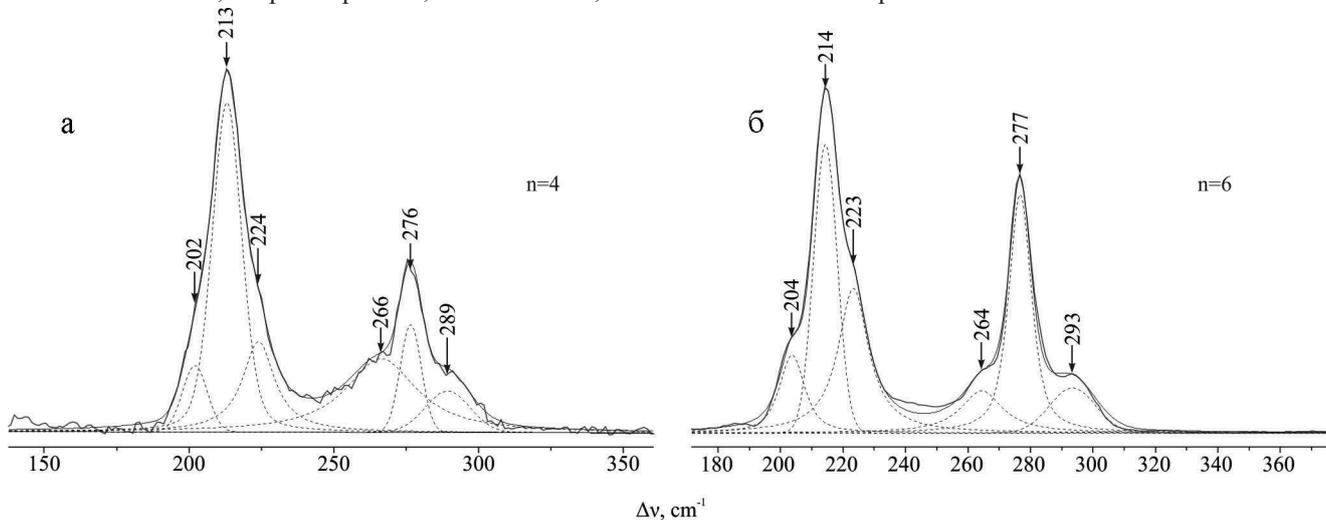


Рис. 3. КР спектры включений сперрилиты (1.2 и 0.2 мВт) в рудах проявления Савабейский (а) и Первый (б).

Fig. 3. Raman spectra of sperrylite inclusions (1.2 and 0.2 mW) in ores of the Savabey (a) and Pervy occurrences (б).

293 cm^{-1} , соответственно, и более четко выделяются (рис. 3б). Этот факт, а также отличие полуширины главных максимумов указывает на то, что сперрилит рудопроявления Первый имеет более упорядоченную структуру.

Выделенные нами из пробы шлирово-вкрапленных руд проявления Савабейский четыре кри-

сталла сперрилиты достигают размеров 100 мкм и представлены кубоидом с гранями октаэдра и тригонтриоктаэдра (рис. 4, ан. 8), сростком кубоктаэдров (рис. 4, ан. 9) и ромбододекаэдрами (рис. 4, ан. 10, 11) с характерной для всех морфологических типов примесью Sb (по данным ЭДС). На поверхности кристаллов фиксируются примазки кварца,

Таблица

Table

Химический состав сперрилита (мас. %)

Chemical composition of sperrylite (wt. %)

