



ФГБУ «ВИМС»

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ДР. ТЕХНОЛОГИИ,
МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ
ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ И ПОИСКАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**
(преимущественно «скрытого» типа)

№ 3

Редактор-составитель: В.В. Коротков

СОДЕРЖАНИЕ:

	стр.
1. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМИТА В ИНТРУЗИИ МЭЙВИЛЛ (<i>Манитоба, Канада</i>).....	3
2. RE-OS ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА СУЛЬФИДОВ В ХРОМИТАХ И ВМЕЩАЮЩИХ ЛЕРЦОЛИТАХ АНДАМАНСКИХ ОФИОЛИТОВ (<i>Индия</i>).....	19
3. ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ХРОМА В ПОДИФОРМНЫХ ХРОМИТАХ (<i>Балканы</i>).....	36
4. ГЕОХИМИЯ ХРОМИТА И PGE ОФИОЛИТОВ ЭЛЕКДАГ (<i>Северная Турция</i>).....	53
5. ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GOOGLE EARTH (на примере анализа ландшафта).....	68
<i>Источники</i>	75

1. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМИТА В ИНТРУЗИИ МЭЙВИЛЛ (Манитоба, Канада) [1]

1. Введение

В 2014 году Геологическая служба Манитобы (MGS) продолжила многолетний картографический проект на севере зеленокаменного пояса Берд-Ривер (BRGB) западная провинция Супериор на ЮВ Манитобы (рис. 1).

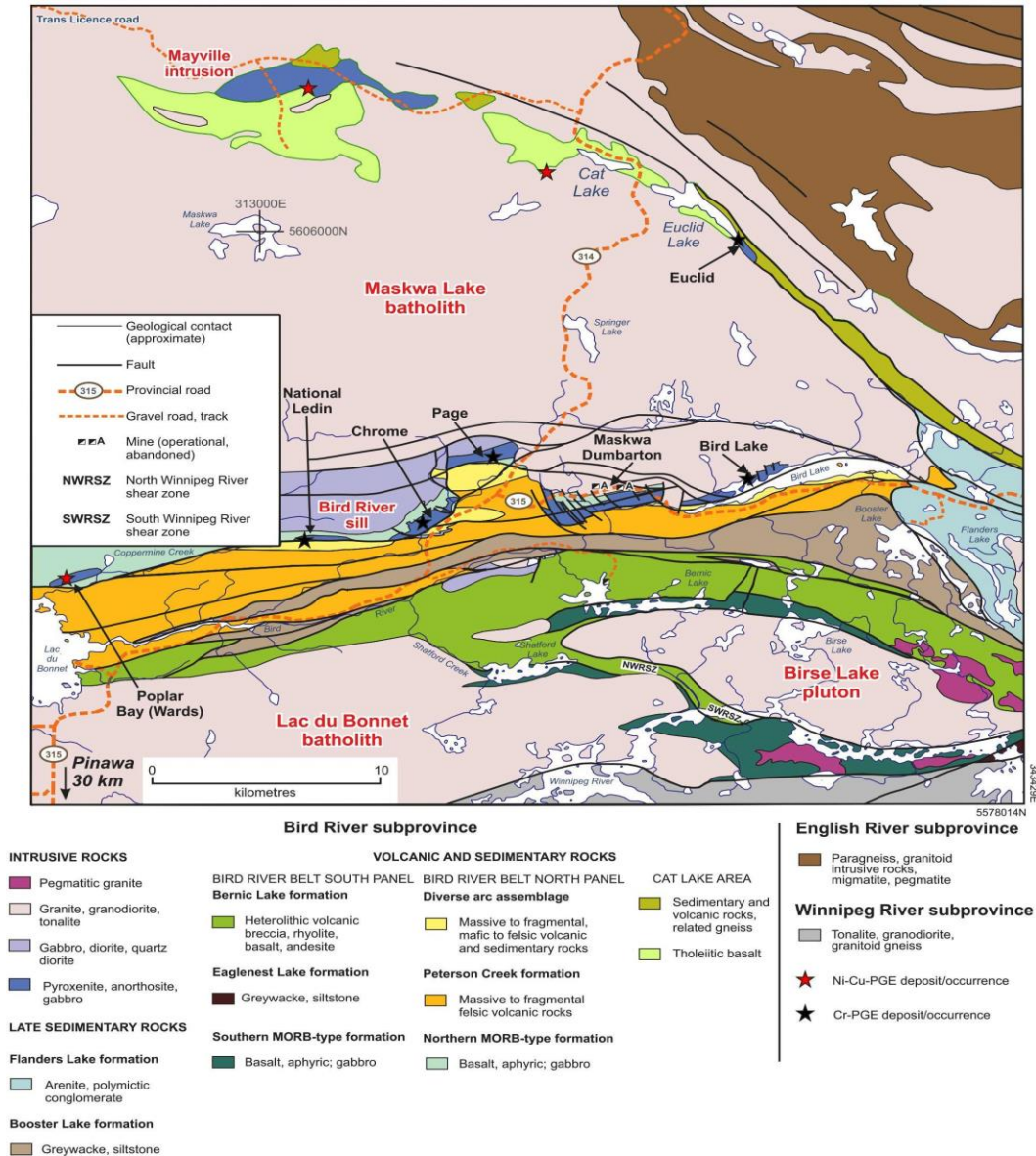


Рисунок 1: Региональная геология ЮВ Манитобы, отмечены места залежей хромита

Основными задачами проекта являлись:

- обновление региональной карты коренных пород
- установление геодинамической эволюции района
- оценка рудоносности Ni-Cu-PGE сульфидной и хромовой минерализация.

Переработанный, расширенный и обновленный до масштаба 1:10 000 вариант карты представлен на рисунке 2.

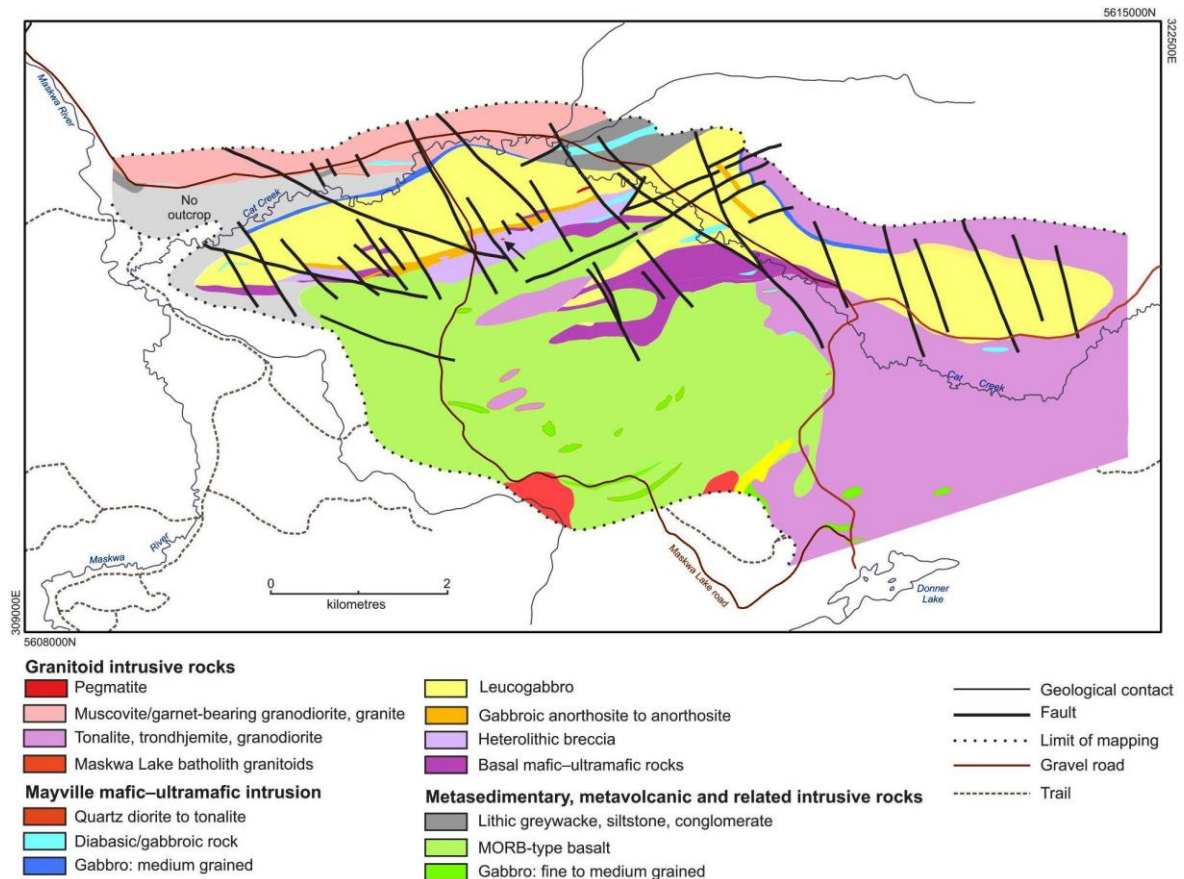


Рисунок 2. Геологическая карта неогархейской интрузии Mayville. Дайка (или дайки) от кварцевого диорита до тоналита (пачка 10) внутри интрузии обозначены оранжевой точкой (не в масштабе) на конце черной стрелки.

Интрузии Mayville (MI) представляет собой слоистую интрузию, сложенную преимущественно габбро-анортозитовыми породами и второстепенными ультраосновными компонентами, которые внедрились в базальты срединно-океанического хребта (MORB). Лежащий выше мезоархейский фундамент представлен батолитом Maskwa. Картирование коренных пород и разведочное бурение показывают, что Ni-Cu-PGE-Cr оруденение локализуется в основном в ультраосновных толщах, в нижней части у основания MI. Поскольку MI претерпела региональный метаморфизм и была прорвана неогархейскими тоналитами, трондjemитами и гранодиоритами, ее первичные минеральные ассоциации и литогеохимические характеристики были сильно изменены, хотя магматические текстуры обычно хорошо сохраняются. Из-за высокой огнеупорности хромит в MI обеспечивает регистрацию первичных геохимических признаков магм, которые важны для оценки их рудоносности для Ni-Cu-PGE-Cr минерализации и для целей разведки.

Полученные данные базируются на изучении неогархейской MI ($2742,8 \pm 0,8$ млн лет) с использованием химии хромита в качестве инструмента для исследования его магматической близости, магматических процессов и тектонических условий и для сравнения их с таковыми для BRS в южной конечности BRGB, чтобы исследовать возможность петрогенетической связи.

Краткая информация о хромите, как минерале-индикаторе.

Хромит ($\text{Fe}^{2+} \text{Cr}_2\text{O}_4$) является конечным членом группы минералов шпинели, формула которой AB_2O_4 (где А — Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} или Zn^{2+} в четырехкратной координации Т-узлов и В — Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} или Ti^{4+} в шестикратной координации М-узлов. Минералы группы шпинели уже давно используются в качестве «петрогенетических индикаторов» поскольку:

- 1) кристаллизуются в широком диапазоне условий из основных-ультраосновных магм;
- 2) находятся в числе первых фаз, которые кристаллизуются;
- 3) отображают широкий спектр исходного расплава;
- 4) относительно тугоплавкие и устойчивые к изменениям и метаморфизму по сравнению с другими высокотемпературными магматическими силикатными минералами, такими как оливин или ортопироксен.

Ядра кристаллов хромита могут сохранять свой первоначальный магматический химический состав при температурах метаморфизма до 500С и выше. Таким образом, химия хромитов оказалась эффективным инструментом для изучения типов магмы, магматических процессов и тектонической обстановки в метаморфизованных основных-ультрамафитовых породах. Химический состав шпинелевых минералов также может быть использован для выделения никельсодержащих и безрудных базит-ультрамафитовых интрузий. Поэтому шпинель является одним из минералов-индикаторов для разведки Ni-Cu-PGE-Cr оруденения. Более того, хромит, входящий в состав алмазов, имеет относительно узкий диапазон Cr# ($100 \times \text{Cr}^{3+}/[\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}] = 75-90$), но переменный Mg# ($100 \times \text{Mg}^{2+}/[\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}] = 50-80$), что делает его идеальным индикатором для разведки алмазов.

2. Геолого-геохимические данные.

Хромитовые и пласты встречаются в различных основных-ультрамафитовых интрузиях в северном и южном частях BRGB. (рис. 1). Множественные поколения деформации, метаморфизма и магматизма оказали влияние на весь пояс включая MI и BRS.

2.1. Интрузия Мэйвилл.

MI представляет собой слоистую композитную интрузию, состоящую преимущественно из габбро-анортозитовых пород с небольшим содержанием ультраосновных компонентов (рис. 2). Хромит присутствует в основном в зоне гетеролитной брекчии в виде:

- 1) полос или слоев хромита;
- 2) вкрапленности в пироксенитах и габбро;
- 3) дискретных кристаллов в реакционных зонах между лейкогаббро и ультраосновными породами.

Хромитовые пласты мощностью до 0,4 м, состоящие из ~30–50 мол. % хромита, а также амфибола, хлорита и небольшого количества сульфидов, залегают в верхней части NBZ (рис. 3а, б). Некоторые зерна хромита содержат пластинки распада ильменита и/или рутила (рис. 3с). Этот тип хромита похож на BRS, где хромитоносная зона, состоящая из полос или слоев хромита, также присутствует в верхней части ультраосновной серии. Некоторые слои хромита в пироксените сильно магнитны, тогда как другие представляют собой линзовидные тела, которые не обладают магнитными свойствами (рис. 3д, е). Вкрапленный хромит обычно залегают в ультраосновных дайках в гетеролитной толще, которая содержит рассеянные вкрапленности пирротина и халькопирита (рис. 3ф). Отмечено, что некоторые кристаллы хромита содержат округлые включения силикатного состава (рис. 3г), что свидетельствует о кристаллизации хромита из силикатного расплава. Композиционная зональность не является редкостью в хромите Мэйвилл (рис. 3h), что указывает на то, что он, вероятно, был забуферен составом расплава. В хромите видны включения пирротина, что позволяет предположить, что насыщение сульфидами могло произойти раньше и что, возможно, привело к истощению Ni, Cu и PGE в образовавшейся остаточной магме.

При исследовании химического состава хромита из MI установлено, что он обычно характеризуется гораздо более низкими отношениями $MgO/(MgO+FeO)$, чем в BRS. Это говорит о том, что магмы, из которых кристаллизовалась MI могли быть относительно более развитыми, что соответствует петрологическим и литогеохимическим особенностям. Были проанализированы пять элементов (Al_2O_3 , MgO, Cr_2O_3 , TiO_2 , FeO). Однако для полной характеристики химического состава хромита также требуется анализ NiO, CoO, MnO и ZnO.

Было собрано 17 образцов из MI. для петрографического исследования и химического анализа хромита, чтобы охарактеризовать химические признаки и магматическую близость и сравнить их с таковыми для хромита в BRS. Природа исходной магмы, из которой сформировались MI, также оценивалась с использованием химии хромита. Как упоминалось выше, ядра огнеупорных зерен хромита могут нести информацию о магме, из которой он кристаллизовался, тогда как состав каймы хромита может отражать повторное равновесие с интерстициальным остаточным расплавом (силикатной жидкостью).

2.2. Bird River sill

В BRS шесть групп слоев хромита встречаются в хромитоносной зоне, имеющей мощность около 60 м и состоящей из чередующихся слоев перидотитов и хромитов (рис. 4). Слои или полосы хромита хорошо видны на месторождении Хром (рис. 1), где также обнажена вся стратиграфия BRS. Для химического анализа хромита были отобраны три репрезентативные пробы из верхнего главного участка хромоносной зоны, а также были

собраны предыдущие данные о хромитах для характеристики химического состава хромита в BRS. Тип хромитита из BRS показан на рисунке 5.

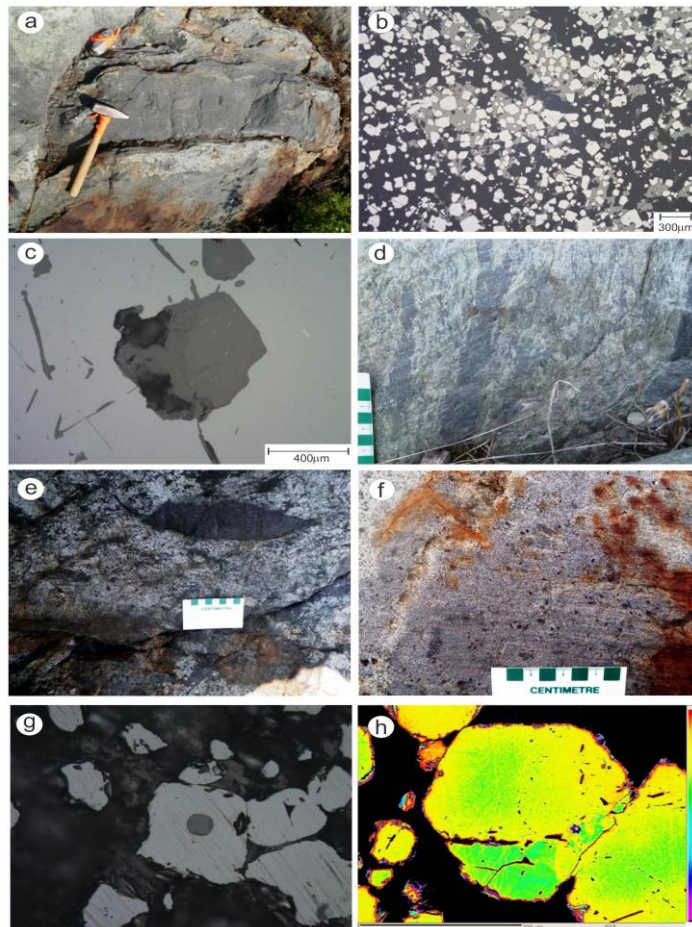


Рисунок 3: Полевые фотографии хромита и микрофотографии кристаллов в интрузии Мэйвилл из гетеролитной брекчиевой толщи; b) кристаллы хромита (масштабная линейка 100 мкм) от идиоморфных к субиэдрическим; c) выделенные ламели в кристалле хромита; d) магнитные прослой гетитового хромита в пироксените; e) линзовидный хромитовый вкрапленник в пироксените; f) вкрапленность хромита в ультрабазитовой дайке из гетеролитной толщи, которая также содержит рассеянно вкрапленные пирротин и халькопирит); g) сферическое включение силикатного расплава размером около 25 мкм, в субидиоморфном кристалле хромита с резорбированными ребрами; h) изображение в обратно рассеянных электронах с псевдоцветом, показывающее композиционную зональность или неоднородности в хромите.

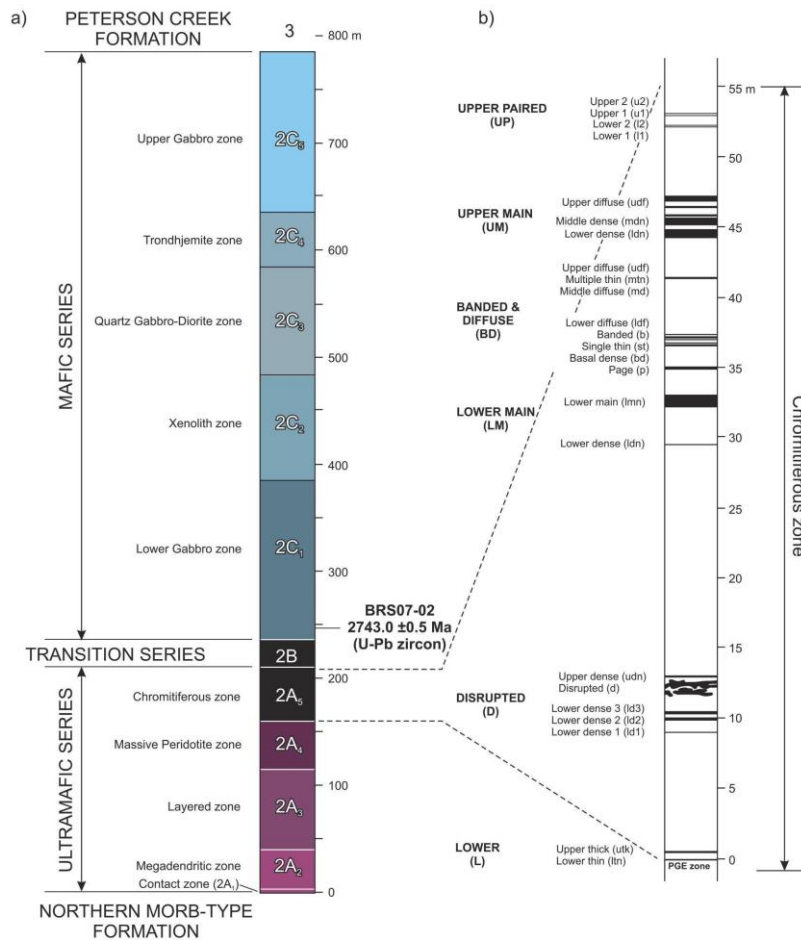


Рисунок 4: Стратиграфическая колонка BRS; (а) и разделение его хромитоносной зоны на шесть групп; (б) на участке Хром в южной части BRS. Приблизительное стратиграфическое положение определения возраста U-Pb ($2743,0 \pm 0,5$ млн лет) - возраст кристаллизации BRS.

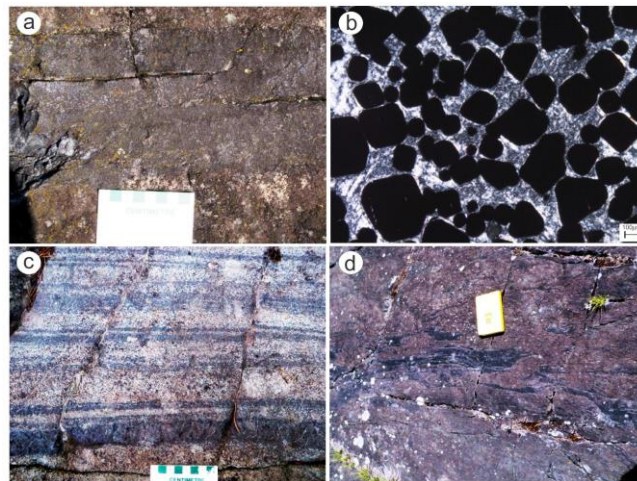


Рисунок 5: Полевые фотографии хромита и микрофотография кристаллов хромита на участке Хром, BRS: а) массивная немагнитная полоса хромита толщиной ~ 20 см; б) кристаллы хромита от идиоморфных до субидиоморфных (масштабная линейка 100 мкм) в массивной полосе хромита; в) множественные тонкие слои хромита в перидотите; д) разрушенная субъединица хромита во вмещающем перидотите.

При изучении химического состава хромита в BRS было установлено наличие избытка Fe_2O_3 в виде выделившегося гематита. Это было подтверждено в ходе эксперимента по нагреванию, в котором гематитовая кайма и/или слои отделялись от хромита при нагревании при температуре 1000C в печи без контроля фугитивности кислорода.