№ п/п	Элементы					Σ	Формульные коэффициенты ($\Sigma = 3$)					
	Pt	As	Fe	Te	Sb		Pt	As	Fe	Te	Sb	S
Рудопроявление Крутой (n = 3)												
1	55.62	43.63	н.о.	н.о.	н.о.	99.25	0.99	2.01				
2	54.93	43.36	0.30	н.о.	н.о.	98.59	0.98	2.01	0.02			
3	55.65	43.06	0.67	н.о.	н.о.	99.37	0.98	1.98	0.04			
ср.	55.40	43.35	0.49 (n = 2)	н.о.	н.о.	99.07	0.98	2.00	0.03 (n = 2)			
Рудопроявление Савабейский (n = 16)												
4	54.34	46.00	н.о.	н.о.	н.о.	100.34	0.94	2.06				
5	56.35	44.38	н.о.	н.о.	н.о.	100.73	0.98	2.02				
6	55.31	42.91	н.о.	2.09	н.о.	100.31	0.97	1.97				
7	56.04	44.14	н.о.	н.о.	н.о.	100.18	0.98	2.02				
8	55.61	42.66	н.о.	н.о.	1.93	100.20	0.98	1.96				0.05
9	56.21	41.94	н.о.	н.о.	1.96	100.10	1.00	1.94				0.06
10	57.05	43.69	н.о.	н.о.	0.45	101.19	1.00	1.99				0.01
11	56.15	43.84	н.о.	н.о.	0.47	100.46	0.98	2.00				0.01
12	54.92	43.28	н.о.	1.67	н.о.	99.87	0.97	1.99		0.05		
13	52.61	47.05	н.о.	н.о.	н.о.	99.66	0.90	2.10				
14	56.46	43.65	н.о.	н.о.	н.о.	100.11	1.00	2.00				
15	57.23	41.83	н.о.	1.00	н.о.	100.06	1.02	1.95		0.03		
16	56.75	41.42	н.о.	1.12	н.о.	99.28	1.02	1.95		0.03		
17	54.93	41.00	н.о.	0.60	3.37	99.90	0.98	1.91		0.02	0.10	
18	57.15	42.55	н.о.	0.63	н.о.	100.33	1.02	1.97		0.02		
19	56.80	41.64	н.о.	н.о.	1.48	99.92	1.02	1.94			0.04	
ср.	55.87	43.25	н.о.	1.19 (n = 6)	1.61 (n = 6)	100.17	1.01	1.94		0.03 (n = 6)	0.07 (n = 6)	
Рудопроявление Савабейский (n = 13) по (Зархидзе и др., 2010ф)												
20	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	0.98	1.89	0.03 (n = 4)		0.07 (n = 3)	0.15 (n = 3)
Рудопроявление Первый (n = 5)												
21	55.19	43.08	н.о.	н.о.	0.82	99.09	0.97	1.98			0.05	
22	56.04	43.94	н.о.	н.о.	н.о.	99.98	0.99	2.01				
23	55.19	43.55	н.о.	н.о.	0.56	99.29	0.97	1.99			0.03	
24	56.53	42.55	н.о.	н.о.	1.02	100.09	0.99	1.95			0.06	
25	56.35	43.74	н.о.	н.о.	н.о.	100.09	0.99	2.01				
ср.	55.86	43.37	н.о.	н.о.	0.80 (n = 3)	99.71	0.98	1.97			0.05 (n = 3)	
Рудопроявление Первый (n = 22), по (Зархидзе и др., 2010ф)												
26	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1.07	2.00	0.08 (n = 5)		0.02 (n = 3)	

Примечание. ср. – среднее; н.о. – не обнаружено; н.д. – нет данных; жирным выделены анализы кристаллов (рис. 4). Формульные единицы приведены в расчете на три атома.

Note. ср. – average; н.о. – not detected; н.д. – no data; analyses of crystals are typed in bold (Fig. 4). Formula units are given per three atoms.