На графике Cr# в BRS по сравнению с таковым Mg# из шести групп слоев хромита, более ранняя магматическая фаза, контролируемая фракционированием ультраосновных-базитовых магм, привела к увеличению Cr# (от ~ 50 до 70) с уменьшением Mg# (от 62 до 15). Предполагается, что поздний метаморфизм мог повысить Cr# (от 70 до 100) в пределах узкого диапазона Mg# (от 20 до 5). Магматический тренд связывается с реакцией кучевого хромита с интеркумуляусной жидкостью (силикатным расплавом) или силикатными минералами при субсолидусном охлаждении и тенденции роста феррохрома в виде каймы вокруг ядер магматических хромитов при региональном метаморфизме. Отношение хромита к силикату является ключевым фактором, контролирующим взаимодействие между хромитом и силикатом во время метаморфизма. Например, хромит из хромит-силикатного кумулята с соотношением около 1:1 мало затронут метаморфизмом и сохраняет признаки магматического тренда, тогда как хромит в оливин-хромитовом кумуляте показывает значительное обогащение железом из-за более низкого отношения хромита к силикатам при метаморфизме.

Как правило, химический состав хромита из BRS согласуется с составом стратиформных месторождений хромита, связанных с основными-ультраосновными интрузиями.

Основная зона концентрации PGE мощностью ~1 м, присутствует в основании хромитонесущей зоны, которая находится в верхней части ультраосновной серии. Эта зона связана с хромитами нижней группы (рис. 4) и с расположенным ниже интервалом перидотитов, содержащих редкие, неравномерно вкрапленные сульфидные минералы. Она простирается в поперечном направлении примерно на 800 м и, по-видимому, имеет стратиформный характер.

Мелкие включения лаурита (RuS_2) размером 1,5–12 мкм, вместе с рутениридосмином (сплав Os, Ir, Ru) в хромите из хромитонесущей зоны ассоциируют с пирротинном, халькопиритом и пиритом. Это свидетельствует о более раннем насыщении сульфидов в BRS. Рутений (как и Ir, Os), по-видимому, обладают более высокой способностью связываться с S^{2-} , чем Ni или Fe в ультраосновном расплаве, поскольку сульфидные включения преобладают в лаурите.

3. Проведенные исследования.

3.1. Петрография

Массивный мелкозернистый хромит состоит на 35–50 модалных % из идиоморфного или ксеноморфного хромита диаметром 0,02–0,3 мм, погруженного в основную массу серпентина и хлорита (рис. 5b). Большинство зерен хромита не изменены, но некоторые имеют незначительные хлоритовые изменения. Некоторые кристаллы хромита содержат

округлые силикатные включения, а другие - сульфидные включения, что указывает на то, что хромит, кристаллизовался из насыщенной сульфидами силикатной магмы. Композиционная зональность обычна, в основном с обогащенной FeO т каймой и обогащенным Cr₂O₃ ядром (рис. 3h). Однако очевидна и обратная зональность. Непрозрачные минералы представлены преимущественно хромитом и в незначительной степени ильменитом и рутилом.

Вкрапленный хромит встречается в пироксените и в габброидах МІ. Ультраосновная порода обычно крупнозернистая, с адкумулюсной текстурой, состоит преимущественно из роговой обманки (в результате изменения пироксена, в основном клинопироксена). Кристаллы роговой обманки имеют идиоморфную или субидиоморфную форму и представляют собой более 90% состава. Некоторые зерна роговой обманки сильно изменены до хлорита и карбоната, а также магнетита. Перекристаллизация некоторых зерен проявляется более мелкими амфиболовыми агрегатами. Вкрапленный хромит встречается в виде включений в зернах роговой обманки, а пирит и пирротин интерстициальны.

3.2. Химия минералов.

Аналитический метод.

Проанализирован химический состав хромита электронно-зондовым микроанализатором (ЕРМА). Аналитическая работа проводилась в режиме дисперсии по длинам волн на электронном микронзонде Cameca SX-100. Рабочими условиями были ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 20 нА и 20-секундный интервал счета как для пика, так и для общего фона. Размер луча был установлен на уровне 10 мкм, за исключением очень мелких зерен хромита, которые были проанализированы с использованием сфокусированного луча (<1 мкм). Для анализа на SiO₂ использовали комбинацию различных минералов и стандартов металлов. (0,06), TiO₂ (0,04), V₂O₅ (0,05), Al₂O₃ (0,02), Cr₂O₃ (0,05), FeO (0,06), MnO (0,03), MgO (0,03), CoO (0,06), NiO (0,07) и ZnO (0,10); число в скобках после каждого оксида указывает на аналитическую неопределенность в процентах для этого элемента. Необработанные данные были откалиброваны с поправками на матрицу PAP. В каждом образце было проанализировано несколько зерен хромита на основе текстурного соотношения и проанализированных позиций в кристалле (например, ободок, середина, ядро). Среднее значение этих аналитических результатов было взято для представления типичного состава хромита в каждом образце вместе со стандартным отклонением. Формула расчета хромита основаны на четырех атомах кислорода, а их отношения трехвалентного железа рассчитываются по стехиометрии и балансу заряда с использованием метода Барнса и Рёдера. В таблице 1 представлены химический состав и структурные формулы хромита в репрезентативных пробах, отобранных из МІ и BRS.

Химия хромита.

Минералы-шпинели названы по наиболее распространенным трехвалентным катионам: хромит (с преобладанием Cr^{3+}), шпинель (Al^{3+}) или магнетит (Fe^{3+}). Соответственно минералы шпинели в МІ и BRS представлены хромитом, в котором преобладает Cr^{3+} (табл. 1). Хромит в МІ имеет максимальное отношение Cr/Fe т 1,1, тогда как в BRS оно варьирует до 1,8. Эти отношения находятся в диапазоне стратиформных хромитовых месторождений, связанных со слоистыми базит-ультрамафитовыми интрузиями, но намного ниже, чем у подиформных хромитовых месторождений, связанных с офиолитовыми свитами.

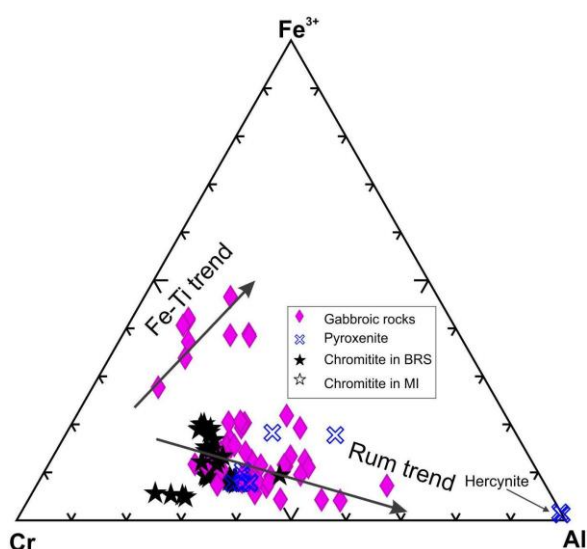
Хромит в BRS проявляет диапазон $\text{Mg}\#$ от 19 до 50, но сохраняет узкий, относительно высокий диапазон $\text{Cr}\#$ (от 52 до 76). Напротив, хромит в МІ имеет диапазон $\text{Cr}\#$ от 31 до 83 с небольшим изменением $\text{Mg}\#$ (от 10 до 23).

Химический состав хромита в МІ и BRS хорошо изображается в наборе композиционных диаграмм, основанных на двух общих проекциях шпинелевой призмы Стивенса. Тройная диаграмма $\text{Cr}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ (рис. 6) представляет собой проекцию на торец призмы; диаграммы $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ и $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ по сравнению с $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ (т.е. $\text{Fe}\#$) представляют собой их взаимоотношения с $\text{Fe}\#$. Графики зависимости TiO_2 от $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ и от $\text{Fe}\#$ также используются для изучения изменений их состава.

На тройной диаграмме $\text{Cr}^{3+} - \text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ видны две популяции хромита (рис. 6). Одна группа демонстрирует тренд $\text{Fe}-\text{Ti}$ и проявляет характеристики обогащенного Fe^{3+} ; другая группа, вместе с данными BRS, показывает тренд Rum , указывая на сходство между двумя интрузиями с точки зрения химического состава хромитов, хотя в данных BRS отсутствует $\text{Fe}-\text{Ti}$ тенденция. Это предполагает, что хромит кристаллизовался из магм толеитового происхождения, которые могли дифференцироваться с фракционной кристаллизацией в условиях континентальной коры. Интерпретируется, что эти комбинированные тренды являются результатом реакции между кучевыми облаками кристаллы хромита и эволюция промежуточного силикатного расплава. Тренд Rum обычно ограничивается слоистыми интрузиями основного состава и приписывается реакции между кучевым хромитом, захваченным интеркумуляционная жидкость, плагиоклаз и оливин. Отмечено, что часть хромита из BRS имеет относительно низкое содержание Fe^{3+} (рис. 6). Поскольку отношение хромита к захваченной силикатной жидкости в хромите очень велико, влияние реакции между хромитом и межпоровой жидкостью на состав хромита может быть менее выражен. Таким образом, хромит скорее отражает первичный состав ликвидусного хромита.

Таблица 1: Химический состав (мас. %) и структурные формулы хромита в репрезентативных образцах из MI и BRS.

Sample:	111-12-500B1		111-11-12		111-11-20		111-11-18		111-11-21	
Intrusion:	MI		MI		BRS		BRS		BRS	
Rock type:	Chromitite		Pyroxenite		Chromitite		Chromitite		Chromitite	
Mineral:	Chromite		Chromite		Chromite		Chromite		Chromite	
No. of grains:	4		1		8		4		4	
No. of analyses:	13		1		14		5		7	
	Av.	SD	Core	Av.	SD	Av.	SD	Av.	SD	
SiO ₂	0.01	0.01	0.16	0.02	0.01	0.03	0.02	0.07	0.11	
TiO ₂	1.17	0.06	0.50	0.44	0.20	0.36	0.04	1.26	0.04	
V ₂ O ₅	0.36	0.04	0.25	0.29	0.03	0.21	0.03	0.36	0.02	
Al ₂ O ₃	12.78	0.51	17.49	16.06	2.39	17.84	0.38	14.45	0.43	
Cr ₂ O ₃	37.22	0.29	30.81	44.37	3.62	41.57	0.25	43.02	0.90	
FeO ¹	44.41	0.39	43.98	28.32	2.18	30.09	1.30	30.61	3.64	
FeO	32.26	0.14	31.95	23.09	2.55	24.50	1.47	24.31	3.57	
Fe ₂ O ₃	13.50	0.31	13.37	5.81	1.22	6.22	0.24	7.00	0.21	
MnO	0.56	0.03	0.40	0.62	0.20	0.43	0.05	0.61	0.28	
MgO	1.21	0.13	0.57	6.83	1.96	6.06	0.94	6.32	2.53	
CoO	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	
NiO	0.08	0.03	0.00	0.09	0.06	0.12	0.03	0.14	0.03	
ZnO	0.20	0.03	0.87	0.08	0.05	0.08	0.02	0.09	0.06	
Total	99.39		96.39	97.72		97.45		97.66		
<i>On the basis of four oxygen:</i>										
Cr	1.034	0.011	0.868	1.182	0.119	1.106	0.006	1.159	0.007	
Ti	0.031	0.002	0.013	0.011	0.005	0.009	0.001	0.032	0.001	
V	0.008	0.001	0.006	0.006	0.001	0.005	0.001	0.008	0.000	
Al	0.529	0.019	0.735	0.635	0.085	0.708	0.011	0.580	0.008	
Fe ³⁺	0.357	0.009	0.358	0.147	0.029	0.158	0.006	0.180	0.008	
Fe ²⁺	0.948	0.007	0.952	0.651	0.082	0.690	0.045	0.694	0.113	
Mn	0.017	0.001	0.012	0.018	0.006	0.012	0.001	0.018	0.008	
Mg	0.063	0.007	0.030	0.341	0.091	0.304	0.045	0.319	0.121	
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	
Ni	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.001	0.004	0.001	
Zn	0.005	0.001	0.023	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	
Cr/(Cr ³⁺ +Al ³⁺ +Fe ³⁺)	0.538	0.006	0.443	0.602	0.058	0.561	0.003	0.604	0.004	
Fe ³⁺ /(Cr ³⁺ +Al ³⁺ +Fe ³⁺)	0.186	0.005	0.183	0.075	0.015	0.080	0.003	0.094	0.004	
Al/(Cr ³⁺ +Al ³⁺ +Fe ³⁺)	0.276	0.010	0.375	0.324	0.044	0.359	0.005	0.303	0.004	
Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	0.274	0.004	0.274	0.186	0.045	0.186	0.015	0.208	0.026	
Mg/(Mg ²⁺ +Fe ²⁺)	0.063	0.007	0.031	0.343	0.088	0.306	0.045	0.314	0.116	
Fe ²⁺ /(Mg ²⁺ +Fe ²⁺)	0.937	0.007	0.969	0.657	0.088	0.694	0.045	0.686	0.116	
Cr/(Cr ³⁺ +Al ³⁺)	0.661	0.010	0.542	0.650	0.052	0.610	0.005	0.666	0.004	

Рисунок 6: Тройной график Cr³⁺ - Al³⁺ - Fe³⁺ в хромите MI и BRS.

На графике зависимости Cr# от Fe# (рис. 7) хромит из MI, по-видимому, напоминает таковой в архейских анортозитовых комплексах, показывая непрерывный тренд, но

отчетливо отличающийся от такового в хромитах BRS. Хромит MI показывает переменный Cr#, но относительно узкий и более высокий Fe#. Хромит BRS, однако, имеет относительно постоянный Cr#, но переменный и относительно более низкий Fe#, что может быть связано с метаморфическим эффектом поздней стадии. Однако отмечается, что при фиксированном Cr# хромит MI имеет более высокое Fe# и более низкое Mg#, чем хромит из BRS, который образовался из относительно примитивной магмы (т.е. с более высоким Mg#), что согласуется с их геохимическими характеристиками основанными на молярных соотношениях $MgO/(FeO+MgO)$. Это говорит о том, что исходные магмы как MI, так и BRS являются преимущественно толеитовыми по родству, но эволюционировали по разным путям: MI более развит, чем BRS.

Герцинит показывает самый низкий уровень Cr# и относительно низкий уровень Fe#. Этот минерал принадлежит к отдельной группе минералов, как показано на рисунках 3-7. Зерна герцинита встречаются в виде вкраплений в матрице амфибола и хлорита, что позволяет предположить, что он может быть не первичным и, возможно, образовался в ходе более поздних изменений или метаморфизма.

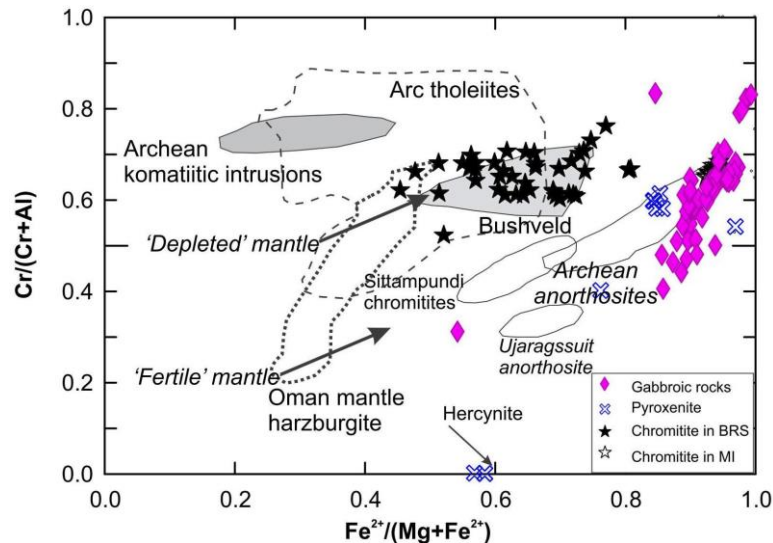


Рисунок 7: График зависимости Fe# от Cr# в хромите из интрузии MI и BRS. Герцинит имеет самый низкий Cr# (= 0). Поля хромита в арктолеитах, оманских офиолитах из «плодородных» мантийных гарцбургитов (пунктирный контур) и архейских коматитах показаны интрузии, комплекс Бушвельд, архейские анортозиты, анортозиты Уджарагсуит и хромиты Ситтампунди. Толстые стрелки показывают эволюцию расплавов из глиноземистой (плодородной) мантии в архее и из менее глиноземистой (деплетированной) мантии в современных дугах.

Диаграмма зависимости Fe# от $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ указывает на то, что значения для хромита из MI очень низкие (<20 в большинстве случаев) и сопоставимы со значениями из BRS, и, по-видимому, увеличиваются при фракционировании. Это предполагает, что исходные магмы, из которых кристаллизовался хромит, могли быть относительно восстановлены, что способствовало образованию сульфидных минералов.

Однако числа Fe обычно выше, но менее изменчивы, чем у BRS, что согласуется с выводом о том, что MI более развит, чем BRS. График зависимости $Mg\#$ ($Mg/Mg+Fe^{2+}$) от $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ указывает на то, что хромит MI имеет гораздо более низкую $Mg\#$ (<20), тогда как хромит в BRS имеет более высокую и более изменчивую $Mg\#$ ($20-50$). Опять же, хромит из BRS в целом подобен хромиту из континентальных основных интрузий, с относительно низкими отношениями $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ и диапазоном в $Fe\#$. Содержание титана (мас. %) увеличивается с увеличением атомных отношений $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ и $Fe\#$ в хромитах из MI и BRS, типичный тренд Fe-Ti, обычно наблюдаемый в континентальных основных интрузиях в других местах. Химически хромиты из этих двух интрузий неразличимы по соотношению $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$, но хромит MI имеет более высокое $Fe\#$, как описано выше. Кроме того, следует отметить, что большая часть хромита имеет относительно низкое содержание TiO_2 ($<1,5$ мас. %; таблица 1). Эти значения выше, чем для подформных хромитов ($<0,3$ мас. %), ассоциированных с офиолитами, но они согласуются с кристаллизовавшимися из толеитовых магм.

Известно, что трехвалентные (Al, Cr) и четырехвалентные (Ti) катионы в магматических минералах группы шпинели неохотно обмениваются с катионами в оливине во время повторного уравнивания после захвата, потому что эти катионы имеют низкую диффузионную способность в оливине по сравнению с Mg^{2+} и Fe^{2+} . Таким образом, Al_2O_3 и TiO_2 содержание минералов шпинели в значительной степени определяется составом магмы, характеристика, которую можно использовать для различия геодинамических условий, в которых формировались магмы. Например, шпинель с низким содержанием алюминия и низким содержанием титана связана с островодужными магмами, тогда как шпинель с низким содержанием алюминия и высоким содержанием титана связана с рифтогенными магмами в крупных магматических провинциях.

Хромиты как в MI, так и в BRS содержат относительно мало Al_2O_3 и TiO_2 (таблица 1), и большинство из них располагаются в областях островной дуги и MORB (рисунок 8) с переходными чертами. Составы хромита определяют узкий диапазон, который в значительной степени охватывает границу островодужных магм (ARC) и MORB, что может быть совместимо с задуговой обстановкой. Минералы шпинели из современных задуговых месторождений также имеют переходные составы, охватывающие составы островной дуги и MORB. Видимо задуговые магмы формируются в сложные настройки, которые могут включать различные условия плавления и компоненты магмы, связанные с субдукцией. Однако для хромита MI наблюдается более сложная ситуация, набор данных, который можно отнести к эффекту метаморфизма и/или изменений. Например, метаморфизм от

среднеамфиболитовой до гранулитовой фации может изменить химический состав хромита, что приведет к обогащению Ti^{4+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} и Al^{3+} .

Примечательно, что отношения Al/Mg увеличиваются с ростом уменьшение $Mg\#$ в хромите из MI и BRS (рис. 9). Эта диаграмма показывает, что хромит MI имеет более высокое отношение Al/Mg , но более низкое $Mg\#$, чем хромит BRS , предполагая, что MI более развит по сравнению с BRS . Опять же, это согласуется с предыдущими литогеохимическими исследованиями, упомянутыми выше, хотя ультраосновная толща (пироксенит) в MI демонстрирует тенденцию аналогичную последнему. Эти химические характеристики хромита могут отражать петрогенетическую связь между ними. Учитывая, что их возраст перекрывается в пределах неопределенности (например, MI $2742,8 \pm 0,8$ млн лет; BRS $2743,0 \pm 0,5$ млн лет), они, вероятно, образовались либо в результате частичного плавления в гетерогенном мантийном источнике или путем фракционной кристаллизации аналогичной исходной магмы, происходящей из субконтинентальной литосферной мантии. В первом случае MI требует более плодородного мантийного источника, тогда как BRS требует обедненного мантийного источника. В последнем сценарии MI мог быть источником более фракционированной исходной магмы по сравнению с BRS . Анализы, показывающие «аномальные» составы, могут быть связаны с эффектами метаморфизма или изменений.

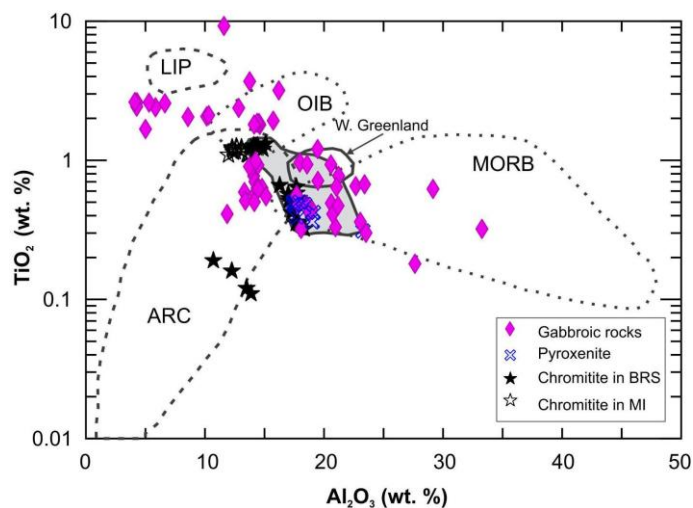


Рисунок 8: График зависимости содержания TiO_2 от содержания Al_2O_3 (мас. %) в хромитах из MI и BRS . Заштрихованная область обозначает основные композиции. Поля дискриминации включений хромовой шпинели, захваченных в примитивном оливине ($Fo > 84$) из базальтов срединно-океанических хребтов ($MORB$), базальтов океанических островов (OIB), крупных магматических провинций (LIP), островодужных магм (ARC) и западной Гренландии.

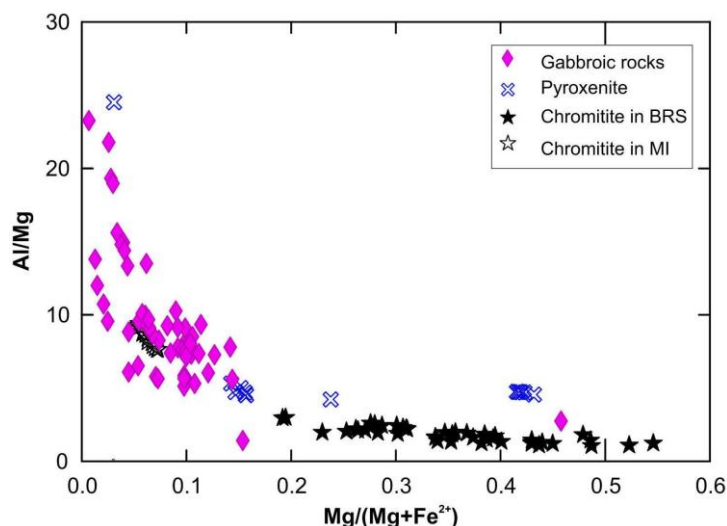


Рисунок 9: График зависимости Al/Mg от Mg# ($Mg^{2+}/[Mg^{2+} + Fe^{2+}]$) в хромите из MI и BRS.

MI и BRS были вероятно, комагматическими, однако различия в составе двух хромитовых популяций предполагают незначительные различия в магматических процессах. Минорные оксиды V_2O_5 , NiO, CoO, ZnO и MnO в хромите также были проанализированы, но аномальных значений отмечено не было (таблица 1), хотя хромит MI имеет относительно более низкое содержание NiO, чем BRS. Это относительное истощение никеля в хромите MI предполагает, что он является перспективным для магматической никелевой минерализации.

4. Обсуждение.

Обычно упоминаются три механизма, объясняющие кристаллизацию хромита из основной-ультраосновной магматической системы с образованием слоев хромита: фракционная кристаллизация, загрязнение силикатическим материалом и смешение магм. Повышение летучести кислорода (fO_2) также может вызвать осаждение хромита. Увеличение fO_2 может происходить за счет ассимиляции вмещающих пород или новой инъекции магмы. Жидкостная несовместимость была также предложена для происхождения хромитовых пластов в расслоенных базит-ультрамафитовых интрузиях.

В хромитоносной зоне BRS (рис. 5a), хромит, по-видимому, кристаллизовался по оливину. Фракционная кристаллизация оливина привела состав расплава к оливин-хромитовой котектической линии, где хромит соосаждался с оливином до появления ортопироксена. Эта модель согласуется с полевыми исследованиями и петрографией, которые документируют оливиновые кумуляты в основании, оливин-хромитовые кумуляты в середине и хромитовые и пироксеновые кумуляты в верхней части каждой изверженной пачки. С другой стороны, поток свежей примитивной магмы в магматический очаг и смешение с развивающейся магмой может привести к кристаллизации хромита и

образованию рудных слоев. Полевые отношения согласуются со сценарием множественных инъекций магмы, имевших место в пределах BRS, которые представляет собой составную интрузию, аналогичную MI в этом отношении.

Кристаллизация известкового плагиоклаза приводит к истощению глинозема и накоплению хрома в магматических системах, содержащих до 5% воды, в зависимости от давления. Хромит кристаллизовался из основных-ультраосновных магм, относительно бедных Al_2O_3 . Кристаллизация хромита привела к тому, что магма постепенно обогащалась Al, но обеднялась Mg, отражая уменьшение Mg# и увеличение соотношения Al/Mg в хромите MI (рис. 9).

Химия хромита, литогeoхимия и экспериментальные ограничения требуют наличия водной, высокоалюминиевой толеитовой магмы, родительской для MI. С охлаждением магма достигла ликвидуса и начала кристаллизовать известковый плагиоклаз, затем плагиоклаз+хромит, плагиоклаз+хромит+амфибол (после пироксена) и хромит+амфибол (после пироксена). Перекристаллизация плагиоклаза могла произойти во время более поздней деформации и метаморфизма зеленых сланцев в амфиболиты с образованием зернистой текстуры в бывших мегакристаллах, аналогичной той, что наблюдается в анортозитовом комплексе Фискенессет в западной Гренландии. Хромит может образовывать отчетливые полосы из-за сортировки и накопления кристаллов или магматических процессов осадконакопления в расслоенной основной-ультраосновной интрузии; при достаточной концентрации могут образоваться слои хромита, о чем свидетельствует интрузия BRS.

Необходимы дальнейшие исследования для оценки внутрикристаллических температур, что может предоставить больше информации о скорости остывания рудоперспективных интрузий и факторы, контролирующие образование сульфидных минералов и хромита.

5. Выводы.

Интрузия MI представляет собой составную интрузию основных и ультраосновных пород, которая была внедрена практически одновременно BRS. Эти интрузии связаны с неоархейским «магматическим событием Берд-Ривер», которое определяет формирование нескольких значительных Ni-Cu-PGE и Cr магматических месторождений в Манитобе. Минеральные ресурсы в MI составляют 26,6 млн тонн с содержанием 0,18% Ni, 0,44% Cu и 0,24 г/т вместе взятых Pt+Pd+Au в указанной категории и 5,2 млн тонн с аналогичным содержанием в предполагаемой категории. Месторождения хромитов BRS включают ресурсы в 60 млн тонн с содержанием Cr_2O_3 3,88%.

Химия хромита используется в качестве «рогенетического индикатора» для изучения природы основных-ультраосновных магм, родительских для МІ и BRS, их возможной магматической и тектонической эволюции в обстановке зеленокаменного пояса Берд-Ривер, а также для обеспечения понимания нескольких ключевых аспектов, имеющих отношение к формированию магматических месторождений, такие как родство (природа) и рудоносность магм. Эти новые данные могут помочь определить, где и почему происходит магматическая минерализация Ni-C-PGE-Cr. Они должны использоваться в сочетании с подробным геологическим картированием и литогеохимией. Химический состав хромита МІ указывает на то, что исходная магма (магмы) является/являются толеитовой и, возможно, образовалась из субконтинентальной литосферной мантии, обогащенной слябовыми расплавами с примесью тоналита, трондьемита и гранодиорита (слябовый расплав может быть представлен кварцевым диорит-тоналитовым расплавом, дайками, прорезающими зону гетеролитной брекчии, как показано на рисунке 2 из-за субдукции плит. Этот же сценарий также предложен для генезиса архейской анортозитовой свиты в западной Гренландии.

МІ считается благоприятной для магматической Ni-Cu-PGE-Cr минерализации, учитывая, что она была внедрена в подходящие сульфидсодержащие метаосадочные вмещающие породы, насыщенные серой, необходимой для осаждения сульфидов.

2. RE-OS ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА СУЛЬФИДОВ В ХРОМИТАХ И ВМЕЩАЮЩИХ ЛЕРЦОЛИТАХ АНДАМАНСКИХ ОФИОЛИТОВ (*Индия*) [2]

1. Введение

Хорошо известна ассоциация хромитов с дунитами, дающими гарцбургиты и в меньшей степени лерцолиты мантийного разреза офиолитовых комплексов. Различия в комплексах минеральных включений, обнаруженных в хромите, привели к обилию моделей, объясняющих их образование и эволюцию в верхней мантии Земли. Другие исследования проанализировали изотопную систематику Re-Os хромитов и вмещающих перидотитов, чтобы понять генезис хромитов и вмещающих перидотитов в пределах океанической мантии. Анализы *in situ* изотопного состава Re-Os минералов платиновой группы (PGM) и сульфидов полиметаллов (BMS) с использованием LA-MC-ICP-MS выявили значительную изотопную неоднородность Os на всех масштабах (площади участка, образца, шлифа и в пределах одного зерна) как в хромитах, так и во вмещающих перидотитах верхней мантии. Высокая степень изотопной неоднородности хромитов была интерпретирована как отражение их образования из различных импульсов расплавов, извлеченных из мантийных источников с длительной историей частичного плавления и метасоматоза. Фактически, сравнение модельных возрастов истощения рения (T_{RD}), полученных для PGM и BMS как из хромитов, так и из вмещающих перидотитов, с хорошо ограниченными независимыми геохронологическими данными показывает, что истощение мантийного расплава и рефертилизация, зарегистрированные в мантийных PGM и BMS, часто связаны с эпизоды роста земной коры, что свидетельствует о том, что изотопы Re-Os в этих минералах являются мощным инструментом для полного понимания сложной геологической эволюции океанических литосфер.

Андаманские офиолиты - уникальный пример преддугового бассейна, в котором хромиты залегают в лерцолитах. Это дает возможность оценить генезис и эволюцию хромитов в рамках ранее непризнанного геологического сценария. Петрогенные и рассеянные элементы, а также изотопы Re-Os проанализированы с помощью электронно-зондового микроанализатора PCMA и LA-ICP-MS, в хромитах и во вмещающих лерцолитах. Полученные данные объединены, чтобы наметить модель образования хромитов и ограничить эволюционную историю океанической литосферы, связанную с андаманскими офиолитами.

2. Геологическая основа.

Коллизионная граница простирается на северной окраине Индийской плиты вдоль Гималайского шва. Андаманские острова образуют выступ внешней дуги (рис. 1а),

представляющий собой аккреционную призму, состоящую из остатков меланжевых офиолитов.

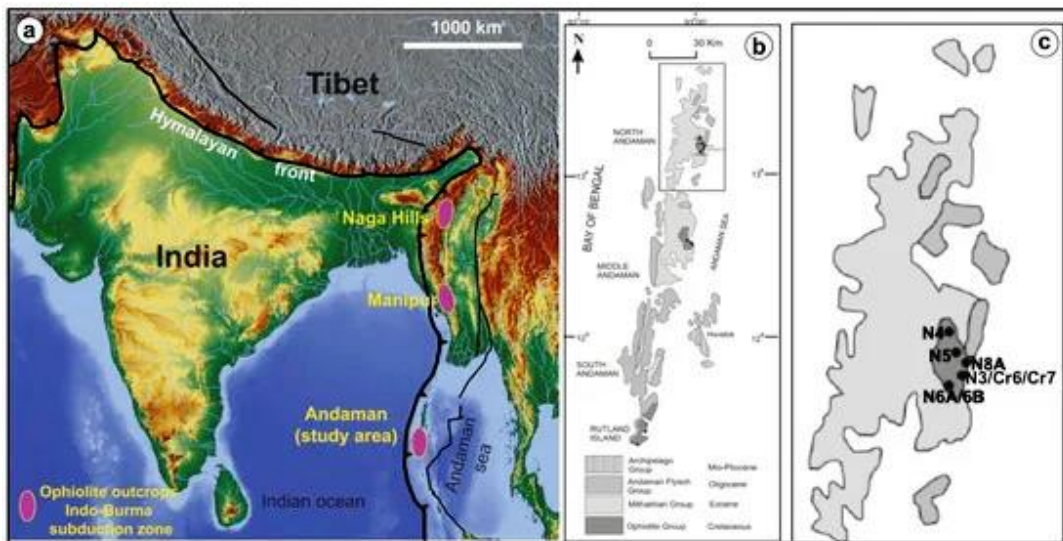


Рис. 1. (a) Расположение Андаманских и Никобарских блоков в геологической структуре Индо-Бирмо-Суматрской зоны субдукции; (b, c) Схематические карты Северного Андаманского острова, показывающие местонахождение образцов, использованных в этом исследовании.

Вдоль восточного побережья Северных, Средних, Южных Андаманских и Ратлендских островов обнажаются прерывистые проявления офиолитовых пород (рис. 1 b, c). Полная офиолитовая стратиграфия нигде на островах не вскрывается. Фрагментарно обнажаются тектонизированные блоки, реститовой мантийной толщи, вмещающие слои хромита, интрузивный коровый кумулянт и различные вулканические толщи. U-Pb-датирование плагиогранитов из Южного Андаманского моря дало возраст офиолитов ~95 млн лет. Однако по Ar/Ar датированию амфиболов из метаморфической подошвы определяется возраст образования офиолитов как ~105 млн лет.

С точки зрения петрографии и минеральной химии мантийных перидотитов существует ярко выраженная вариация между островом Ратленд на юге и Северным Андаманом на севере. В разрезе мантии на острове Ратленд преобладают гарцбургиты, что согласуется с 14-18% плавлением водной мантии в условиях надсубдукционной зоны. Напротив, в офиолитах на севере Андаманских островов преобладают лерцолиты, которые иногда переходят в клинопироксенсодержащие гарцбургиты. Небольшие слои хромита, от полуовальной до линзовидной форм, приурочены к каналам дунитового расплава, обваловывающего лерцолиты. Таким образом, подформные хромититы на Северном Андамане нетипичны, они залегают в лерцолитах, в отличие от большинства других глобальных проявлений, связанных с гарцбургитами.

3. Материалы и методы

Образцы, использованные в этом исследовании, были отобраны из двух разных хромитовых слоев, известных как Cr-6, Cr-7 и соответствующих вмещающих лерцолитов (N-3, N-4, N-5, N-6) Северного Андаманского моря. Среди этих образцов хромиты и один перидотит (N-3) были отобраны из разреза карьера, остальные перидотиты - из обнажений вблизи хромитовых проявлений.

3.1. Хромит

Основной элементный состав хромита был определен на полированных шлифах с использованием микрозонда Cameca SX-100. Система оснащена пятью спектрометрами с дисперсией по длинам волн и энергодисперсионной системой Princeton Gamma Tech. Анализы проводились с использованием ускоряющего напряжения 15 кВ, тока образца 20 нА и размера пучка ≈ 2 мкм. Использовали следующее время счета: пиковое время счета 10 с для Ca, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Ti, V и Zn; 20 с для Mg и Si; и 30 с для Al. Время счета для фоновых сигналов составляло половину времени счета пика с каждой стороны соответствующего пика. Используемые стандарты представляли собой комбинацию природных и синтетических минералов и чистых металлов. Матричные поправки следовали методу. Структурные формулы хромита рассчитывали исходя из стехиометрии по методике.

Состав микроэлементов в хромите определялся с помощью лазерной системы Wave UP 266, подключенной к ICP-MS Agilent 7500cs в блоке геохимического анализа, CCFS/GEMOC. Для этого исследования хромит был проанализирован на следующие массы: ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{66}Zn и ^{71}Ga . Анализы проводились с использованием пучка диаметром ~ 55 мкм, 5 Частота Гц и мощность импульса 4,16 мДж в течение 180с анализа (60с для газового контроля и 120с для хромита). Данные обрабатывали с помощью программы GLITTER. Прибор был откалиброван по силикатному стеклу NIST 610 (Национальный институт стандартов и технологий, Гейтерсберг, Мэриленд, США). Значения алюминия, полученные с помощью электронного микрозонда, использовали в качестве внутреннего стандарта для определения концентраций второстепенных и микроэлементов. Базальтовое стекло BRC-2g и внутренний стандарт LCR-1 (Lace mine, Южная Африка) анализировались как неизвестные во время каждого аналитического анализа хромита для проверки правильности и прецизионности анализов. Результаты, полученные при анализе этих двух стандартов, показывают хорошую воспроизводимость для большинства микроэлементов $< 5\%$.

По крупноэлементному составу хромита, полученному электронно-зондовым методом, был рассчитан исходный состав расплава хромита. Эта оценка была получена с помощью

ряда алгоритмов. Содержание Al_2O_3 в расплаве, из которого кристаллизовался хромит, рассчитывали с использованием уравнений для дуговых расплавов:

$$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{шпинель}} = 0,035 (\text{Al}_2\text{O}_3)^{2,42}_{\text{расплава}} \quad (1)$$

$$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{расплав}} = 5,2181 \cdot \ln (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{шпинель}} - 1,0505 \quad (2)$$

$$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{расплав}} = 5,2253 \cdot \ln (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{шпинель}} - 1,1232 \quad (3)$$

Выражение регрессии для хромита из дуговых обстановок использовано, поскольку Андаманские хромиты показывают составы, сходные с хромитами из дуговых лав. Алгоритм для дуговых расплавов, также применялся для расчета содержания TiO_2 в исходном расплаве (уравнения (4) и (5) соответственно):

$$(\text{TiO}_2)_{\text{расплав}} = 1,0963 (\text{TiO}_2)^{0,7863}_{\text{шпинель}} \quad (4)$$

$$(\text{TiO}_2)_{\text{расплав}} = 1,0897 (\text{TiO}_2)_{\text{шпинель}} + 0,0892 \quad (5)$$

Соотношение FeO/MgO расплава, находящегося в равновесии с хромитом, оценивали по эмпирическому выражению:

$$\ln(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{шпинель}} = 0,47 - 1,07 \text{Al}^{\#}_{\text{шпинель}} + 0,64 \text{Fe}^{3+\#}_{\text{шпинель}} + \ln(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{расплав}} \quad (6)$$

с FeO и MgO в мас.%, $\text{Al}^{\#}_{\text{шпинель}} = \text{Al}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ и $\text{Fe}^{3+\#}_{\text{шпинель}} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$.

3.2. Минералы платиновой группы и сульфиды цветных металлов

Полированные шлифы образцов хромита были изучены оптической микроскопией в отраженном и проходящем свете для характеристики текстуры породы и обнаружения минералов платиновой группы (PGM) и сульфидов полиметаллов (BMS). После обнаружения PGM и BMS были затем визуализированы и качественно идентифицированы по их характерным энергодисперсионным спектрам (EDS) с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) ZEISS EVO MA15. Зерна размером более 2 мкм позже анализировали с помощью электронного микронзонда Cameca SX-100 при следующих рабочих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток образца 30 нА и размер луча ~ 2 мкм. Измеренные рентгеновские линии представляли собой $K\alpha$ для S, Fe, Co, Ni, Cu, Cr и As; $L\alpha$ для Ru, Rh, Ir, Pt; $L\beta$ для Pd и $M\alpha$ для Os. В качестве эталонов Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Co использовались чистые металлы; FeS_2 для Fe, CuFeS_2 для S и Cu; хромит для Cr и NiAs для As. Из-за небольшого размера частиц необработанные данные показывают умеренные концентрации Cr из-за возбуждения хромитовой матрицы. Эти данные были скорректированы путем вычитания Cr и соответствующей доли Fe из-за вмещающего хромита (определяемого по его отношению Cr/Fe), а атомные концентрации были рассчитаны на основе скорректированных аналитических данных. На каждом крупном зерне проводили не менее двух анализов для проверки однородности.

Зерна PGM > 5 мкм и BMS \geq 50 мкм в поперечнике были отобраны для изотопного анализа Re-Os *in situ*. Лазерный микрозонд New Wave/Merchantek UP 213 с модифицированной абляционной ячейкой был соединен с ИСП-МС Nu Plasma Multicollector. Во время анализов PGM все ионные пучки собирались в цилиндрах Фарадея. Лазер работал на частоте 4 Гц, с энергией 1–2 мДж/импульс и размером пятна 15 мкм. Во время абляции стандартный шарик NiS (PGE-A) с 199 ppm Os и $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1064$ был проанализирован между образцами для контроля дрейфа в цилиндрах Фарадея. Эти вариации обычно составляли менее 0,1% в течение аналитической сессии в течение длинного дня. Наложение ^{187}Re на ^{187}Os было скорректировано путем измерения пика ^{185}Re и использования соотношения $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1,6742$. Все проанализированные зерна имели $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ ниже 0,5, что обеспечивало точную коррекцию изобарической интерференции ^{187}Re на ^{187}Os . Данные были собраны с использованием программного обеспечения с временным разрешением Nu Plasma, которое позволяет выбирать наиболее стабильные интервалы сигнала для интегрирования. Выбранный интервал был разделен на 40 повторов для измерения стандартной ошибки. Для PGM с размером зерен 5 мкм и содержанием Os > 1 мас. % была достигнута типичная продолжительность опыта ~ 75 с, а интенсивность сигнала Os > 0,2В в цилиндрах Фарадея, что дало точность $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в диапазоне от $4,6 \times 10^{-5}$ до $1,9 \times 10^{-3}$ (2SE). Точность представленных данных иллюстрируется независимыми анализами (разные приборы, рабочие протоколы) сплавов Os-Ir из хромитов в офиолитах Луобуса (Тибет) - средние значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,12646 \pm 11$ (1SE, n = 148), которое идентично $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,12653 \pm 7$ (1SE, n = 80). Было проведено несколько испытаний для проверки низкого содержания Re и Os в хромите и силикатах-хозяевах по сравнению с PGM. Эти тесты показали, что частичное включение хромита или силиката в аблированный объем дает незначительный вклад в балансы Re и Os в отобранных пробах.

Во время прогонов для BMS ионные пучки собирались с использованием комбинации цилиндров Фарадея и счетчиков ионов. Лазер работал на частоте 5 Гц, с энергией 1–2 мДж/импульс и размером пятна 20–80 мкм. Во время абляции стандарт PGE-A также анализировался между образцами для контроля дрейфа в цилиндрах Фарадея и счетчиках ионов. Эти вариации обычно составляли менее 0,1% в течение аналитической сессии в течение длинного дня. Во время анализа сухой аэрозоль Ir подавался в газовую линию между абляционной ячейкой и ICP-MS, чтобы обеспечить поправку на массовую погрешность с точностью, не зависящей от содержания Os в неизвестном. В этой процедуре перекрытие ^{187}Re на ^{187}Os также было скорректировано путем измерения пика ^{185}Re и использования соотношения $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1,6742$, и все проанализированные зерна также имели $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} < 0,5$, гарантируя, что изобарическая интерференция ^{187}Re на ^{187}Os был

точно исправлен. Данные были собраны с использованием программного обеспечения с временным разрешением Nu Plasma, которое позволяет выбирать наиболее стабильные интервалы сигнала для интегрирования. Выбранный интервал был разделен на 40 повторов для измерения стандартной ошибки. В условиях абляции, описанных выше, для сульфидных зерен размером ~50 мкм и средним содержанием Os ~45 ppm, что намного ниже, чем содержание Os в стандарте PGE-A (т.е. 200 ppm), была достигнута продолжительность 100с, а интенсивность сигнала Os находилась в диапазоне от 0,01 до 0,23В, что давало точность для $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в диапазоне от $3,60 \times 10^{-4}$ до $2,60 \times 10^{-3}$ (2SE).

Изотопный состав Os в PGM и BMS может быть преобразован в модельный возраст, т.е. T_{MA} и T_{RD} , чтобы выявить последовательные события плавления мантии. Модельный возраст T_{MA} представляет собой время отделения от хондритового мантийного резервуара, рассчитанное с использованием измеренного отношения Re/Os в сульфиде, тогда как T_{RD} (модельный возраст повторного истощения) предполагает полное удаление Re (ноль Re/Os) во время плавления, и является минимальным возрастом для отделения от хондритового резервуара. Оба типа модельных возрастов зависят от модельного резервуара, выбранного для представления эволюции Os в верхней мантии. В исследовании использовали Энстатит-хондритовый резервуар (ECR) (современный $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1281$ и $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} = 0,421$, который, как показали независимые геохронологические данные, является лучшей моделью Os-изотопной эволюции литосферной мантии. Приведенные неопределенности модельных возрастов включают неопределенности в измеренных значениях $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, рассчитанных по уравнению. Эта оценка неопределенности модельного возраста не учитывает неопределенность значений для хондритового коллектора, но это не меняет взаимного положения возрастных пиков. В исследовании модельный возраст Os был рассчитан относительно эволюции Os-изотопов энстатитового хондрита (современный $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1281$, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} = 0,421$, который наиболее точен для изучения изотопной эволюции Os PGM в офиолитовой мантии.