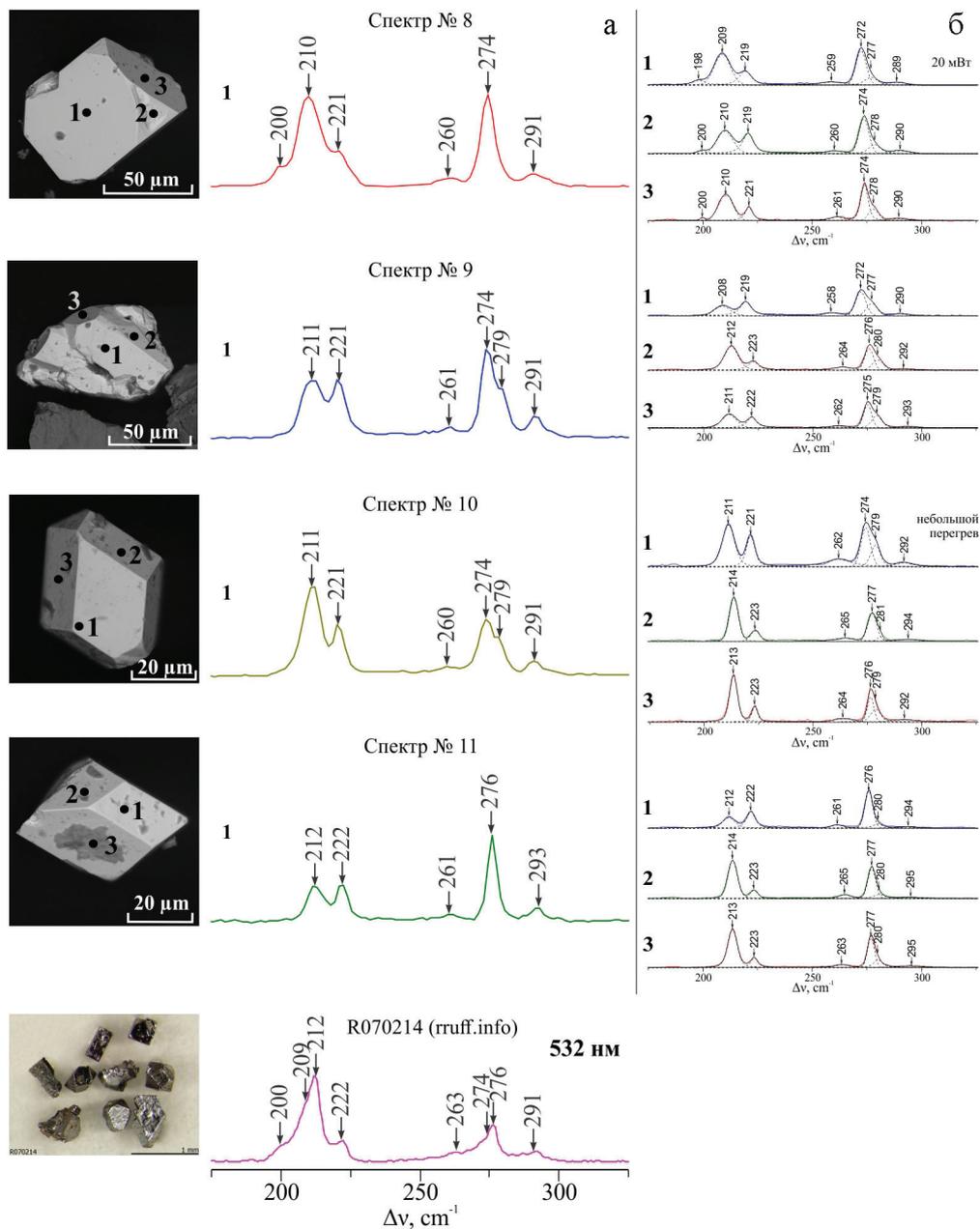


Рис. 4. Морфология (СЭМ-фото) и КР спектры кристаллов сперрилитита рудопроявления Савабейский.

а – 514.5 нм, мощность 12 мВт, б – 632.8 нм, 1.2 мВт. КР спектры соответствуют номеру минерала в таблице.

Точками с номерами на кристаллах обозначены места анализов.

Fig. 4. Morphology (SEM-photo) and Raman spectra of sperrylite crystals of the Savabey occurrence.

а – 514.5 nm, power 12 mW, б – 632.8 nm, 1.2 mW. Raman spectra correspond to the mineral number in Table. Dots with numbers in crystals indicate the analytical areas.

пирротина, халькопирита и альбита (рис. 4, табл., ан. 8–11). На рудопроявлении Первый сперрилит локализуется в сульфидах, реже – в силикатах, образуя включения размером от долей микрометра до 5–7 мкм (рис. 2д) и содержит примесь Sb (табл.). В ряде случаев в качестве примеси в нем отмечается Fe (Зархидзе и др., 2010ф).

КР спектры кристаллов сперрилитита рудопроявления Первый отличаются от таковых включений (рис. 4а). При использовании лазерного излучения с длиной волны 514.5 нм в диапазоне 175–250 см⁻¹ КР спектр кристалла № 8 сходен с таковыми включениями (интенсивная полоса 209–210 см⁻¹, плечи 198–200 и 219–221 см⁻¹). В КР спектрах кристаллов