4. Результаты

4.1. Геохимия хромита.

Хромит из изученных образцов не имеет вторичных изменений. Электронно-зондовый анализ этих зерен хромита в образцах дает содержание Cr_2O_3 58,70–59,72 мас.% с соответствующим высоким атомным отношением Cr# [$\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$; 0,76–0,77] и $\text{TiO}_2 < 0,19$ мас.%, что перекрывает поле составов типичных подформных (офиолитовых) хромитов (рис. 2 а–d).

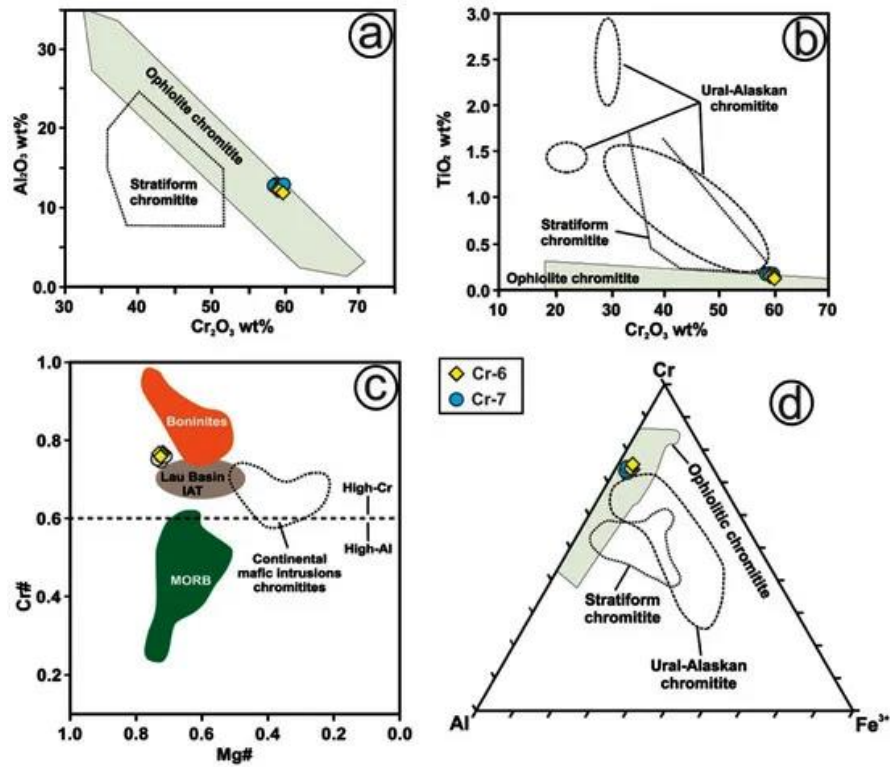


Рис. 2. Химический состав хромитов Северного Андамана, в пересчете на: (а) Al₂O₃ по отношению к Cr₂O₃ (мас. %); (б) TiO₂ по сравнению с Cr₂O₃ (масс. %); (с) Cr# [атомное отношение (Cr/Cr + Al)] против Mg# [атомное отношение (Mg/Mg + Fe²⁺ +)]; (д) Тройная диаграмма Fe³⁺—Cr—Al (атомарный элемент).

Лазерная абляция ICP-MS анализ хромита из этих андаманских образцов показал содержание второстепенных и микроэлементов, которые также аналогичны содержаниям других хромитов с высоким содержанием хрома (рис. 3 а–h). Для них характерны меньшие количества Sc (<4,6–7,7 г/т), Ga (18–23 г/т), Co (158–212 г/т) и Zn (332–445 г/т), чем V (463–637 г/т) и Mn (879–1018 ppm).

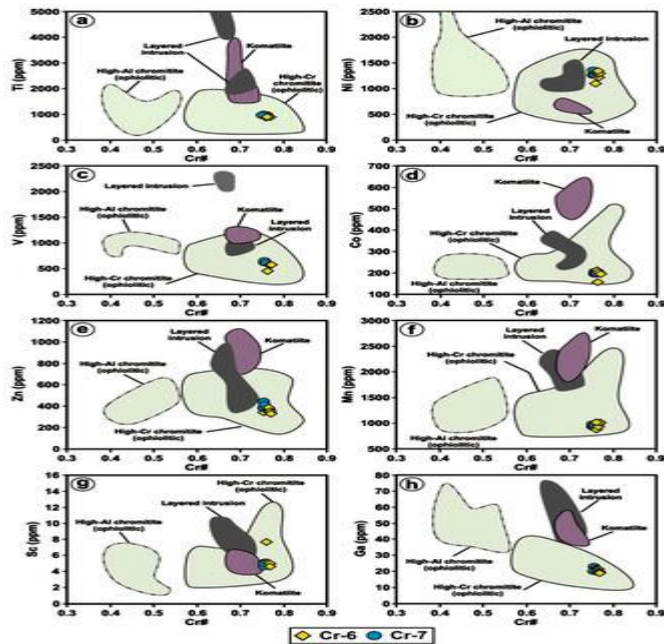


Рис. 3. Изменение состава Cr# в зависимости от (а) Ti, (б) Ni, (с) V, (г) Co, (д) Zn, (е) Mn, (ф) Sc и (г) Ga в хромитах из Андаманских оphiолитов

4.2. Элементный и изотопный состав минералов платиновой группы в хромите.

Минералы платиновой группы в хромите состоят из крошечных (<25 мкм) зерен лаурита (RuS_2), обнаруженных в виде изолированных одиночных включений в кристаллах хромита или составных включений лаурита плюс сплав Os-Ir и/или миллерита (рис. 4 а–д).

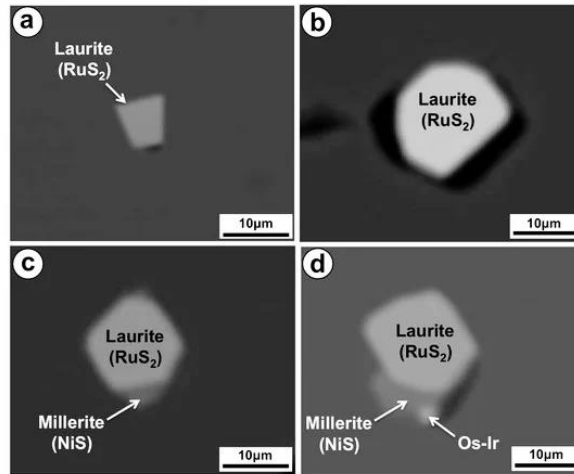


Рис. 4. (а–д) Электронные изображения в обратном рассеянии зерен минералов платиновой группы и ассоциированного миллерита в неизмененных зернах хромита Северного Андамана.

Зерна лаурита бедны Os [$(\text{Ru}_{0,66} \text{Os}_{0,21} \text{Ir}_{0,08} \text{Rh}_{0,01} \text{Fe}_{0,03} \text{Ni}_{0,01})_{\Sigma} = 1,00 \text{S}_{2,00}$], подобно другим лауритам, содержащимся в других офиолитовых хромитах по всему миру. Зональность отсутствует, и эти зерна демонстрируют очень однородный внутризерновой состав с точки зрения соотношения Ru/Os (рис. 5).

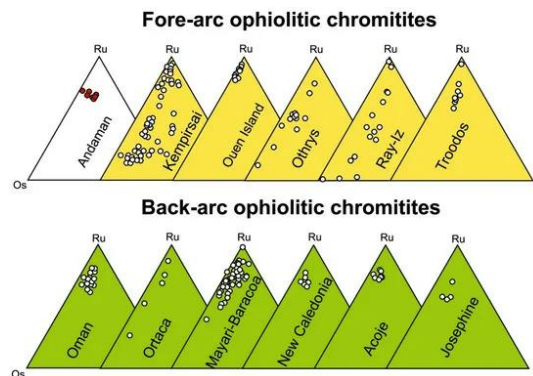


Рис. 5. Состав включений лаурита и сравнение с минералами ряда твердых растворов лаурит (RuS_2) – эрлихманит (OsS_2) в зернах хромита из разных офиолитовых комплексов, нанесенных на график в Ru-Os-Ir (атомные %) тройные диаграммы.

In situ LA-MC-ICP-MS анализ 24 зерен лаурита выявил изменчивость изотопного состава Os среди зерен в одном шлифе. Отношение $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ очень низкое в большинстве зерен ($0,0004 \pm 0,0001$; погрешность 2σ (рис. 6а), что дает модельный возраст $T_{\text{MA}} \approx T_{\text{RD}}$, который охватывает диапазон от 320 до 1000 млн лет и группируется вокруг одиночных пиков. при 0,5 млрд лет и 1,0 млрд лет (кумулятивный график на рис. 6 б). Отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ варьируются от $0,1259 \pm 0,0003$ до $0,1210 \pm 0,0008$ (погрешность 2σ ; рис. 6а).

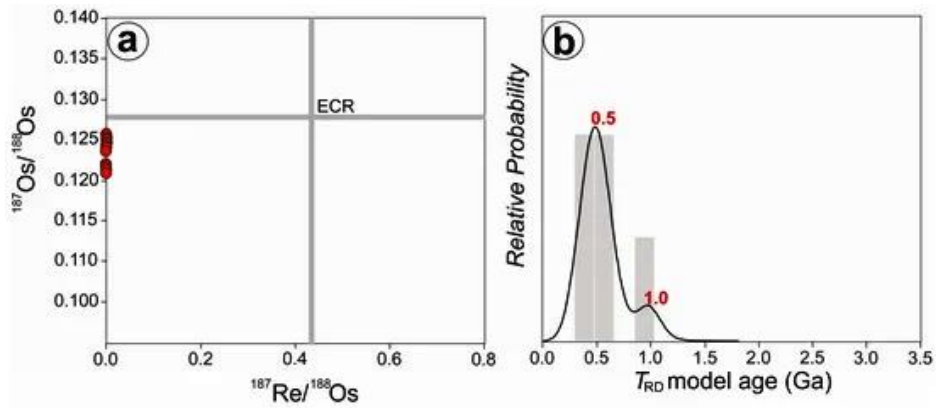


Рис. 6. Изотопная систематика Re-Os в проанализированных лауритах ($n = 24$ зерна) хромитов Северного Андамана по: (а) изотопным отношениям $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ и $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$; (б) Графики кумулятивной вероятности и гистограммы модельных возрастов Os (млн лет), где неопределенности были искусственно увеличены до 0,1 млрд лет, чтобы учесть неопределенность в эталонной кривой модели энстатитового хондритового коллектора (ECR). Этот график наиболее подходит для оценки абсолютного возраста истощения различных доменов мантии, а также для сравнения наборов данных по минералам платиновой группы и сульфидам полиметаллов.

4.3. Изотопный состав сульфидов полиметаллов в перидотитах

Все сульфиды полиметаллов в перидотитах представляют собой пентландиты, которые были идентифицированы в отраженном свете и качественно с помощью характеристических спектров рентгеновского излучения с дисперсией энергии (ЭДС), полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Эти зерна намного крупнее, чем PGM, идентифицированные в хромите, с размерами от 50 до 500 мкм и имеют типичную каплеобразную (рис. 7а) или листопадную морфологию интерстициальных силикатных минералов (рис. 7б).

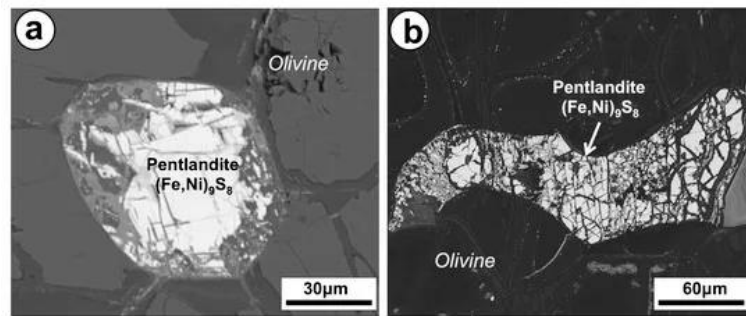


Рис. 7. (а, б) Изображение зерен пентландита в обратно рассеянных электронах в перидотитах,

Все зерна BMS (37), проанализированные *in situ* с помощью LA-MC-ICP-MS, имеют субхондритные $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ ($<0,421$; ECR) и $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ между $0,10800 \pm 0,00011$ и $0,12535 \pm 0,00010$ (рис. 8а). В целом корреляции между $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ и $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ нет, хотя может наблюдаться значительная вариация этих изотопных отношений и модельных возрастов Os (основные пики $\sim 0,5$, 1,2, 1,8, 2,1 и 2,5 млрд лет). наблюдается между зернами, разделенными несколькими миллиметрами в пределах одного тонкого среза (рис. 8б).

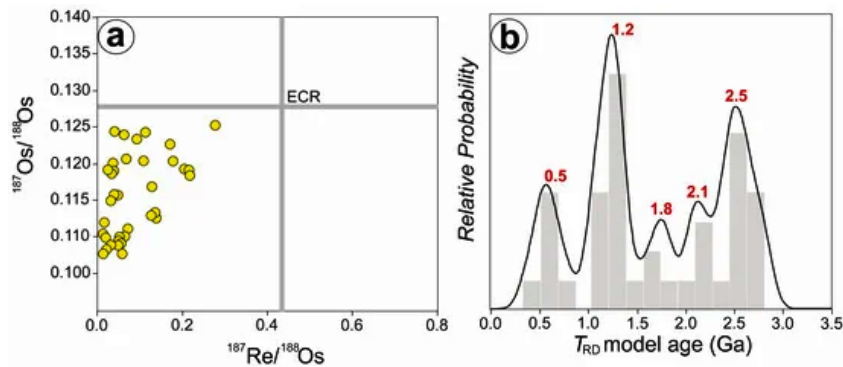


Рис. 8. Изотопная систематика Re-Os в пентландите ($n = 37$ зерен): (а) изотопным отношениям $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ и $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$; (б) Графики и гистограммы кумулятивной вероятности (заштрихованные столбцы, относительная вероятность) модельных возрастов Os (млн лет).

5. Обсуждение

5.1. Генезис хромитов верхней мантии.

Пионерские модели предполагали образование хромита и вмещающих дунитов при низких давлениях в самой верхней части мантии в океанических условиях в результате неравновесной реакции мантийных перидотитов с инородными расплавами. Кристаллизация хромита в таких сценариях интерпретируется как результат мелкомасштабного смешения базальтовых расплавов с разным содержанием SiO_2 в составе дунитов, представляющих собой каналы течения расплава. Идентификация минералов, которые обычно образуются в континентальной коре (например, циркон, кварц, калиевый полевой шпат, алмадин, андалузит, апатит и кианит) в некоторых хромитах, вмещающих мантию, связывает вышеупомянутые инородные расплавы с процессами субдукции, которые доставляют коровый материал в мантию, который затем возвращается в земную кору как компонент мантийных магм. Механизмы переноса этих минералов земной коры из погружающейся плиты в вышележащий мантийный клин под внутриокеанскими вулканическими дугами, где формируются исходные расплавы хромитита, включают: (1) подъем расплавов для образования богатых хромом основных магм или (2) холодные плюмы, включающие частично расплавленный гидратированный перидотит, сухую твердую мантию и субдуктированную океаническую кору, способные генерировать расплавы, необходимые для образования хромита. Однако в некоторых хромитах (например, в Тибете, на северо-западе Мексики) эти переработанные коровые минералы сосуществуют с минералами, которые обычно образуются в сверхвосстановительных условиях (например, самородные элементы, сплавы, карбиды, нитриды, известные как ассоциация SuR) и /или при сверхвысоких давлениях ($\text{UHP} \geq 0,4$ ГПа; алмаз, TiO_2 II, псевдоморфозы стишовита). Предполагается, что такие смеси коровых минералов и мантийных ассоциаций SuR и UHP отражают сложную историю эволюции хромитов верхней мантии. Начальная стадия образования хромита может включать реакцию расплав-порода и последующие процессы

смешения расплав-расплав в мантийных клиньях над погружающимися плитами с последующей субдукцией в переходную зону мантии, где они подвергаются метаморфизации в условиях сверхвысокого давления и, наконец, возвращаются обратно с вмещающими их дунитами/гарцбургитами в центрах спрединга в виде мантийных диапиров. Предполагаемая рециркуляция, по-видимому, фиксируется в хромите путем выделения пироксенов и коэсита, что предполагает инверсию из полиморфной модификации хромита с высоким содержанием фосфора, а также наличием включений высокобарической полиморфной модификации оливина (вадслеита) в хромитах из ультраосновного тела Луобуса в Тибете. Альтернативные модели включают мантийные плюмы, которые исходят из нижней мантии через МТЗ или непосредственно из МТЗ, поднимаются при смещении корового материала и сверхвосстановительных минералов из переходной зоны. Затем они переносятся через верхнюю мантию восходящим плюмом и включаются в магму, которая образуется под спрединговой системой. Взаимодействие глубинных плюмов с перидотитом зоны субдукции также предложено для объяснения происхождения некоторых хромитов, содержащихся в разрезе офиолитов из Доминиканской Республики. Работы, основанные на изучении хромитов восточно-кубинских и центрально-мексиканских офиолитов, показали, что некоторые минералы сверхвосстановительных и сверхвысокобарических (SuR-UHP) ассоциаций не обязательно формируются в мантии, но они могут легко образовываться в процессах, связанных с серпентинизацией. Таким образом, происхождение хромитов при низком давлении в надсубдукционной мантии под внутриокеаническими островными дугами, по-видимому, является обычным сценарием для офиолитовых хромитов.

Андаманские хромиты, имеют относительно высокое содержание Cr_2O_3 и низкое содержание Fe_2O_3 и TiO_2 , перекрывая диапазон, типичный для хромита в мантийной толще офиолитовых комплексов. Этот химический состав также хорошо коррелирует с химическим составом хромовой шпинели из дуговых источников (рис. 9 а–с).

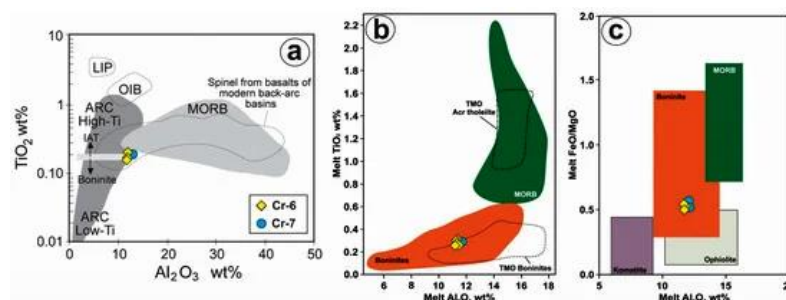


Рис. 9. (а) Химический состав хромитов Северного Андамана, в пересчете на TiO_2 и Al_2O_3 (мас. %); (b, c) состав исходного расплава, находящегося в равновесии с хромитом, в пересчете на TiO_2 по отношению к Al_2O_3 (мас.%) и по отношению FeO/MgO к Al_2O_3 (мас.%) соответственно. Обозначения для рисунка (а): LIP (крупные магматические провинции), OIB (базальты океанических островов), MORB (базальты срединно-океанических хребтов).

Расчет составов исходных расплавов показывает, что расплавы, из которых образовались андаманские хромиты, содержали 11–12 мас.% Al_2O_3 и относительно низкое содержание TiO_2 (от 0,25 до 0,30 мас.%) при соотношениях FeO/MgO колеблется от 0,51 до 0,57. Этот состав близок высокомагнезиальным островодужным толеитам (IAT) и бонинитам и в целом подобен для хромитов острова Ратленд, расположенного почти в 300 км к югу от района исследований. Известно, что хромиты, кристаллизовавшиеся из расплавов с одинаковым содержанием Al_2O_3 , слагают высокохромистые хромиты из офиолитов надсубдукционной зоны Кемпирсай-Батамшинка в Казахстане, массива Маяри на Кубе и подиформные хромиты преддуговых офиолитов Тетфордских м-ний в Канаде. Было интерпретировано, что все эти хромиты образовались в верхней мантии, в пределах переходной зоны мантии и коры (т.е. переходной зоны Мохо).

Идея о том, что подиформные хромиты на Андамане образовались из высокомагнезиального IAT и/или бонинитового расплава в преддуговой обстановке, также подтверждается распределением микроэлементов в хромите. На рис. 10 показан состав хромитов, образовавшихся как в преддуговых, так и в тыловых условиях внутриокеанических дуг. Примечательно, что нормализованные по MORB спектры микроэлементов в андаманских хромитах очень похожи на таковые в хромитах низкого давления из преддуговой океанической надсубдукционной зоны (SSZ) мантии, но отчетливо отличаются (более высокий Sc и более низкий Ga от высокохромистых и высокоалюминиевых хромитов, образовавшихся в задуговых обстановках).

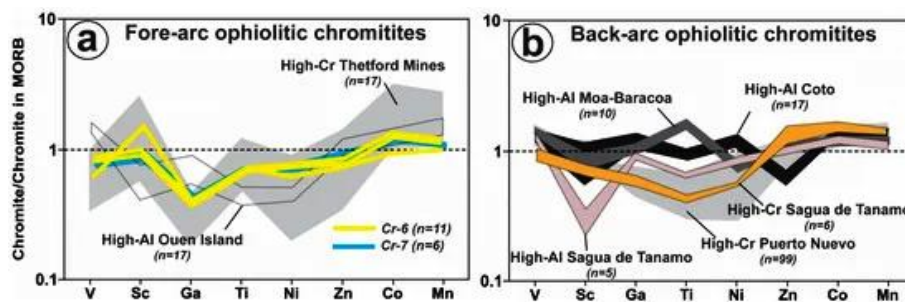


Рис. 10. Спайдер-диаграммы, показывающие состав малых и рассеянных элементов хромитов из Северо-Андаманского офиолита. Сравнение с другими хромитами низкого давления из офиолитов зоны надсубдукции в преддуговых и задуговых частях показано на (a, b) соответственно.

Важно отметить, что хромиты располагаются в каналах дунитового расплава, окаймляющих лерцолиты, а не в деплетированных или ультрадеплетированных гарцбургитах, как это наблюдается в большинстве офиолитов во всем мире. Эта ассоциация хромит-дунитовой пары с лерцолитами в офиолитовой мантии относительно редко встречается и отмечена только в массиве Поум, в офиолитах Новой Каледонии, где высокохромистые и высокоалюминиевые хромиты были обнаружены ассоциированными с палеотрансформным разломом, а также офиолит Каллидромон в Греции и офиолит Троодос

на Кипре. Другие примеры включают хромиты, залегающие в дунитовых зонах орогенных лерцолитов массивов Ронда и Охен на юге Испании. В последнем случае хромититы, образовавшиеся в лерцолитах субконтинентальной литосферной мантии, были эксгумированы при вскрытии задугового бассейна над надсубдукционной зоной. Как в океанической, так и в субконтинентальной мантии пара хромит-дунит была объяснена как продукт метасоматической реакции проникновения более глубокого мантийного расплава и перидотита и последующего смешения расплава внутри этих замещающих дунитов. В этой модели Cr поступает в проникающий расплав за счет разложения пироксенов при относительно низких давлениях. В Андаманской мантии пироксены могли преобразовываться, когда импульсы SiO_2 -недосыщенных высокомагнезиальных расплавов IAT мигрировали через мантийный перидотит, создавая таким образом дунитовые оболочки и вторичный расплав с локальным бонинитовым сродством, следуя реакции: расплав с низким содержанием SiO_2 + пироксены + водные фазы \rightarrow оливин + расплав с более высоким содержанием SiO_2 . Непрерывная подача порций примитивного SiO_2 -недонасыщенного расплава может создать самоподдерживающуюся систему, в которой смешение расплавов с различной степенью фракционирования обеспечивает осаждение хромита в дунитовых каналах.

5.2. Значение данных Re-Os в минералах платиновой группы и сульфидах цветных металлов

Зерна лаурита, задокументированные в этом исследовании, содержатся в неизмененных зернах хромита и содержат субхондриты $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (рис. 6а). Эти текстурные и изотопные особенности предполагают, что эти PGM были инкапсулированы в хромит (оксид с незначительным содержанием Os), оставляя их систематику Re-Os нетронутой, поэтому они не взаимодействовали с внешними Re-Os-содержащими флюидами. Аналогичным образом, отсутствие высокорadioгенных изотопных соотношений показывает, что PGM не подверглись значительному влиянию взаимодействия с расплавами, полученными из внешних резервуаров, связанных с ядром (т.е. глубоко укоренившихся плюмов). Таким образом, измеренные отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в этих PGM являются надежными записями изотопных сигнатур Os их первоисточников в рамках конвектирующей мантии.

В целом проанализированные зерна лаурита демонстрируют изменчивость $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, что перекрывает диапазон лауритов, содержащихся в зернах магматического хромита из офиолитовых хромитов в других местах (рис. 11).

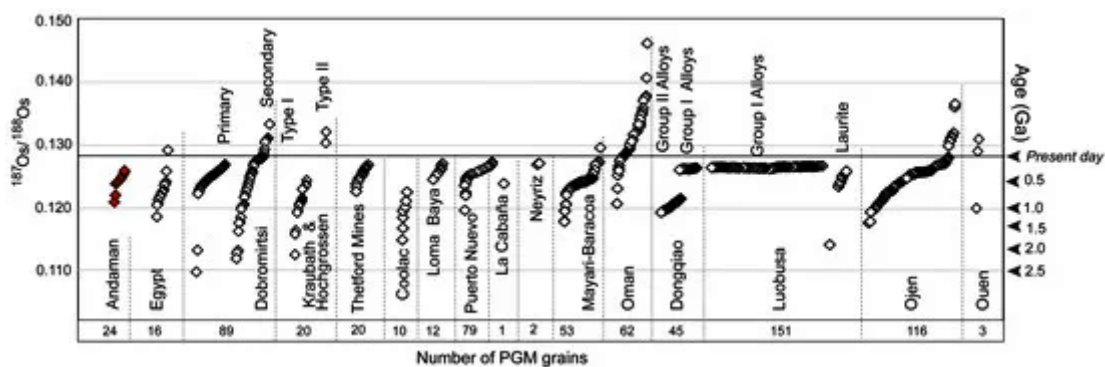


Рисунок 11. Соотношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и соответствующие возрасты моделей TRD для PGM.

Различия в составе $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ зерен лаурита в пределах одного тела хромита, в принципе, могут быть объяснены разным исходным Re/Os в расплаве, из которого в конечном итоге кристаллизуется лаурит. Экспериментальные исследования показывают, что в условиях $P - f\text{O}_2 - f\text{S}_2 - T$, соответствующих кристаллизации хромитов в верхней мантии, лаурит может кристаллизоваться в равновесии со сплавом Os-Ir при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ и $\log f\text{S}_2$ от -2 до $-1,3$. В этом сценарии лаурит, кристаллизующийся из расплава с относительно высоким начальным отношением Re/Os, может со временем обогащаться радиогенным дочерним ^{187}Os , тогда как те зерна, которые приобретают более низкие начальные отношения Re/Os, должны давать менее радиогенный $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Тем не менее, экспериментальные результаты показали, что магматический лаурит проявляет ограниченное поглощение Re, поэтому проявляет тенденцию к очень низкому начальному соотношению Re/Os, что допускает незначительное вращение ^{187}Os при распаде ^{187}Re . Этот эффект разделения кристаллов заметен, если лаурит сосуществует с другими PGM (например, сплавами Os-Ir) или BMS, которые предпочтительно выделяют Re из расплава, что приводит к более высокому $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, чем сосуществующий лаурит. Некоторые зерна лаурита сосуществуют со сплавами Os-Ir и/или миллеритом (рис. 4 с, d), что свидетельствует о вкладе относительно более радиогенных соотношений $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

С другой стороны, наблюдаемая дисперсия $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ среди проанализированных отдельных зерен лаурита может отражать их кристаллизацию из разных партий базальтовых расплавов с различным изотопным составом Os, которые уже были получены из гетерогенного мантийного источника. В этом сценарии зерна лаурита и их сосуществующие сплавы Os-Ir и миллерит должны приобретать различные отношения Re/Os, характерные для расплавов, из которых они кристаллизовались, а не только эффекты кристаллического фракционирования Re и Os среди этих минералов. Согласно экспериментальным данным по металл-сульфидному равновесию в системе Ni-Fe-S, высокотемпературная полиморфная модификация миллерита $\alpha\text{-NiS}$ могла образовываться между 1000 и 1200°C , но при относительно более высокой летучести серы ($\log f\text{S}_2$ от $-0,5$ до 1), чем оценено для

кристаллизации лаурита и сплавов Os-Ir. Механизм смешения отдельных базальтовых расплавов с контрастными физико-химическими свойствами (т. е. с разным содержанием Si) может создать гетерогенную среду с переменными температурой и fS_2 , что способствует локальному выделению несмешивающихся сульфидных жидкостей одновременно с лауритом и Os-Ir сплавы. Как отмечалось выше, смешение расплавов в дунитовых каналах также является наиболее вероятным механизмом генезиса андаманских хромитов.

Эти две модели, предложенные выше, предполагают *ab initio*, что PGM и миллерит кристаллизовались непосредственно из базальтового расплава (расплавов), из которого кристаллизовался хромит. Однако экспериментальные и эмпирические данные показывают, что лаурит и сплавы Ru-Os-Ir могут образовываться и в результате частичного плавления ($>1000^\circ\text{C}$) BMS при снижении fS_2 . Сплавы, богатые Os, должны выделяться при самых высоких процентах плавления, необходимых для истощения BMS, что обычно происходит в мантийных перидотитах при $>20-30\%$ в зависимости от температуры, давления и содержания серы в начале плавления. Напротив, ожидается, что более низкие скорости частичного плавления в течение последних пяти процентов плавления до полного расходования BMS будут способствовать выделению лаурита из мантийного BMS вместо сплавов IPGE.

Эти экспериментальные и эмпирические результаты подтверждают идею о том, что некоторое количество лаурита (и сплава Os-Ir), в настоящее время содержащегося в андаманских хромитах, могло также образоваться за счет высокотемпературного сульфида цветного металла, подверженного уменьшению fS_2 во время частичного плавления пироксенов из вмещающих лерцолитов, образовавших дунитовые каналы. Следовательно, не все PGM, содержащиеся сейчас в андаманских хромитах, обязательно были образованы прямым осаждением из базальтового расплава, исходного для хромита. Некоторые из них могли представлять собой зерна, физически увлеченные расплавом, выделенным из сульфидов в исходном перидотите или в ходе расплавно-породных реакций, связанных с миграцией этого расплава через мантийный перидотит. Интересно, что все зерна лаурита имеют модельный возраст Os, намного превышающий возраст кристаллизации изверженных пород в андаманских офиолитах (95 млн лет), что позволяет предположить, что они дают представление об истощении расплава или метасоматических событиях, предшествующих образованию хромита. Древние зерна лаурита были обнаружены в ассоциации с более молодыми метасоматическими сульфидами в рудных лерцолитах массива Лерц. Действительно, лауриты, обнаруженные в настоящее время в хромитах, могут представлять собой экзотический материал, принадлежащий не местной

океанической мантийной литосфере, а субконтинентальной литосфере или субдуговому мантийному клину.

Стоит отметить, что лауриды, демонстрирующие возрастные пики модели изотопов Re-Os старше, чем предполагаемый возраст образования хромита в мантийном разрезе офиолитов. Фактически, лауриды из вмещающего перидотита, сохраняют два общих пика возраста модели Os на уровне $\approx 0,5$ и $0,1$ млрд лет (рис. 6а, в и рис. 8а, в). BMS также демонстрируют широкий разброс в отношениях Re/Os, что типично для BMS, обнаруженных в перидотитах верхней мантии, которые испытали многоэтапную историю истощения расплава или метасоматоза. В мантийных перидотитах только сульфиды с $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} < 0,07-0,08$ можно считать изотопно «ненарушенными» и репрезентативными для реальных событий плавления/рефертилизации в мантии. Большинство зерен пентландита имеют $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} < 0,08$ (рис. 8а), тогда как остальные зерна по-прежнему дают субхондритовый $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} = 0,1-0,28$. Последние зерна дают $T_{\text{MA}} \approx T_{\text{RD}}$, что типично для зерен с относительно ненарушенной характеристикой Re-Os, которые все еще сохраняют исходное соотношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Следовательно, для всех этих сульфидов предположение о нулевом Re, используемое при расчете T_{RD} , вероятно, верно, и они обеспечивают значимые модельные возрасты Os с полезной хронологической информацией о тектонотермальных событиях в мантии.

5.3. Интерпретация модельного возраста Os

Как отмечалось в предыдущем разделе, изотопы Os, измеренные в лауриде из хромита и пентландите из перидотита, могут быть использованы для ограничения природы и возраста событий истощения и метасоматоза в верхней мантии Андаманских островов. На рис. 6в и рис. 8в показано распределение модельных возрастов T_{RD} в отдельных зернах лауриды из хромитов и пентландита во вмещающих перидотитах Андаманского моря, которое демонстрирует многоэтапную эволюцию верхней мантии, восходящую к 2,5 млрд лет. рассчитанные для кластеров лауридов вокруг двух основных пиков: $\approx 0,5$ и $1,0$ млрд лет, тогда как распределение T_{RD} в пентландитах показывает пять основных пиков при $\approx 0,5, 1,2, 1,8, 2,1$ и $2,5$ млрд лет. хорошо согласуются с U-Pb возрастом циркона тектонотермальных событий $\approx 0,5, 1,0, 1,8$ и $2,5$ млрд лет в пределах Индийской плиты. Существует корреляция с данными, полученными для пентландита из вмещающего перидотита. Наиболее поздние пики в обоих распределениях соответствуют кембрию ($\approx 0,5$ млрд лет) и границе мезопротерозоя и неопротерозоя ($\approx 1,0$ млрд лет). Более молодой возраст $\approx 0,5$ млрд лет может быть связан с панафриканским орогенезом, который деформировал древние кратоны Дхарвар и Сингхбхум и подвижный пояс Восточные Гаты, сформировав Южно-Индийский блок. Аналогичным образом возрастные пики в 2,5, 2,1 и 1,8 млрд лет, выявленные в

проанализированном здесь PGM-BMS, совпадают с магматическими событиями, которые привели к внедрению различных генераций роев даек основных пород и тоналит-трондьемит-гранодиоритовых гнейсов между $\approx 2,5$ и $\approx 2,0-1,8$ млрд лет назад в неоархейские зеленокаменные пояса (2,7 млрд лет) кратона Дхарвар. Гренвильский возраст $\approx 1,2$ млрд лет, определенный по возрасту Os-модели, также соответствует орогенезу Куддапа и зарегистрирован в гранулитах пояса Восточных Гат.

Все эти возраста явно старше предполагаемого мелового возраста магматических пород офиолитовой толщи Андаманских островов. Следует отметить, что древние тектонотермальные события ранее были выявлены в хромитах и вмещающих перидотитах современной океанической литосферы и фанерозойских офиолитах. Эти возраста были интерпретированы как отражение крупномасштабной изотопной неоднородности (т. е. сосуществование резервуаров с различной степенью истощения и/или присутствие древних субконтинентальных литосферных доменов (или, по крайней мере, их фрагментов) в пределах океанической верхней мантии. Геофизические данные и геохимическая томография океанической мантии, по-видимому, поддерживают второй вариант, поскольку в океанической литосфере были обнаружены жесткие (плавучие) фрагменты кратонной субконтинентальной литосферной мантии (SCLM). Поэтому предполагается, что в условиях конвергенции Индийской и Евразийской плит в период от мезозоя до третичного периода расчлененные блоки древнего SCLM могли распространяться, сталкиваясь с пассивными окраинами (например, Сино-Бирманский микроконтинент) и, таким образом, способствуя развитию связанной с субдукцией Андамано-Явской вулканической дуги. Предполагается, что эти крупные тектонические события сорвали большую часть старой континентальной коры, оставив после себя остатки древней субконтинентальной мантии, на которые теперь указывают изотопы осмия в андаманских хромитах и вмещающих лерцолитах.

3. ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ХРОМА В ПОДИФОРМНЫХ ХРОМИТАХ (*Балканы*) [3].

1. Введение

Хромиты в офиолитовых комплексах широко изучаются, в частности, в отношении взаимодействия мантийно-литосферных плит, постмагматических процессов и сценариев субдукционного рециклинга. Хромиты различаются по составу основных элементов и микроэлементов, включая содержание элементов платиновой группы (PGE), а также изотопных характеристик. Хотя содержание PGE в хромититах обычно составляет несколько ppb, значительное обогащение PGE, достигающее десятков ppm, было зарегистрировано в хромитах с высоким содержанием Cr или высоким содержанием алюминия из небольших месторождений, либо в Pt, либо в Pd (PPGE; несовместимые с $D_i > 1$) или в Os, Ir, Ru (IPGE; совместимые $D_i < 1$). Тенденции первичного магматического состава, зарегистрированные в хромите, могут быть стерты позже во время вторичных процессов, поскольку минералы платиновой группы (PGM) и силикаты могли быть существенно изменены во время последующего повторного уравнивания субсолидуса и/или в результате реакции с метасоматическими флюидами в течение длительных периодов времени деформаций (в том числе пластического астеносферного течения мантии), а также поверхностной хрупкой деформацией земной коры. Факторы, контролирующие распределение редких элементов в хромитах, остаются невыясненными.

Точно так же ограниченные данные по изотопному составу хромитов показали более тяжелые изотопные характеристики по сравнению с мантийными перидотитами. Однако роль магматических процессов на изотопной системе Cr при частичном плавлении и дифференциации магмы до сих пор не изучена, и до сих пор ведутся споры о причинах разнообразия содержаний PGE в хромититах.

Хотя значения $\delta^{53}\text{Cr}$ в хромитах Балканского полуострова все еще очень ограничены, исследования изотопов Cr проводились с целью оценки загрязнения шестивалентным хромом (Cr(VI)) подземных вод. Например, характеристики изотопов Cr показали, что загрязнение Cr(VI) подземных вод из региона Фриули-Венеция-Джулия в Италии связано с окислением трехвалентного (Cr(III)), отложившегося в результате прошлой промышленной деятельности. Значения $\delta^{53}\text{Cr}$ и концентрации Cr(VI) в загрязненной воде бассейнов Эвии и Ассоса (Греция) соответствуют глобальным диапазонам данных, характеризующих воды, загрязненные как естественными процессами, так и антропогенной деятельностью, и, вероятно, определяют потенциальные источники загрязнения. Кроме того, исследования на основе изотопов Cr показали окислительную мобилизацию Cr(VI) из ультраосновных вмещающих пород и последовательное обратное восстановление мобилизованных таким

образом фракций Cr(VI). Кроме того, запись 12-месячного временного ряда значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в стоке с небольшого водосбора с преобладанием серпентинитов в Центральной Европе показала, что поток выноса Cr(VI) зимой был значительно выше, чем в течение лета. Эти исследования и, соответственно, подтверждающие данные, в свете широкого распространения офиолитовых комплексов в Европе и в орогенных зонах по всему миру, подчеркивают необходимость дальнейших более подробных исследований изменения значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в хромсодержащих породах и рудах.

Офиолитовые комплексы образуют важный компонент металлогенетического пояса Тетия, простирающегося от зоны Мирдита в Албании до комплексов Вуринос, Пиндос и Отрис южной зоны. Эти офиолитовые комплексы содержат крупные месторождения хромитов и более мелкие проявления, характеризующиеся высокохромистым и высокоалюминиевым, низко- и высокоэмульсионным составами IPGE и PPGE, а также PGE. Такое разнообразие состава хромитов может дать возможность для более детальных исследований, направленных на лучшее понимание роли магматических процессов в изотопных Cr-сигнатурах соответствующих хромитов. В исследовании представлены первые систематические данные по изотопам хрома (выраженные в виде значений $\delta^{53}\text{Cr}$) массивных хромитов, залегающих в офиолитовых комплексах Балканского полуострова, наряду с содержаниями микроэлементов, включая PGE, и в сочетании со сканирующей электронной микроскопией/энергодисперсионным анализом. Рентгеновская спектроскопия (СЭМ/ЭДС) идентификации. Определяются геохимические ограничения, которые потенциально контролируют элементный состав этих хромитов и их изотопный состав, которые характеризуют происхождение и генезис минерализации, а также формирование Cr и PGE месторождений.

2. Материалы и методы.

2.1. Подготовка образцов хромитов.

Образцы хромита весом от 2,5 до 3,0 кг, в основном из местоположений Балканского полуострова, были измельчены размером примерно $0,3 \times 0,3$ см. Измельченные образцы перемешали, разделили на четыре равные части, две фракции удалили. Процедуру повторяли до тех пор, пока окончательная фракция не весила около 500 г. Ее измельчали приблизительно до 100 меш. Традиционную окислительно-щелочную плавку (ОАС) проводили в корундовых тиглях; около 1 г пероксида натрия (Na_2O_2) и 0,3 г Na_2CO_3 добавляли к примерно 0,1-0,3 г порошкообразного образца (количество зависело от концентрации Cr). Образец и флюсовые материалы смешивали и расплавляли при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. После охлаждения расплавленный осадок

извлекали и переносили в мерные колбы вместимостью 100 мл с использованием деионизированной воды. Растворы фильтровали через полиамидные мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, аликвоты этих растворов затем обрабатывали для анализа изотопов хрома.

2.2. Изотопный анализ хрома

Растворы образцов в количестве, обеспечивающем получение около 1 мкг общего хрома, переносили в тефлоновые стаканы Savillex объемом 13 мл. В эти аликвоты добавляли достаточное количество двойной добавки ^{50}Cr – ^{54}Cr , так что было достигнуто соотношение образца и добавки $\sim 3:1$ (общие концентрации хрома). Добавление двойного пика ^{50}Cr – ^{54}Cr известного изотопного состава в образец перед химической очисткой позволяет точно корректировать как химические, так и инструментальные сдвиги содержания изотопов Cr. Смесь выпаривали и затем добавляли 1 мл концентрированной царской водки. Через 3 ч, в течение которых образец выдерживали в царской водке на плитке при 100°C , образец снова высушивали. Затем образец очищали, пропуская образец в 0,5 N HCl через экстракционную колонку (колонки BioRad PP), загруженную 1 мл катионитной смолы BioRad AG-50W-X12 с размером частиц 200–400 меш, с использованием рецепта экстракции. Выход Cr на этой стадии экстракции и очистки колонны обычно составляет $\sim 70\%$. Образцы наносили на нити Re смесью 3 мкл силикагеля, 0,3 мл 0,5 моль L^{-1} H_3BO_3 и 0,5 мл 0,5 моль L^{-1} H_3PO_4 . Образцы были статически измерены на многоколлекторном термоионизационном масс-спектрометре (TIMS) IsotopX «Phoenix» при температуре от 1040 до 1150°C с целью получения интенсивности пучка в атомной единице массы. (AMU) 53,9407 от 1 до 2 вольт. Каждая загрузка анализировалась пять раз. Интерференция титана, ванадия и железа с изотопами Cr была скорректирована путем сравнения с отношениями $^{49}\text{Ti}/^{50}\text{Ti}$, $^{50}\text{V}/^{51}\text{V}$ и $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$. Окончательный изотопный состав образца определяли как среднее значение повторных анализов и сообщали относительно сертифицированного (стандартного эталонного материала) стандарта SRM 979 как:

$$\delta^{53}\text{Cr}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}_{\text{образец}} / \frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}_{\text{SRM979}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Повторный анализ 1 мкг необработанного стандарта SRM 979 с двойным добавлением в течение периода анализа дал среднее значение $\delta^{53}\text{Cr}$ $0,05 \pm 0,06 \text{ ‰}$ ($n = 12$; 2σ ; интенсивность сигнала ^{52}Cr при 2V) на «Phoenix» TIMS, которая рассматривается как минимальная внешняя воспроизводимость для пробы, включая процедуру разделения, ошибку коррекции двойного пика и соответствующие внутренние аналитические ошибки.

2.3. Химия минералов и анализ породы

Полированные срезы хромитов покрывали углеродом или золотом и исследовали с помощью микроскопии в отраженном свете и с помощью СЭМ с использованием ЭДС и

использованием прибора JEOL JSM 5600, оснащенного автоматизированной системой энергодисперсионного анализа ISIS 300 OXFORD, при следующих условиях эксплуатации: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 0,5 нА, время измерения (мертвое время) 50 с, диаметр пучка 1–2 мкм. Использовали следующие рентгеновские линии: OsMa, PtMa, IrMa, AuMa, AgLa, AsLa, FeKa, NiKa, CoKa, CuKa, CrKa, AlKa, TiKa, CaKa, SiKa, MnKa, MgKa, ClKa. В качестве стандартов использовались чистые металлы для элементов Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Ti и Si, MgO для Mg и Al₂O₃ для Al. Содержание Fe₂O₃ и FeO рассчитывали исходя из стехиометрии шпинели.

Основные элементы и микроэлементы в массивных образцах хромита были определены с помощью анализа масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ACME, Канада. Образцы растворяли с помощью сильного мультикислотного (HNO₃–HClO₄–HF) разложения, а остатки растворяли в концентрированной HCl. Анализы элементов платиновой группы (PGE) были проведены методом предварительного концентрирования Ni-сульфидного пробирного анализа с использованием метода пробирного анализа никеля из больших (30 г) образцов. Этот метод позволяет полностью растворить образцы. Пределы обнаружения составляют 5 ppb для Ru, 2 ppb для Os, Ir, Pt, Pd и 1 ppb для Rh и Au. В качестве стандарта использовали CDN-PGMS-23.