№№ 9–11 отчетливо разрешаются уже две полосы – 208–214 см^{-1} и 219–223 см^{-1} . В диапазоне 250–325 см^{-1} КР спектры всех кристаллов идентичны. В этом диапазоне КР спектры кристаллов и включений отличаются. Так, в КР спектрах кристаллов интенсивная полоса находится в интервале 272–277 см^{-1} . Сопутствующие интенсивным полосам плечи в КР спектрах включений приобретают в КР спектрах кристаллов вид отдельных уширенных полос – 258–264 см^{-1} и 290–294 см^{-1} . В КР спектрах зерен №№ 9 и 10 наблюдается характерное плечо 277–281 см^{-1} . Следует отметить, что регистрация КР спектров из разных точек не приводит к изменению положения полос в спектрах, но соотношение интенсивности полос и их полуширина могут меняться для разных граней. Увеличение мощности возбуждающего лазера в отдельных случаях вызывает нагрев образца, что приводит к незначительному смещению полос в коротковолновую область спектра (рис. 4б). Зарегистрировать КР спектры для сперрилита рудопроявления Крутой в виду особенностей расположения включений и их малых размеров не удалось.

Согласно (Mernagh, Hoatson, 1995) КР спектр сперрилита из минерализованной зоны расслоенной интрузии Муни Муни (Восточная Австралия) имеет интенсивную полосу 216 см^{-1} с небольшим плечом 225 см^{-1} и три слабых уширенных полосы 268, 281, 298 см^{-1} . Р. Баккер (Bakker, 2014) отмечает в сперрилите два главных максимума 216 и 279–280 см^{-1} и слабые полосы 226 и 293–297 см^{-1} . В базе данных ruff.info в спектре сперрилита (R070214) из шахты Вермилион (Онтарио, Канада) интенсивные полосы соответствуют 212 и 276 см^{-1} с плечами 200, 222 и 263, 291 см^{-1} , соответственно (рис. 4). Согласно нашим данным сперрилит рудопроявлений Пай-Хоя имеет две интенсивных полосы – 210–214 и 274–277 см^{-1} для включений и три интенсивных полосы (для трех из четырех кристаллов) – 208–214, 219–223 и 272–277 см^{-1} . Такое отличие в соотношении интенсивностей полос может быть связано с различной ориентировкой образца относительно направления поляризации лазера во время регистрации КР спектров (Bakker, 2014). Но с учетом того, что десять КР спектров сперрилита рудопроявлений Савабейский и Первый получены по разноориентированным включениям, разный характер соотношения интенсивности полос, вероятно, связан со степенью структурной разупорядоченности вещества.

В работе (Bai et al., 2017) указывается, что насыщение сульфидных расплавов As-содержащими МПГ затруднено при температурах выше 900 °С, и большинство арсенидов и сульфоарсенидов в магматических сульфидных рудах, вероятно, образуется путем кристаллизации при более низкой температуре, ограниченной нижним диапазоном плавления магматической сульфидной жидкости, обогащенной Cu (Craig, Kullerud, 1969). Основываясь на данных (Piña et al., 2012), образование сперрилита из рудопроявлений Пай-Хоя могло происходить при температуре ниже 500 °С двумя способами:

1) изначально в процессе кристаллизации сульфидов металлы платиновой группы, мышьяк и остальные полуметаллы растворены в основных сульфидных минералах при высоких температурах, но при распаде твердого раствора в процессе охлаждения происходило образование минералов платиновой группы в первичных сульфидах, а не вокруг их зерен, и имеют округлую или пластинчатую форму, что связано с медленным охлаждением;

2) кристаллизация из несмешивающегося арсенидного расплава, отделившегося от сульфидного после начала кристаллизации основных сульфидов, в результате чего минералы платиновой группы могут быть распределены не только в виде эвгедральных и ангедральных включений в сульфидах, но и вокруг их зерен (Hanley, 2007; Piña et al., 2012).

Заключение

Сперрилит малосульфидных платиноносных медно-никелевых проявлений Пай-Хоя является основным источником платины в девонских пластовых интрузиях региона и находится среди силикатов/оксидов, в сульфидах и на границе между сульфидами и силикатами/оксидами. При регистрации КР спектров наблюдается зависимость от ориентировки диагностируемого сперрилита относительно направления поляризации лазера и степени его структурной разупорядоченности. КР спектры ангедральных включений в сульфидах и силикатах демонстрируют две основные полосы – 210–214 и 274–277 см^{-1} , тогда как КР спектрах кристаллов сперрилита – три: 208–214, 219–223 и 272–277 см^{-1} . Образование сперрилита рудопроявлений Пай-Хоя происходило после кристаллизации основных сульфидов при постепенном снижении температуры и перераспределении растворенных в них Pt, As, Sb, и Te при температуре ниже 500 °С.

Работа выполнена по теме НИР государственного задания (№ АААА-А17-117121270036-7) ИГ Коми НЦ УрО РАН и при частичной поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 18-5-5-57 (№ АААА-А17-117121140076-3).

Литература

Жуков Ю.В., Заборин О.В., Костюкова Л.А., Липатов В.П., Золотарева Н.И., Сивицкий Ю.И. (1969ф) Геологическое строение листов R-41-115-А, Б; R-41-116-А, Б. Отчет Сопчинской ГПСП по результатам геолого-поисково-съёмочных работ масштаба 1:50 000 за 1966–1968 гг. Воркута, 261 с. Инв. № 4053. Коми ТГФ.

Жуков Ю.В., Заборин О.В., Маршанский И.И., Кузнецов Г.П. (1971ф) Геологическое строение территории листов R-41-103-В (в, г), Г (в, г); 104-В (в, г); 116-Г (а, б); 117-А (в, г), Б (в, г), В (а, б), Г (а, б); 118-В (а, б). Отчет Нялпейской ГПСП по результатам геолого-съёмочных и поисковых работ масштаба 1:50 000 за 1968–1970 гг. Воркута, 298 с. Инв. № 4285. Коми ТГФ.

Зархидзе Д.В., Малых О.Н., Войтович З.Н., Бартова А.В., Малых И.М., Алексеева Н.А., Цыбульская А.Е., Ухач Т.Н., Девятуха Ю.А., Пискун П.П., Клевцов А.С., Юферова Е.А., Романова А.А., Сиванова Л.М. (2010ф) Геологическое доизучение масштаба 1:200 000 листов R-41-XXVIII, XXIX (Карская площадь). Отчет. Нарьян-Мар, 1080 с. ГР № 11100-08-20. Инв. № 501694. Коми ТГФ.

Чернышов Н.М., Переславцев А.В., Кузнецов А.Н., Козлов М.Т., Переславцев А.В., Кудрявцева О.А. (1990ф) Формационные типы ультрамафитовых интрузий Пайхойской провинции и перспективы их никеленосности. Отчет. Воронежский государственный университет, R-41. Воронеж, 227 с. ГР № 0188.0085400. Инв. № 10725. Коми ТГФ.

Шайбеков Р.И. (2011) Минеральные ассоциации и генезис сульфидного платинометалльного оруденения в габбро-долеритах Пай-Хоя (Россия, Ненецкий автономный округ). *Записки РМО*, **140**(6), 70–86.

Шайбеков Р.И., Журавлев А.В. (2016) МПГ-минерализация в сульфидных рудах проявления Савайбийский (Центральный Пай-Хой, Югорский полуостров). *Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН*, **261–262**(9–10), 45–51.

Шайбеков Р.И., Сокерина Н.В., Исаенко С.И., Зыкин Н.Н., Шанина С.Н. (2019) Новый тип золото-теллуридно-палладиевой минерализации на Пай-Хое. *Геология и геофизика*, в печати.

Юшкин Н.П., Кунц А.Ф., Тимонин Н.Н. (2007) Минерогения Пай-Хоя. Екатеринбург, УрО РАН, 291 с.

Bai L., Barnes S.-J., Baker D.R. (2017) Sperrylite saturation in magmatic sulfide melts: Implications for formation of PGE-bearing arsenides and sulfarsenides. *American Mineralogist*, **102**, 966–974.

Bakker R.J. (2014) Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals. In: *11th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today, Practical Aspects*, 215–233.

Craig J.R., Kullerud G. (1969) Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Economic Geology Monograph*, **4**, 344–358.

Hanley J.J. (2007) The role of arsenic-rich melts and mineral phases in the development of high-grade Pt-Pd mineralization within komatiite-associated magmatic Ni-Cu sulfide horizons at Dundonald Beach South, Abitibi subprovince, Ontario, Canada. *Economic Geology*, **102**, 305–317.

Mernagh T.P., Hoatson D.M. (1995) A laser-Raman microprobe study of platinum-group minerals from the Munni Munni layered intrusion, West Pilbara Block, Western Australia. *Canadian Mineralogist*, **33**, 409–417.

Piña R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L., Lunar R. (2012) Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the Aguablanca Ni-Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study. *Chemical Geology*, **302**, 61–75.