3. Краткий обзор характеристик офиолитов и хромитов.

3.1. Офиолиты

Геология, петрография, химический состав минералов и геохимия являются важными характеристиками верхнеюрско-нижнемелового тетического офиолитового пояса, который простирается через сербскую зону Динаридов на севере (зона Мирдита) до субпелагонской зоны (комплексы Пиндос, Вуринос и Отрис) на юге (рис. 1).

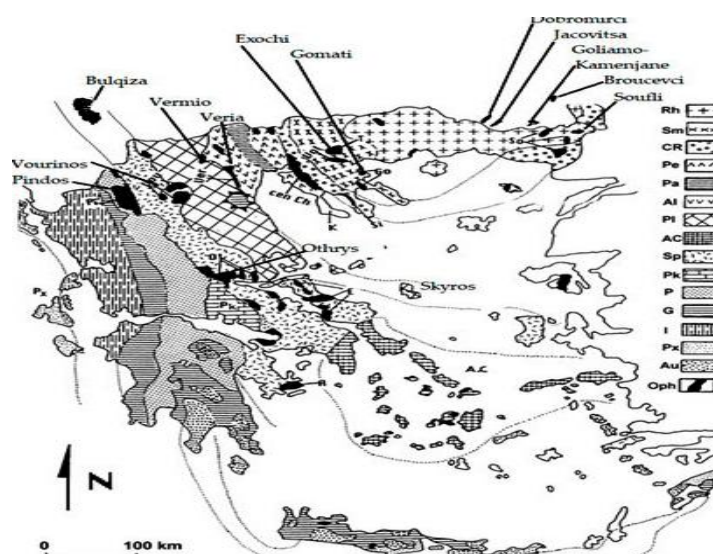


Рис. 1. Схема геотектонических зон Эллинидов, показывающая офиолитовые комплексы, из которых были изучены образцы хромита.

Эти офиолиты имеют петролого-геохимические особенности, характерные как для ассоциаций типа Срединно-океанического хребта (СОХ), так и надсубдукционной зоны (ССЗ) (преддуговые и задуговые прогибы). Они сопровождаются небольшими телами дунитов и перекрываются габбровыми кумулятами, дайками основного состава и экструзивной толщей с составом базальтов от СОХ и островодужно-толеитового до бонинитового типов. Относительно небольшие изолированные массивы офиолитов, в основном серпентинизированных дунитов и гарцбургитов, расположены на западной окраине зоны Аксиос (Вермио-Верия) и в эогеленском домеловом сегменте, включая остров Скирос. Структурные и палеомагнитные исследования этих офиолитов выявили обширную гетерогенную деформацию и вращение во время их первоначального смещения и последующего тектонического включения в континентальные окраины. Происхождение основных юрских офиолитовых комплексов в Греции в среде ССЗ подтверждается наличием гидросиликатных включений, таких как амфибол и флогопит, а также данными о примесях и редкоземельных элементах (РЗЭ) в разделенных ортопироксенах и клинопироксенах. из гарцбургитов этих офиолитов. В офиолитах Верии описаны пироксениты с переменным модальным содержанием оливина, граната и шпинели, варьирующие по составу от ортопироксенита через вебстерит до клинопироксенита.

3.2. Характеристики хромитов.

Месторождения Балканского полуострова классифицируются по изменчивости тоннажа хромита, состава, степени преобразования руд и связанных с ними офиолитов, ассоциации хромита с сульфидами.

Комплекс Отрис включает несколько месторождений хромита (Цагли, Домокос, Агиос Стефанос и др.), общий тоннаж которых составляет около 3 млн тонн массивных хромитовых руд с высоким содержанием алюминия, залегающих в гарцбургитах. Отличительной особенностью хромитового месторождения Цагли является наличие Fe-Ni-Cu-сульфидной минерализации с доминирующими минералами пирротинном, халькопиритом и небольшим количеством кобальтоносного пентландита, залегающих в серпентинизированных гарцбургитах. Массивная сульфидная минерализация залегает в периферических частях подформных хромитовых тел в ассоциации с хромитом и магнетитом (рис. 2). Хромиты часто характеризуются хрупкой деформацией и сульфидно-силикатными прожилками (рис. 2 с,d). Структура и геохимические характеристики платиноидов, нормализованны по хондриту и имеют низкие коэффициенты распределения Ni и Fe между оливином и сульфидами, не согласуются с тем, что сульфиды находились в равновесии с богатыми никелем вмещающими породами при магматической температуре. Кроме того, документально подтверждено, что в офиолитовых комплексах Отрис и Вуринос

массивные и вкрапленные хромиты содержат значительные количества метана в микротрещинах и в пористых жилах, заполненных серпентином или хлоритом.

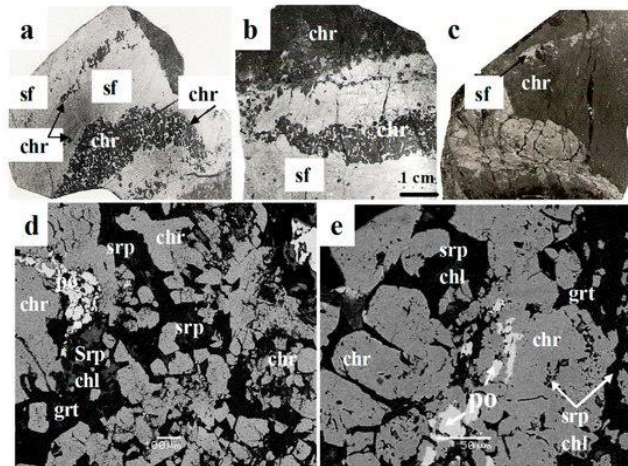


Рис. 2. Фотографии текстуры хромита, связанного с сульфидами и магнетитом, из периферийных частей подформных тел в Эретрии. Хромит встречается интерстициально в богатых сульфидами участках (a, b), а сульфиды встречаются в виде прожилок и масс неправильной формы в зонах с преобладанием хромита (b, c). Электронные изображения массивных образцов хромита из центральных частей подформных тел, показывающие фрагментацию хромита и свидетельство существования сульфидов (d, e \)

Хромитовые руды комплекса Вуринос залегают в тектонитах и кумулятивных толщах. Разрабатываются только те, что в тектонитах. Все высокохромистые руды (оцениваются примерно в 10 млн тонн) обнаружены в дунитовых телах или дунитовых оболочках в гарцбургите, но нет систематической зависимости между размером дунитового тела и размером рудного тела. Размеры рудных тел широко варьируют и содержат все текстурные типы (массивные, шлировые, полосчатые, вкрапленные и глыбовые), но обычно преобладает один тип. Распространена высокотемпературная деформация, наложенная на первичные магматические текстуры. Мантийная толща офиолитового комплекса Пиндос напоминает толщу Вуринос по наличию обширных и сильно деплетированных гарцбургитов, но, в отличие от Вуринос, имеется лишь ограниченное количество мелких проявлений хромита (низкий потенциал для эксплуатации).

Проявления хромита в Пиндосском офиолитовом комплексе небольшие (первые десятки метров×первые десятки сантиметров) и охватывают все текстурные типы (массивные, шлировые, полосчатые, вкрапленные и желваковые). Хромиты залегают в пределах полностью серпентинизированных и выветрелых, интенсивно деформированных дунит-гарцбургитовых блоков в результате сильных пластических и хрупких деформаций, наложенных на первичные магматические текстуры. Хромиты в основном мелкозернистые и среднезернистые и состоят из агрегатов трещиноватого хромита, сопровождаемого хлоритом со следами тремолита. Первичный оливин сохраняется только в виде включений внутри хромшпинели, в то время как обильные остатки сульфидов цветных металлов встречаются как в виде включений, так и фаз внедрения в силикатной матрице. Хромиты

всего Пиндосского комплекса имеют высокохромистый и высокоалюминиевый составы, часто в пространственной ассоциации друг с другом. Наиболее заметной особенностью хромитов Пиндоса является обогащение PGE в телах, встречающихся в районе Коридаллоса, с общими концентрациями PGE от 7 до 29 ppm.

Относительно небольшие массивные тела хромита расположены в районе Ахладонес на острове Скирос. Они относятся к типу с высоким содержанием алюминия (среднее отношение $Cr/(Cr + Al)$ в неизмененном хромите составляет 0,56, а отношение $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ равно 0,64) и содержат повышенное содержание PGE, до 3 ppm, а также присутствие графита (рис. 3).

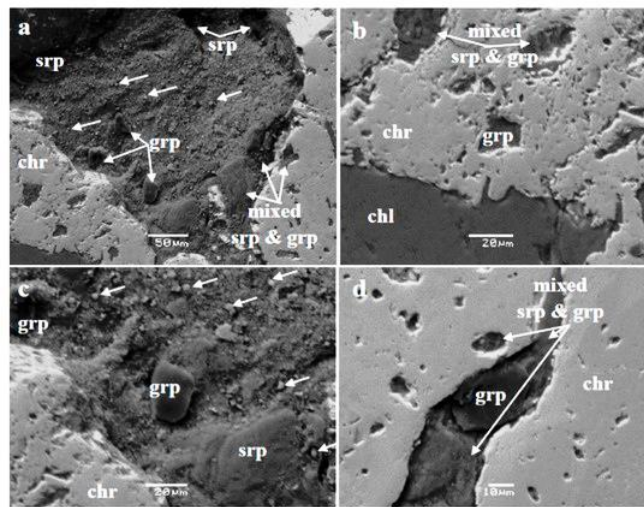


Рис. 3. Электронные изображения в обратном рассеянии (полированные срезы с Au-покрытием) сильно фрагментированного хромита острова Скирос, показывающие микроструктурные включения графита. Частичная замена чешуек серпентина графитом (а, b, d); На неполированных участках аншлифов (а, b) выявляются разрастания мелких графитовых конкреций (белые стрелки); (d) Ямки растворения в силикатных включениях хромита заполнены графитом (b, d).

Офиолиты, связанные с сербомакедонским массивом (Гомати и Экзочи) и массивом Родопы, включая офиолиты Суфли-Цугура (Греция), Добромирци, Яковица, Броучевци и Гольямо-Каменжане (Болгария) (рис. 1), полностью серпентинизированы, местами рассланцованы и метаморфизованы в антигориты. – тремолитовые и/или тальковые сланцы, и все они мелкие (несколько тысяч тонн руды). Характерной чертой этих хромитовых проявлений является общая пространственная ассоциация высокохромистых и высокоалюминиевых руд и отрицательный наклон рисунков PGE, сравнимый с таковыми для подиформных хромитов в офиолитах в других районах. Район Черуха является частью западного офиолитового комплекса Булкиза в составе зоны Мирдита (Альбаниды) и включает гарцбургитовые и лерцолитовые типы. Хотя в самой верхней части мантийных гарцбургитов по всему комплексу Булкиза обнаружено более 40 млн т хромитов, в районе Церуха имеются лишь небольшие (несколько тысяч) проявления хромитов.

По всему комплексу Булкиза состав хромита сильно варьирует, при этом отношения $Cr/(Cr + Al)$ колеблются от 0,46 до 0,86, а отношения $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ колеблются от 0,46 до 0,69. Соотношение $Cr/(Cr + Al)$ в исследованных образцах из района Сегија ограничивается 0,43–0,56, содержание PGE в них низкое, а спектры PGE имеют отрицательный наклон, как и в других хромитах, в офиолитовых комплексах. Однако в западной части Булкизинского массива оруденение в виде вкраплений в дунитах, сопровождается хромитированием в переходной зоне и нижней кумулятивной толще комплекса и повышенными содержаниями платиноидов, до 9 ppm ΣPGE .

4. Результаты

4.1. Распределение выбранных микроэлементов

Определены обратные корреляции между отношением $Cr/(Cr + Al)$ и V ($r =$ от $-0,80$ до $-0,85$) для хромитов Вуринос, Пиндос (с низким содержанием ЭПГ) и Скироса, а также между соотношением $Cr/(Cr + Al)$ соотношением (рис. 4а) и Ga ($r =$ от $-0,90$ до $-0,96$) для хромитов Вуринос, Пиндос (низкое содержание PGE) и Скироса, а также для хромитов с высоким содержанием PGE ($r = -0,65$; рис. 4b).

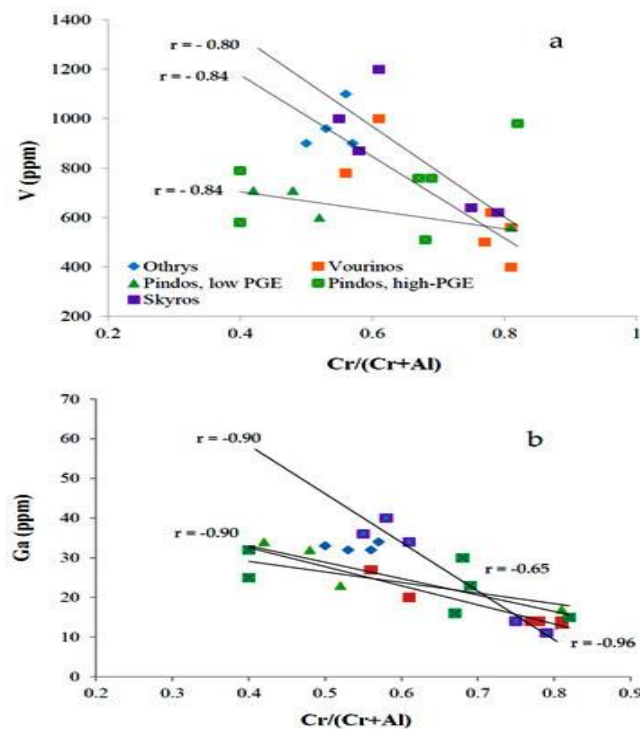


Рис. 4. Графики отношения $Cr/(Cr + Al)$ в зависимости от V и Ga для хромитов Балканского полуострова.

4.2. Результаты определения изотопов хрома.

Проанализированные хромиты, представляющие широкий диапазон составов основных элементов (с высоким содержанием Cr и высоким содержанием Al) и платиноидов, демонстрируют относительно широкий диапазон изотопных составов хрома, выраженных в

виде значений $\delta^{53}\text{Cr}$, даже в пространственно связанных проявлениях на всем протяжении металлогенического пояса. Значения $\delta^{53}\text{Cr}$ колеблются от $-0,184\%$ (в Болгарском массиве Родопы) до $+0,159\%$ на острове Скирос (рис. 5). Более низкие значения ($-0,246\%$) сравнимы с $\delta^{53}\text{Cr}$ на уровне $-0,21\%$ и совместимы с диапазоном изотопов $\delta^{53}\text{Cr}$ для пород мантийного происхождения, в то время как более положительно фракционированные значения до $+0,159\%$ превышают значения около $+0,068\%$, указанные для глобальных хромититов из расслоенных интрузий и подиформных проявлений.

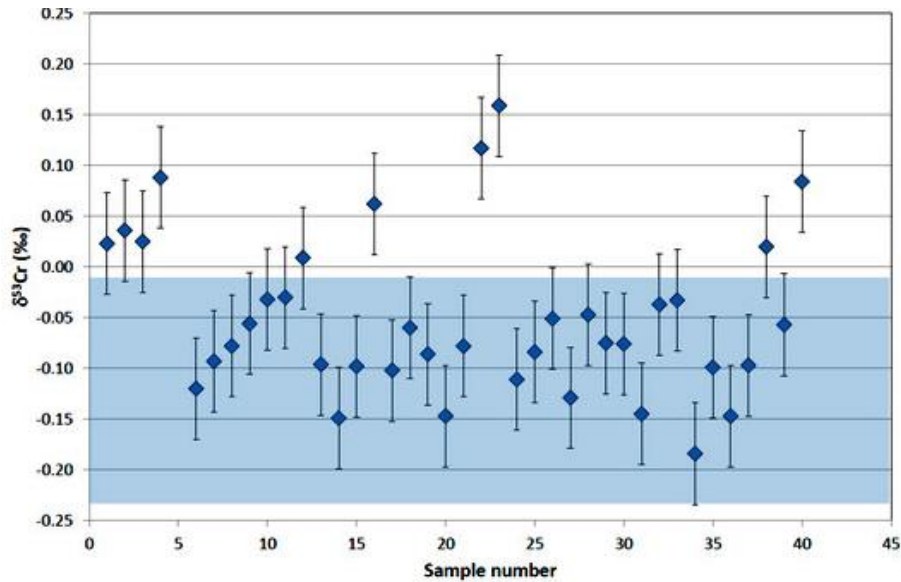


Рис. 5. Значения $\delta^{53}\text{Cr}$ хромитов ($n = 40$) Балканского полуострова. Полоса синего цвета отображает диапазон высокотемпературных магматических сигнатур. Горизонтальная ось соответствует количеству проанализированных образцов от 1 до 40.

Все образцы хромитов Отриса и некоторые руды Скироса имеют положительные значения $\delta^{53}\text{Cr}$, в то время как хромиты Сербско-Македонско-Родопских массивов и Пиндоса демонстрируют широкий диапазон от положительных, слегка отрицательных до самых отрицательных значений $\delta^{53}\text{Cr}$. (Рис. 5 и 6). Кроме того, результаты не показывают какой-либо тенденции корреляции ни между общим содержанием PGE, ни между отношением $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ и значениями $\delta^{53}\text{Cr}$. Между значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ и отношением $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ наблюдается отрицательный тренд, который лучше выражен для образцов хромита из Отриса и Вуринос (рис. 6а), и положительный тренд между значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ и содержанием Ga. (Рис. 6б).

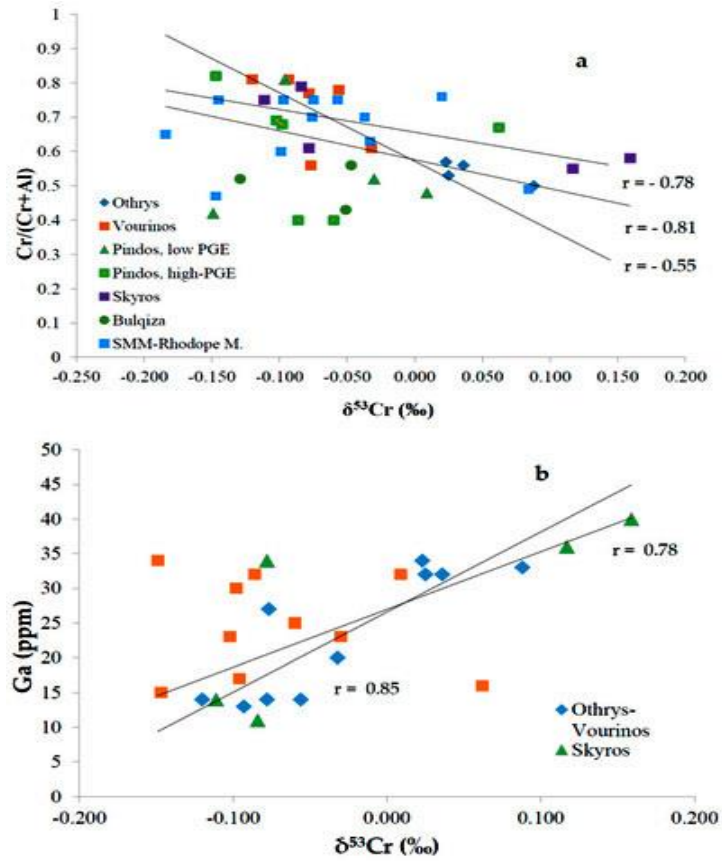


Рис. 6. Графики значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в зависимости от отношения $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ и Ga для хромитов Балканского полуострова. Существует отрицательный тренд между значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ и отношениями $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ для хромитов из Отриса и Скироса (а), и положительный тренд между значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ и содержанием Ga для хромитов из Скироса и Вуринос-Отриса. (б).

Значения Pd/Ir для хромитов Балканского полуострова нанесены на график относительно нормированных значений ($\text{Pt}/\text{Pt}^* = (\text{Pt}/8,3)/(\text{Rh}/1,6)(\text{Pd}/4,4)$) (рис. 7). Отрицательные значения Pt/Pt^* ($\text{Pt}/\text{Pt}^* < 1$) и низкие отношения Pd/Ir являются характерной особенностью хромитов с повышенным содержанием PGE из Скироса и хромитов с низким содержанием PGE в отличие от хромитов с повышенным содержанием PGE из комплекса Пиндос. (Рис. 7).

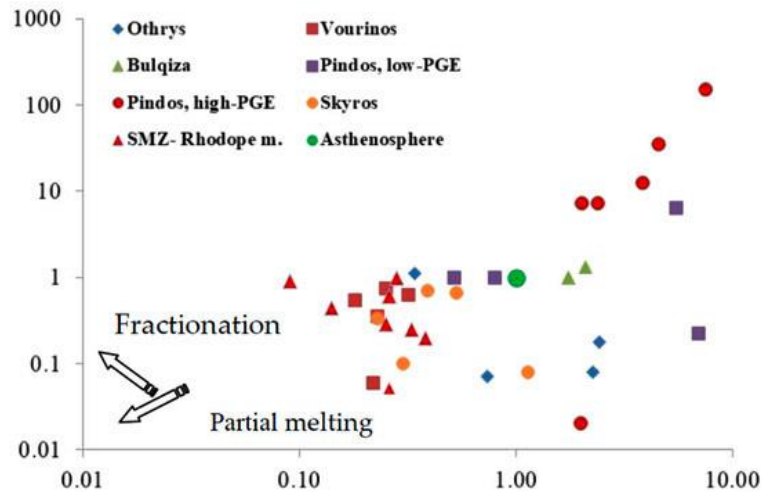


Рисунок 7. Графики зависимости Pd/Ir от нормированных значений Pt/Pt^* [$\text{Pt}/\text{Pt}^* = (\text{Pt}/8,3)/(\text{Rh}/1,6) \times (\text{Pd}/4,4)$]. (Зеленый кружок - рассчитанная мантия астеносферы).

5. Обсуждение

Геохимический состав и минерально-химические характеристики перидотитов и хромитов Греции показали, что степень частичного плавления примитивной мантии и водная природа материнской магмы являются основными факторами, контролирующими вариации их состава. Кроме того, известные широко распространенные геохимические неоднородности в составе хромитов Балканского полуострова не согласуются с их эволюцией в результате простых процессов частичного плавления и позволяют предположить, что их первоначальный геохимический состав мог быть изменен последующими постмагматическими процессами, происходящими на малых глубинах мантии.

5.1. Возможные пути, способствующие фракционированию изотопов хрома.

Хром встречается в природе в различных степенях окисления, причем наиболее распространены относительно неподвижный Cr(III) и хорошо растворимый окисленный Cr(VI). Окислительно-восстановительные процессы сопровождаются значительным изотопным фракционированием, в том числе в системах, где Cr(VI) превращается в Cr(III). Преимущественно восстанавливаются более легкие изотопы, что приводит к обогащению ^{53}Cr по сравнению со значениями ^{52}Cr в оставшемся Cr(VI). Это обогащение измеряется как изменением отношения $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ и выражается как значение $\delta^{53}\text{Cr}$ в единицах промилле (‰) относительно стандарта.