References

Bai L., Barnes S.-J., Baker D.R. (2017) Sperrylite saturation in magmatic sulfide melts: Implications for formation of PGE-bearing arsenides and sulfarsenides. *American Mineralogist*, **102**, 966–974.

Bakker R.J. (2014) Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals. In: *11th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today, Practical Aspects*, 215–233.

Chernyshov N.M., Pereslvtsev A.V., Kuznetsov A.N., Kozlov M.T., Pereslvtsev A.V., Kudryavtseva O.A. (1990) [Types of ultramafic-mafic intrusions of the Pay-Khoy province and prospects of their Ni mineralization]. Unpublished report. Voronezh State University, R-41. Voronezh, 227 p. SR №0188.0085400. RN №10725. Komi territorial geological fund. (in Russian)

Craig J. R., Kullerud G. (1969) Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Economic Geology Monograph*, **4**, 344–358.

Hanley J.J. (2007) The role of arsenic-rich melts and mineral phases in the development of high-grade Pt-Pd mineralization within komatiite-associated magmatic Ni-Cu sulfide horizons at Dundonald Beach South, Abitibi subprovince, Ontario, Canada. *Economic Geology*, **102**, 305–317.

Mernagh T.P., Hoatson D.M. (1995) A laser-Raman microprobe study of platinum-group minerals from the Munni Munni layered intrusion, West Pilbara Block, Western Australia. *Canadian Mineralogist*, **33**, 409–417.

- Piña R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L., Lunar R.** (2012) Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the Aguablanca Ni-Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study. *Chemical Geology*, **302**, 61–75.
- Shaybekov R.I.** (2011) [Mineral assemblages and genesis of sulfide Pt mineralization of Pay-Khoy gabbrodolerites (Russia, Nenets Autonomous Region)]. *Zapiski RMO [Proceedings of RMS]*, **140**(6), 70–86. (in Russian)
- Shaybekov R.I., Zhuravlev A.V.** (2016) [PGM mineralization in sulfide ores of the Savaybey occurrence (Central Pay-Khoy, Ugra Peninsula)]. *Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo tsentra UrO RAN [Vestnik of the Institute of Geology Komi Science Center of Ural Branch RAS]*, **261–262**(9–10), 45–51. (in Russian)
- Shaybekov R.I., Sokerina N.V., Isaenko S.I., Zykin N.N., Shanina S.N.** [New type of gold-telluride-palladium mineralization of Pay-Khoy]. *Geologiya i geofizika [Russian Geology and Geophysics]*, in press (in Russian)
- Yushkin N.P., Kuntz A.F., Timonin N.N.** (2007) [Minerageny of Pay-Khoy]. Yekaterinburg: UrO RAN, 291 p. (in Russian)
- Zarkhidze D.V., Malykh O.N., Voytovich Z.N., Bartova A.V., Malykh I.M., Alekseeva N.A., Tsybul'skaya A.Ye., Ukhach T.N., Devyatukha Yu .A., Piskun P.P., Klevtsov A.S., Yuferova Ye.A., Romanova A.A., Sivanova L.M.** (2010) [Additional geological exploration on a scale of 1: 200 000 of R-41-XXVIII, XXIX sheets (Kara area)]. [Unpublished report]. Naryan-Mar, 1080 p. SR № 11100-08-20. RN №501694. Komi territorial geological fund. (in Russian)
- Zhukov Yu.V., Zaborin O.V., Kostyukova L.A., Lipatov V.P., Zolotareva N.I., Sivitskiy Yu.I.** (1969) [Geological structure of R-41-115-A, B; R-41-116-A, B sheets]. Report of the Sopchinskaya CST on the results of geological prospecting and surveying works scale 1:50 000 for 1966–1968. Unpublished report. Vorkuta. 261 p. SR № RN №4053. Komi territorial geological fund. (in Russian)
- Zhukov Yu.V., Zaborin O.V., Marshanskiy I.I., Kuznetsov G.P.** (1971) [Geological structure of territory of R-41-103-B (c, d), D (c, d); 104-B (c, d); 116-G (a, b); 117-A (c, d), B (c, d), B (a, b), D (a, b); 118-B (a, b) sheets]. Report of the Nalpayan CST on the results of geological surveying and prospecting works, scale 1:50 000 for 1968–1970. Unpublished report. Vorkuta, 298 p. RN №4285. Komi territorial geological fund. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2018 г.