Потенциальные пути изменений окислительно-восстановительных условий, которые могут повлиять на характеристики изотопов Cr и их изменения в магматических и постмагматических процессах: (1) измеренные характеристики $\delta^{53}\text{Cr}$ в мантийных хромитах отражают первичные магматические вариации состава, (2) окислительные флюиды могут влиять на растворимость Cr-содержащих минералов и высвобождение Cr(VI) во время образования железо-хромита, (3) восстановительные флюиды могут вызывать восстановление Cr(VI) обратно до Cr(III), отложение графита и Fe-Cr-сплавы и (4) выветривание Cr-содержащих минералов и связанные с ними процессы растворения/повторного осаждения, потенциально имеющие влияние на объем $\delta^{53}\text{Cr}$. Присутствие континентальной коры (BSE), имеющей отличную характеристику $\delta^{53}\text{Cr}$ по сравнению с хромитами мантийного происхождения, определяет высокотемпературное фракционирование изотопов Cr при фракционной кристаллизации и/или частичном плавлении мантийных источников.

5.1.1. Магматические процессы

Установлено, что высокохромистые и высокоалюминиевые подформные хромиты образуются из расплавов, образованных при высокой и низкой степени частичного

плавления в верхней мантии соответственно. Учитывая распределение данных на диаграмме рассеяния Pd/Ir в зависимости от отношения Pt/Pt* для хромитов Балканского полуострова, получается, что в хромитах крупных месторождений (Вуринос и Отрис) Pd/Ir < 1 и Pt/Pt * < 1, что указывает на частичное плавление уже истощенной мантии и возрастающую тенденцию частичного плавления от месторождений с высоким содержанием Al к месторождениям с высоким содержанием Cr (Рис. 7). Кроме того, относительно высокое отношение Pd/Ir, которое считается показателем степени фракционирования платиноидов, свидетельствует о фракционировании материнских магм при формировании хромитов Пиндоса, повышенных PPGE, по сравнению с IPGE. хромитов из Скироса и района Милия в Пиндосе (рис. 7).

Более тщательное изучение данных по изотопам хрома в диапазоне от отрицательных (-0,184‰) до положительных (+0,159‰) значений $\delta^{53}\text{Cr}$ (рис. 5 и 6), может дать возможность для лучшего понимания роли магматических и/или постмагматических процессов в изотопных Cr-сигнатурах хромитов. Сравнение данных по изотопам Cr показывает значительное совпадение данных по $\delta^{53}\text{Cr}$. Самая низкая сигнатура $\delta^{53}\text{Cr}$ (-0,184 ‰) немного выше, чем наиболее отрицательно фракционированное значение $\delta^{53}\text{Cr}$, равное (+0,159 ‰) несколько выше, чем до сих пор самое высокое зарегистрированное значение $\delta^{53}\text{Cr}$ (+0,068 ‰) для глобальных хромитов из офиолитовых комплексов и расслоенных интрузий.

Диаграммы значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в зависимости от отношений Cr/(Cr + Al) показывают более выраженные отрицательные тренды для хромитов из крупных месторождений, таких как месторождения Отрис-Вуринос и Скирос (рис. 6а), чем для хромитов из более мелких залежей. Учитывая, что прежние хромиты характеризуются небольшой степенью фракционированности соответствующих исходных расплавов, о чем свидетельствуют низкие отношения Pd/Ir, наблюдаемые тренды корреляции могут свидетельствовать о снижении значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в расплавах наряду с парциальной степенью плавления соответствующих источников магмы. Кроме того, наиболее развитые образцы из нижней кумулятивной толщи офиолитового комплекса Вуринос имеют более высокие изотопные составы Cr наряду с более высокими содержаниями Fe по сравнению с мантийными хромитами, что может свидетельствовать о связи возрастающих трендов значений $\delta^{53}\text{Cr}$ со степенью фракционирования материнской магмы. Также в отношении микроэлементов, включая Ni, Co, Zn, V, Mn, Ti и Ga, определены корреляции только между концентрациями Ga и V и отношениями Cr/(Cr + Al). Отрицательные тренды проявляются в хромитах Отрис-Вуринос и Скирос, оба из которых включают высокохромистые и высокоалюминиевые руды (рис. 4). Низкие отношения Pd/Ir, показанные этими хромитами могут быть связаны с

вариациями состава исходных магм, а не с изменениями, присущими при фракционировании этих расплавов.

5.1.2. Постмагматические процессы

В целом отсутствие какой-либо четкой корреляции между петрогенными и редкими элементами, а также значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ может быть связано с постмагматическими процессами (дегидратация, серпентинизация, метаморфизм), которые могут модифицировать первичные магматические тренды состава, фиксируемые хромитами и силикатами (в зависимости от соотношения хромит/силикат), в течение длительного периода деформирования (от пластичного перетекания астеносферной мантии к поверхностной хрупкой деформации земной коры). Применительно к Родопскому массиву, на основании петрогенного, минорного и редкоэлементного составов хромитов и Re-Os изотопных составов магматических PGE на хромититах Добромирци, определяется многолетняя история переработки древней архейской мантии, в течение фанерозоя. Данные геохимии и минеральной химии продемонстрировали сложную взаимосвязь замещений, связанных со способностью флюидов проникать в хромит и степенью взаимодействия между ранее существовавшими ядрами и каймами, а также с тем, что во время метаморфизма второстепенные и микроэлементы в хромите могут быть сильно модифицированы. Также описана последовательность петрологических, деформационных и окислительно-восстановительных событий для пород верхней мантии офиолитового комплекса Отрис. Видно, что эти события повлияли на хромитовые тела во время их обдукции, размещения и последующего изменения. Вариации состава хромитов Скироса и Отриса могли быть вызваны окислительно-восстановительными изменениями при многостадийных преобразованиях. Процессы окисления и восстановления хрома, сопровождающие эти деформационные события, могли вызвать вариации изотопных сигнатур хрома (Рис. 4 и 6).

Вариации признаков $\delta^{53}\text{Cr}$ в высокотемпературной магматической среде, в которой формировались хромиты Балканского полуострова, по-видимому, хорошо согласуются с вариациями, измеренными в некоторых метаморфических богатых хромом минералах, таких как уваровит, хром-тремолит, Cr-диопсид, Cr-пироп. Некоторые положительно фракционированные признаки $\delta^{53}\text{Cr}$ этих фаз были интерпретированы как следствие обогащения тяжелыми изотопами Cr, вызванного метаморфизмом. Кроме того, исследование изотопного состава хрома различных типов мантийных ксенолитов из различных геологических условий (от плодородных до тугоплавких внекратонных шпинелевых и гранатовых перидотитов, пироксенитовых жил, метасоматизированных шпинелевых лерцолитов и связанных с ними базальтов) выявило значения $\delta^{53}\text{Cr}$

перидотитов, которые также охватывают диапазон от отрицательно до положительно фракционированных значений от $-0,51$ до $+0,75$ ‰ и слегка отрицательная корреляция между $\delta^{53}\text{Cr}$ и Al_2O_3 и содержаниями CaO для большинства мантийных перидотитов.

5.2. Роль сульфидов в сигнатурах $\delta^{53}\text{Cr}$.

Наиболее положительно фракционированные значения $\delta^{53}\text{Cr}$ характерны для всех образцов массивных хромитов из крупного комплекса Отрис и для нескольких образцов из мелких проявлений хромитов. Хромиты в некоторых офиолитовых комплексах, таких как Отрис, Лемесос, Кипр, Шетланд, Булкиза, Орегон, Моа-Баракоа и в других местах, связаны с Fe-Ni-Cu-сульфидной минерализацией с доминирующими минералами пирротинном, халькопиритом и пентландитом, заключенными в мантийных серпентинизированных перидотитах, ультраосновных породах кумулятивной толщи офиолитовых комплексов. Хотя первоначальное первичное магматическое происхождение этих сульфидов не исключается, характеристики сильно преобразованной руды хромитового месторождения Эретрия (Греция) могут свидетельствовать о том, что первоначальные магматические особенности были наложены и что металлы были высвобождены из вмещающих пород при низком уровне гидротермального циркуляционного процесса. Следовательно, в дополнение к потенциальному рудному хрому, подвергшиеся воздействию постмагматических процессов, таких как хрупкая деформация и циркуляция флюидов, менее щелочная среда, которая будет контролироваться растворением сульфидов, может быть потенциально важной для контроля редокс-опосредованная мобилизация Cr и сопутствующие изменения в сигнатурах $\delta^{53}\text{Cr}$.

5.3. Потенциальная роль абиотического метана.

Характерной особенностью представленных данных, которая потенциально может объяснить довольно большие вариации состава изотопов, может быть присутствие графита (рис. 3) и обнаружение метана, присутствующего во флюидных включениях минералов, заполняющих трещины. Эти особенности особенно ярко выражены в хромитах Отрис, которые также демонстрируют наиболее положительно фракционированные значения $\delta^{53}\text{Cr}$ (рис. 5). Недавнее выявление микроалмазов и графита в хромитах офиолитового типа, залегающих в серпентините Теуитцинго (южная Мексика), было приписано вторичному обогащению - процессу, связанному с ретроградной эволюцией. Эти процессы, по-видимому, происходили при относительно низких температурах ($520\text{--}670^\circ\text{C}$), при низких давлениях и на небольших глубинах. Наличие минералов, свидетельствующих о сверхвосстановительных фазах, таких как графитоподобные, сплавы Fe-Ni-Cr, аваруит (Ni_3Fe) и хизлевудит (Ni_3S_2), в хромитовых рудах островов Отрис и Скирос могут свидетельствовать о привнесении восстановленных флюидов C-O-H, полученных из

континентальной коры, во время процессов постмагматических изменений. Вероятно, этому способствовали этапы хрупкой деформации в неглубокой коре и субдукционном океаническом слое. Ассоциация графита со сперрилитом и сульфидами в магнетитовой руде из офиолитового комплекса Скирос также объясняется его отложением из восстановительного флюида с преобладанием CO^{2-} и CH_4 при низкой фугитивности кислорода при относительно низких температурах (500–300°C). при серпентинизации. Кроме того, метан широко распространен в микротрещинах, заполненных серпентином или хлоритом. Широкое распространение метана и фосфидов Ni–V–Co в хромитах Отрис и графита в офиолитах острова Скирос (рис. 3), по-видимому, совместимо с положительно фракционированными значениями $\delta^{53}\text{Cr}$, признаки указывают на циркуляцию восстановительных флюидов, вероятно, в процессе серпентинизации, что способствовало обратному восстановлению подвижных фракций Cr(VI) до вторичных неподвижных Cr(III) минеральных фаз.

Следовательно, относительно повышенные, слегка тяжелые характеристики изотопов Cr, зарегистрированные в хромитах, могут быть результатом сочетания (а) фракционирования в ходе магматических процессов, т. е. степени частичного плавления и дифференциации материнской магмы, и (б) многостадийности. постмагматического наложения, которые, по-видимому, зависят от размера соответствующего проявления хромита (с точки зрения тоннажа) и от вероятной связи между размером и степенью экранирования в сторону изменения хромитовых тел.

5.4. Выветривание Cr-содержащих минералов.

Применение измерений изотопов Cr для оценки загрязнения Cr(VI) подземных вод центральной части бассейна Эвии и Ассососа в Греции выявило положительно фракционированные значения $\delta^{53}\text{Cr}$ в диапазоне от +0,56 до +0,96‰ в водных выщелачиваниях ультраосновных пород, которые сопоставимы с таковыми Центральной Европы. Эти результаты предполагают окислительную мобилизацию Cr(VI) из ультраосновных вмещающих пород и последовательное обратное восстановление таким образом мобилизованных фракций Cr(VI).

Таким образом, первоначальный геохимический состав хромитов мог быть изменен последующими постмагматическими процессами, происходящими на малых глубинах мантии. Широкий диапазон значений $\delta^{53}\text{Cr}$, от положительных, слабоотрицательных до наиболее отрицательно фракционированных признаков, присутствующий даже в отдельных относительно крупных месторождениях хромита, вместе с отрицательными трендами, наблюдаемыми между значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ и отношениями Cr/(Cr+Al) в хромитах, может

отражать контроль состава изотопов хрома по степени частичного плавления и по фракционированию магмы. Лучше всего это иллюстрируется высокоалюминиевыми хромитами из кумулятивной толщи комплекса Вуринос. Кроме того, постмагматический окислительно-восстановительный цикл изотопов Cr может происходить в ответ на хрупкую деформацию хромитов и последующее взаимодействие хромсодержащих пород с окислительными флюидами, что также может привести к образованию Fe-хромита за счет замещения Cr. Al и Mg через Fe(III) и Fe(II). Образование Cr-содержащих минералов, таких как серпентин, хлорит и некоторые гранаты, и сопутствующий выброс Cr(VI)-содержащих флюидов в щелочных условиях может происходить при серпентинизации соответствующих рудных тел. Затем мобилизованные флюиды, содержащие Cr(VI), склонны к обратному восстановлению, вызванному восстановительной средой в серпентинизированных ультраосновных породах, вызывая образование графита, вторичных силикатов, содержащих Fe-Cr, и других вторичных фаз гидротермальных изменений, которые потенциально могут нести положительно фракционированные сигналы изотопов Cr.

6. Выводы

Значения $\delta^{53}\text{Cr}$, представленные для хромитов Балканского полуострова, дают возможность изучить эффекты фракционирования изотопов Cr, которые потенциально могут быть связаны с первичными магматическими процессами, и сравнить их с трендами состава, в конечном итоге отображаемыми соответствующими месторождениями хромитов.

Модификация магматического контроля геохимических характеристик хромитов выявляется положительно фракционированными значениями $\delta^{53}\text{Cr}$ в офиолитовых зонах, подвергшихся хрупкой деформации/метаморфизму и характеризующихся присутствием вторичных эпигенетических хромсодержащих минералов, образованных циркуляцией восстановительных флюидов и несущих abiотический метан.

Хромиты с Балканского полуострова демонстрируют широкий диапазон значений $\delta^{53}\text{Cr}$. Признаки варьируются от положительных до слегка отрицательных фракционированных значений $\delta^{53}\text{Cr}$ даже в отдельных относительно крупных месторождениях. Положительно фракционированные значения $\delta^{53}\text{Cr}$ для всех образцов хромита из Отриса и хромитов с высоким содержанием алюминия из Скироса, а также тренд с отрицательной корреляцией между $\delta^{53}\text{Cr}$ и $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ могут отражать контроль $\delta^{53}\text{Cr}$ по степени частичного плавления и фракционированию магмы. Лучше всего это иллюстрируют высокоглиноземистые хромиты из кумулятивной толщи комплекса Вуринос.

Применение изотопов Cr для оценки загрязнения Cr(VI) подземных вод основано на окислительной мобилизации Cr(VI) и последовательном обратном восстановлении до

Cr(III). Необходимы детальные исследования изменений значений $\delta^{53}\text{Cr}$ в хромсодержащих горных породах, рудах, почвах, поверхностных и подземных водах, чтобы понять сложное взаимодействие между первоначальными природными источниками Cr и высвобождением Cr в окружающую среду, вызванным выветриванием.

4. ГЕОХИМИЯ ХРОМИТА И PGE ОФИОЛИТОВ ЭЛЕКДАГ (Северная Турция) [4]

1. Введение

Офиолиты в Турции обычно встречаются в тектонических комплексах, связанных с шовными зонами простирающимися с востока на запад, и представляют собой остатки Тетического офиолитового пояса в анатолийском сегменте Альпийско-Гималайского орогена (рис. 1а). Офиолиты в Турции содержат значительные подиформные месторождения хромитита, вмещающие гарцбургиты в виде массивных, узелковых, полосчатых, вкрапленных и округлых проявлений, демонстрирующих физические свойства и химические характеристики типичные для месторождений хрома альпийского типа. Считается, что офиолиты представляют собой разрез океанической коры и лежащей под ней верхней мантии, которая была поднята и помещена в континентальную кору.

Возникновение подиформных хромититов было предметом многочисленных исследований. Недавние дискуссии были сосредоточены на экономически значимых подиформных хромитах, которые образовались в мантии в SSZ во время реакции порода-расплав и/или взаимодействия расплав-расплав. Однако выделяются различные по составу типы хромитов в отдельных офиолитовых массивах. В этом и других исследованиях, которые можно разделить на высокохромистые типы (с $Cr\# > 0,6$, где $Cr\#$ – атомное соотношение $Cr/(Cr+Al)$) и высокоалюминиевые (с $Cr\# < 0,6$).

Состав хромита зависит от степени истощения мантийного источника и, следовательно, от типа расплава, образовавшегося в различных тектонических условиях, таких как базальты срединно-океанических хребтов (MORB), толеиты островной дуги (IAT), океанско-островные базальты (OIB) и бонинит. В этом контексте хромиты могут быть важными петрогенетическими индикаторами, определяющими тектоническую обстановку, в которой были внедрены вмещающие породы. Офиолиты рассматривались как возможные источники PGE в подиформных хромитах. Несмотря на Pt, Pd и Rh (PPGE = элементы платиновой группы группы Pd), содержание платиноидов в хромитах демонстрирует субэкономическое обогащение Os, Ir и Ru (IPGE = элементы платиновой группы группы Ir).

Хромиты с высоким содержанием хрома обычно имеют более высокое содержание PGE по сравнению с хромитами с высоким содержанием алюминия, а различия в концентрации PGE в хромитах зависят от природы исходных расплавов.

Значения $Cr\#$ для хромитов в регионе колеблются от 0,60 до 0,84, что указывает, что офиолит Элекдаг образовался в тектоно-магматических условиях перед дугой.

Из Элекдагского офиолита был отобран 31 образец для определения минерального состава и содержания платиноидов в хромитах. Также рассчитали составы первичных расплавов хромитов и наметили тектоническую обстановку, в которой они образовались.

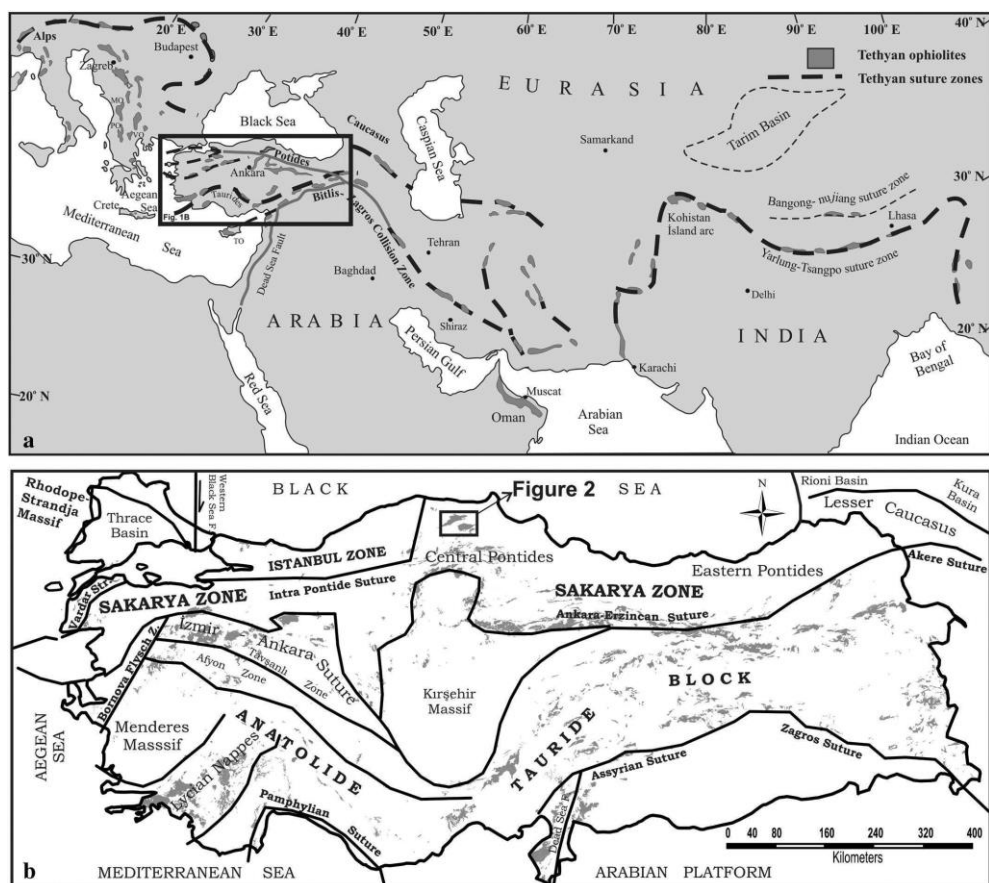


Рис. 1. (а) Офиолиты в Альпийско-Гималайском орогенном поясе. (б) Офиолиты в Турции

2. Геологическая основа

Альпийско-Гималайский ороген образовался в результате столкновения Лавразийского, Гондванского и Индийского континентов, а также меньших Анатолийского, Таврического и Аравийского террейнов в третичном периоде. Анатолия разделена в Понтиды на севере, платформу Анатолия Таврического и Аравийскую платформу на юге (рис. 1а). Эти тектонические образования были разделены Тетисидскими океанами, которые сомкнулись, в результате чего образовались шовные зоны (рис. 1). Вдоль этих шовных зон в Анатолии наблюдаются офиолиты и офиолитовые меланжи (рис. 1б), которые представляют собой мантию, кору и аккреционные призмы бывших океанов, окружающие мелкомасштабные континентальные террейны. Эти континентальные террейны сошлись во время коллизионной тектоники к концу альпийского орогенеза с остатками океана Тетис, окончательно закрывающимися в олигоцене и формирующими современную Анатолию. Таким образом, сложная геология Анатолии тесно связана с историей океана Тетиса между Гондваной и Лавразией.

Прямые или косвенные геохронологические данные, полученные по офиолитовым меланжам, представляющим собой офиолиты и аккреционные призмы в Турции, свидетельствуют о наличии триасовых и более молодых океанов, входящих в состав океана. Кроме того, комплекс Каракая, интерпретируемый как аккреционная призма океана

Палеотетис, расположен к северу от шва Измир-Анкара-Эрзинджан. Каракаяский комплекс включает каменноугольные и пермские радиоляриевые кремни, офиолитовые обломки неизвестного возраста, пермские и триасовые обломочные и вулканические породы, представляющие субдукционно-аккреционные комплексы, триасовые эклогиты и голубые сланцы. Офиолитовые пачки в этом регионе представляют собой два разных океана (Палеотетис и Неотетис), энсиматические островные дуги и остатки аккреционных призм. Палеотетисские офиолиты (в Элекдаге и Кюре), офиолитовые меланжи (Домуздагский меланж) и связанные с ними последовательности (например, Чангалдагская энсиматическая островная дуга) интерпретируются как краевые бассейновые комплексы, расположенные вдоль южной окраины Евразии до поздней юры. Элекдагский офиолит, подвергшийся воздействию высокого давления и низкотемпературного метаморфизма, как полагают, был внедрен на фронте дуги, связанной с энсиматической островной дугой Чангалдаг. Офиолиты ориентированы в северо-восточном простирании, протяженностью 35 км и шириной до 4 км зоны Сакарья Центральных Понтид (рис. 2) и сложены серпентинитами, серпентинизированными слоистыми перидотитами, серпентинизированными массивными перидотитами, дайками массивных метагаббро, слоистыми линзами габбро, единичными долеритами, микрогаббро и пегматитовыми габбро. Эти породы неравномерно расслоены и образуют прерывистые пластины и линзы.

Верхняя часть офиолита Элекдаг плохо сохранилась, но там, где она присутствует, состоит из расслоенных даек, основной лавы и пелагических осадочных пород. Нижний контакт офиолита представляет собой длинную структуру клиппе или представляет собой пластину голубых сланцев между двумя надвигами. Последовательность голубых сланцев включает различные метаосадочные толщи, переслаивающиеся с метабазальтами и метагаббро, входящими в комплексы Домуздаг-Сарайджикдаг или Домуздаг Меланж. Северный и южные границы офиолитов Элекдаг включают эклогиты в серпентинизированных зонах сдвига. Метаморфизм голубых сланцев обычно считается поздне меловым возрастом, хотя 95 ± 1 – 117 ± 3 млн лет, полученные из метаморфических пород высокого давления Домуздага, требуют переоценки гипотезы Палеотетиса. Лоусонитсодержащие эклогиты в регионе Элекдаг сложены протолитами типа MORB.

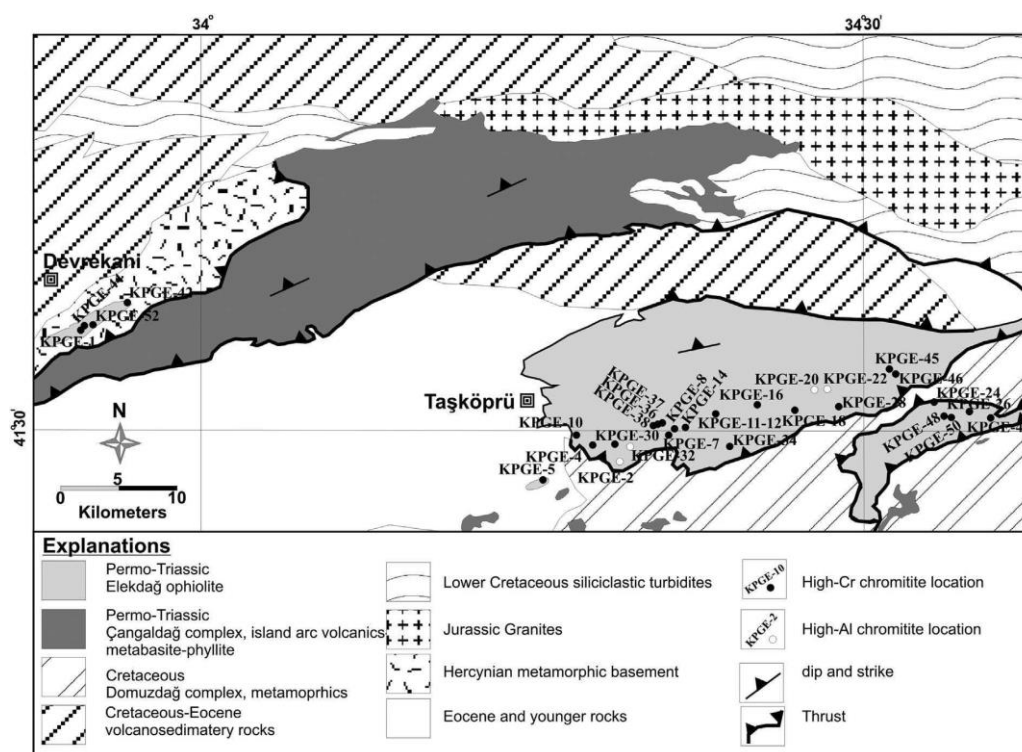


Рис. 2. Уеологическая схема офиолита Элекдаг и расположение хромитов.

2.1. Описание хромитов

Хромиты Элекдагского офиолита расположены в северо-восточном направлении. метаморфизованные и тектонически деформированные гарцбургиты и дуниты, которые ориентированы параллельно направлению основного офиолитового тела. Гарцбургит местами массивный с черноватым оттенком. коричневым цветом в частично серпентинизированных зонах и сильно серпентинизированный с ярко-зеленым цветом. Дунит обычно имеет сетчатую текстуру. бледно-зеленого или желтовато-коричневого цвета (рис. 3а–j). Тальк присутствуют в нормальных плоскостях разломов, где породы обычно фрагментированы и изменены. Контакт между дунитом и серпентинизированным гарцбургитом острый или разломный, а контакт между хромитами в дунитах градационный, что наблюдается там, где велась добыча хромита (рис. 3а–b). Хромиты в карьере массивные, вкрапленные и узловатые (рис. 3г–е). массивные формы хромитов постепенно вкраплены во вмещающие породы. В других местах во вмещающих породах хромиты образуют конкреции в дуните (рис. 3г).

Хромититы обычно имеют правильную линзовидную форму. толщиной от 0,1 до 2 м и длиной от 15 до 20 м, хотя некоторые хромититы образуют стручки неправильной формы диаметром от 0,5 до 2 м. (рис. 3h). Кроме того, дробленные, обломочные и будиновидные хромититы распространены в минерализованных зонах расланцевания (рис. 3i).

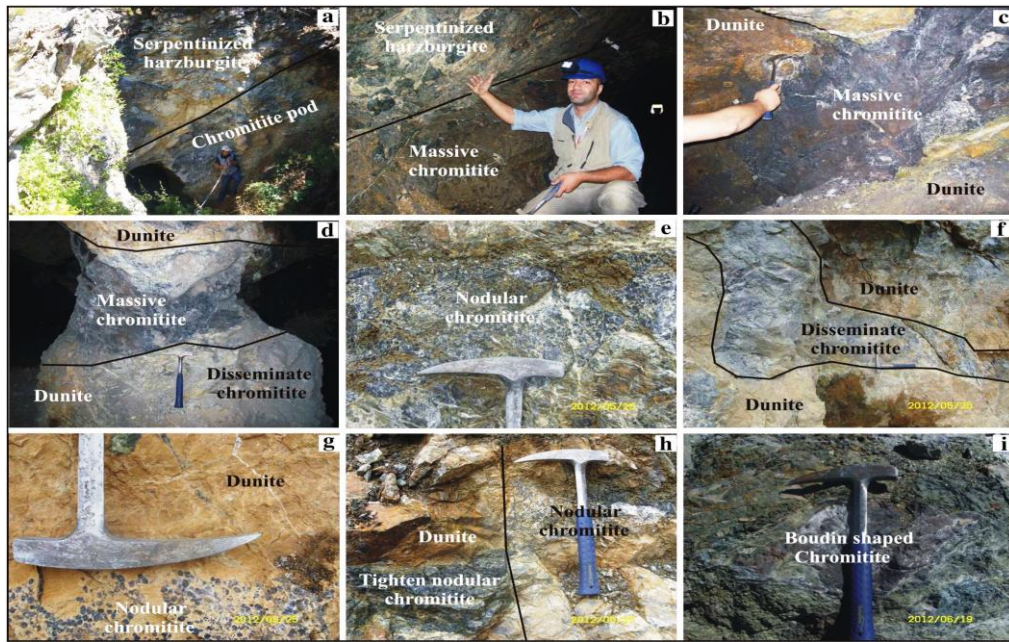


Рис. 3. Соотношение между рудой и вмещающими породами хромитов Элекдага: а и б — резкий контакт между гарцбургитом и хромититом; от с до g иллюстрируют постепенное переход между хромитами и дунитами; а h и i показывают различные тектонические структуры, присутствующие в хромитах.

3. Петрология вмещающих пород и руд.

Гарцбургит и дунит, связанные с хромитами в Элекдаге, в разной степени серпентинизированы. Порфирокластические текстуры, изначально присутствующие в гарцбургитах и дунитах, были повсеместно заменены сетчатыми текстурами из-за сильной серпентинизации. Порфирокластический ортопироксен в гарцбургите имеет характеристики пластической деформации, такие как перегибы, вращение и рекристаллизация. Хромитовые проявления в пределах исследуемой территории в основном представлены небольшими телами массивных, конкреционных и вкрапленно-полосчатых руд с содержанием хромита (>75 об.%) в массивных хромититах и колеблется от 25 до 40 %об. в узелковом и рассеянно-полосчатом типах. Дунит обычно содержит 4–8 об. % аксессуарной хромшпинели, а гарцбургит содержит <4 об. % аксессуарной хромшпинели. Зерна хромшпинелида в перидотитах Элекдагского офиолита темно-коричневые, в шлифах от субидиоморфных до ксеноморфных. Зерна хромита обладают высокой отражательной способностью, цвета от темного до бледно-серого, а частично наблюдаемые красноватые внутренние отражения типичны для полированных шлифов (рис. 4а). Большинство кристаллов хромита имеют характеристики разрывной текстуры. Однако образцы из чешуйчатых зон имеют милонитовые и катаклазированные текстуры (рис. 4b,c). Имеются различия между измененными каймами зерен хромита и их неизменными ядрами по оптическим признакам; измененные каймы имеют наиболее бледно-серые тона (рис. 4d).

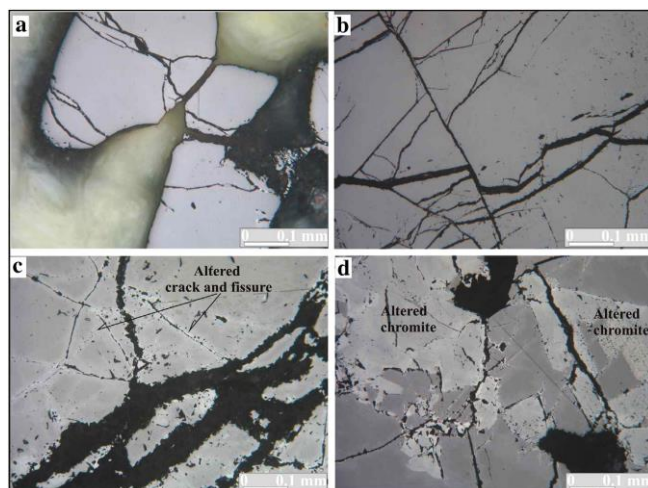


Рис. 4. Фотографии: (а) субидиоморфной вкрапленности хромита; (б) массивный хромит и разрывы и трещины; (с) катаклизм вокруг кристаллов; и (d) бледно окрашенный измененный край кристалл хромита

4. Аналитические методы

Всего было отобрано 31 проба из различных хромитовых тел. в Элекдагском офиолите вдоль северо-восточного простирания в пределах Центральной Понтидес. Минеральный состав определяли на полированных шлифах с использованием электронного микрозонда Cameca SX-100, оснащенный пятиволновыми спектрометрами. Аналитические условия: ускоряющее напряжение 15 кВ, пучок 20 нА. ток и время счета от 10 до 30 секунд. Синтетические и природные оксиды и силикаты использовались в качестве стандартного материала. Процедуры коррекции были основаны на алгоритме CAMECA PAP. Пределы обнаружения обычно составляли около 0,1 мас.%. Анализы были выполнены с использованием пучка диаметром 1 мкм.

Образцы хромита были проанализированы на все PGE с использованием никелевого предварительного концентрирования методом пробирного анализа сульфидов с последующей ICP-MS. Пределы обнаружения составляли 2 ppb для Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os и 5 ppb для Au. Внутренние стандарты - использовали SARM7b для всех PGE и Au.

5. Геохимия хромшпинелида.

В табл. 1 приведены составы электронных микрозондов (в мас. %) и атомные пропорции хромшпинелидов для образцов Элекдага. Значения Cr# и Mg# для зерен хромита составляют >0,5, и поэтому классифицируются как Mg-хромиты.

Табл. 1 Электронно-зондовый состав (мас.%) и атомные соотношения Элекдагских хромитов.

wt.%	High-Cr chromitites														High-Al chromitites					
	Fresh core							Altered rim							Fresh core					
	10-chr3	36-chr1	37-chr3	45-chr3	44-chr	69-chr	16-chr	34-chr	48-chr	46-chr	24-chr	14-chr	40-chr	KPGE-37	KPGE-45	KPGE-14	2-chr	22-chr	20-chr	32-chr1
TiO ₂	0.26	0.19	0.20	0.20	0.21	0.22	0.17	0.14	0.16	0.18	0.19	0.18	0.17	0.19	0.16	0.26	0.20	0.25	0.23	0.30
Al ₂ O ₃	14.16	9.03	13.62	13.86	14.28	12.35	12.28	9.24	11.58	11.41	10.46	12.88	10.09	2.13	2.46	3.17	24.97	28.13	25.30	34.77
Cr ₂ O ₃	57.31	61.95	57.20	56.14	55.31	57.06	57.91	59.65	59.94	61.12	60.40	58.82	60.95	56.23	61.07	61.66	42.75	39.82	43.29	33.87
Fe ₂ O ₃	1.34	0.21	2.46	2.44	2.48	2.23	2.52	1.06	1.55	1.49	1.69	1.85	2.62	5.12	4.60	3.18	2.3	2.07	1.13	1.88
FeO	12.46	16.16	11.31	14.64	14.31	12.26	11.43	21.22	12.75	12.45	13.98	11.19	11.87	14.34	23.98	24.61	14.50	11.87	12.53	9.49
MgO	14.15	10.99	14.84	12.78	12.92	13.71	14.44	7.84	13.71	14.12	12.74	14.89	14.16	9.00	5.01	4.60	13.66	15.94	15.00	17.94
NiO	0.14	0.08	0.16	0.11	0.13	0.11	0.16	0.07	0.09	0.16	0.07	0.20	0.16	0.49	0.05	0.03	0.15	0.13	0.17	0.24
Total	99.82	98.61	99.79	100.17	99.64	97.95	98.92	99.21	99.79	100.92	99.54	100.01	100.02	87.50	97.33	97.51	98.54	99.21	97.65	98.49
At. prop.																				
Ti	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.007	0.005	0.006	0.005	0.006
Al	0.53	0.36	0.51	0.52	0.54	0.47	0.47	0.37	0.44	0.43	0.40	0.48	0.38	0.09	0.10	0.13	0.90	1.02	0.91	1.18
Cr	1.44	1.64	1.43	1.42	1.40	1.47	1.47	1.60	1.52	1.53	1.55	1.47	1.55	1.74	1.75	1.77	1.04	0.93	1.04	0.77
Fe ³⁺	0.03	0.01	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	1.15	0.13	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05
Fe ²⁺	0.33	0.45	0.30	0.39	0.38	0.33	0.31	0.60	0.34	0.33	0.38	0.30	0.32	0.47	0.72	0.74	0.37	0.29	0.32	0.23
Mg	0.67	0.55	0.70	0.61	0.62	0.66	0.69	0.40	0.66	0.67	0.62	0.70	0.68	0.52	0.27	0.24	0.63	0.70	0.68	0.77
Cr#	0.73	0.82	0.74	0.73	0.72	0.76	0.76	0.81	0.78	0.78	0.79	0.75	0.80	0.94	0.94	0.92	0.53	0.48	0.53	0.40
Mg#	0.67	0.55	0.70	0.61	0.62	0.67	0.69	0.40	0.66	0.67	0.62	0.70	0.68	0.52	0.27	0.25	0.63	0.71	0.68	0.77
Fe ³⁺ #	0.02	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.07	0.07	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
Al#	0.26	0.18	0.25	0.25	0.27	0.24	0.23	0.19	0.22	0.21	0.20	0.24	0.19	0.04	0.05	0.06	0.45	0.51	0.45	0.59
Al ₂ O ₃ ^{mech}	12.72	10.37	12.52	12.62	12.77	12.01	11.98	10.49	11.67	11.60	11.14	12.23	10.96				15.60	16.24	15.65	16.97
(FeO/MgO) ^{mech}	0.63	0.96	0.58	0.84	0.82	0.67	0.61	1.81	0.66	0.63	0.78	0.55	0.64				0.81	0.58	0.64	0.43
TiO ₂ ^{mech}	0.37	0.30	0.30	0.31	0.32	0.32	0.28	0.24	0.27	0.29	0.30	0.28	0.27				0.52	0.67	0.61	0.79

Хромиты имеют типичный подиформный облик. Состав хромитов показан на рис. 5а и б. С учетом значений TiO₂ и Fe₂O₃ (мас.%) значениями Cr# и Mg# образцы можно разделить на высокохромистые хромиты (0,65 < Cr# < 0,89 и 0,39 < Mg# < 0,89) и высокоалюминиевые хромиты (0,61 < Mg# < 0,95 и 0,40 < Cr# < 0,53) (рис. 5с). Высокохромистые хромиты имеют содержание FeO_T в пределах 13,4–22,28 мас.% и Содержание TiO₂ от 0,14 до 0,26 % масс., в то время как хромиты с высоким содержанием алюминия содержат FeO_T содержание в диапазоне 11,37–15,8 мас.% и содержания TiO₂ от 0,2 до 0,3 мас.%. Содержание Fe₂O₃ в большинстве образцов составляет <2,62 мас.%, (табл. 1). Кроме того, существует обратная зависимость между MgO и Al₂O₃ с содержанием FeO_T в каймах кристаллов хромита и вдоль трещин, что интерпретируется как изменение.

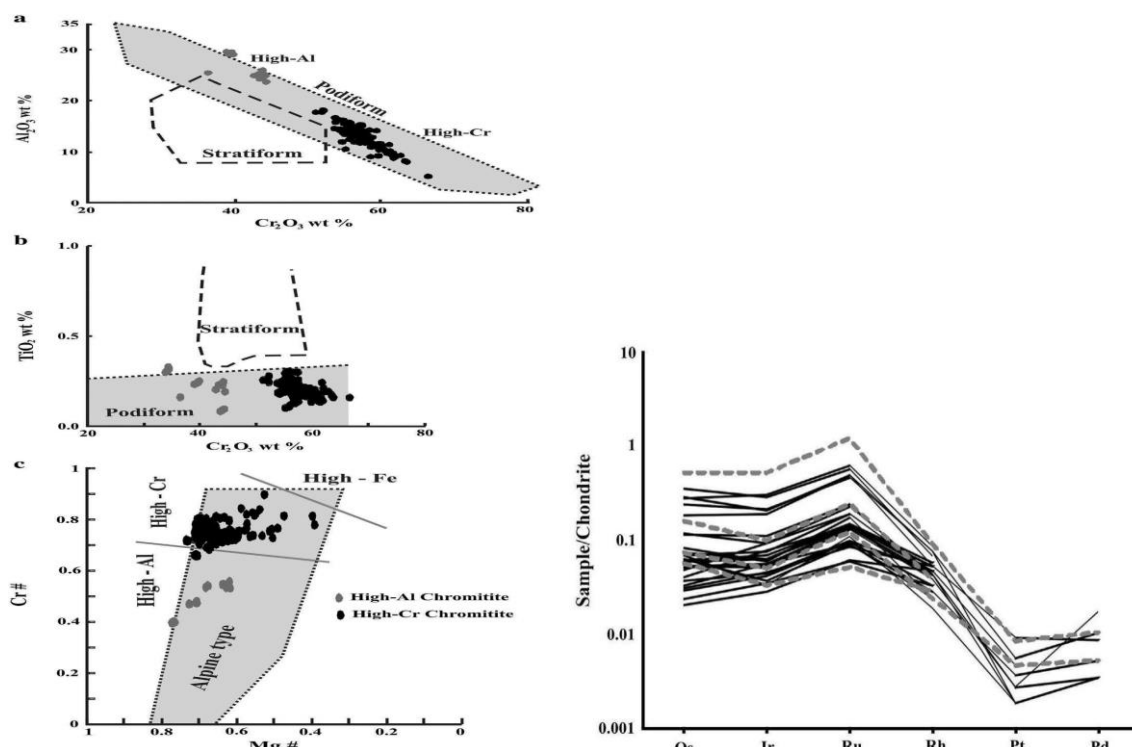


Рис. 5, 6. (5) Состав хромитов Элекдага: (а) Cr₂O₃ по сравнению с Al₂O₃ (мас.%) (б) Cr₂O₃ в сравнении с TiO₂ (мас.%), показывающий химический состав высокохромистых и высокоалюминиевые хромитов из Элекдагского офиолита. (с) Cr# в сравнении с Mg# в хромите. (6). Графики PGE, нормализованные по хондриту, для образцов хромита Элекдаг. (линии: высокохромистые хромиты; серые пунктирные линии: высокоалюминиевые хромиты).

6. Геохимия элементов группы платины (PGE).

Анализы платиноидов для хромитов Элекдага представлены в Таблица 2. Общее содержание PGE в хромититах колеблется в пределах 82 (в высокохромистом хромитите KPGE-40) и 1466 ppb (в высокоалюминиевом хромитите KPGE -32). Среднее содержание PGE в высокохромистых хромититах составляет 267 ppb, а среднее содержание Σ PGE в высокоалюминиевых хромитах составляет 195 ppb.

Таблица 2 Концентрации PGE (ppb) и расчетные значения для хромитов Элекдага

SAMPLE	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Σ PGE	IPGE/PPGE	Pd/Ir	Pt/Pt*
<i>High-Cr chromitites</i>										
KPGE-1	34	21	66	5	<2	3	129	12.10	0.14	0.17
KPGE-4	13	20	43	7	<2	<2	83	6.91	0.10	0.17
KPGE-5A	29	32	99	9	3	2	174	11.43	0.06	0.23
KPGE-7	22	44	101	11	<2	9	187	7.59	0.20	0.07
KPGE-8A	32	36	98	9	3	10	188	7.55	0.28	0.10
KPGE-10	100	108	349	11	10	5	583	21.42	0.05	0.44
KPGE-11	32	36	104	10	5	<2	187	10.12	0.06	0.36
KPGE-12	17	26	62	11	<2	<2	116	7.00	0.08	0.14
KPGE-14	148	173	448	18	<2	<2	787	34.95	0.01	0.11
KPGE-16	20	25	71	10	<2	<2	126	8.29	0.08	0.14
KPGE-18	64	53	162	9	2	2	292	21.46	0.04	0.15
KPGE-24	26	53	136	9	<2	<2	224	16.54	0.04	0.15
KPGE-26	153	117	355	16	6	6	653	22.32	0.05	0.20
KPGE-28	192	163	406	14	<2	4	779	38.05	0.02	0.09
KPGE-30	131	120	332	16	2	<2	601	29.15	0.02	0.11
KPGE-34	18	32	65	6	4	3	128	8.85	0.09	0.31
KPGE-36	33	36	105	11	<2	2	187	11.60	0.06	0.14
KPGE-37	28	31	99	8	3	<2	169	12.15	0.06	0.24
KPGE-38	29	29	93	8	<2	<2	159	12.58	0.07	0.16
KPGE-40	11	16	45	10	<2	<2	82	5.14	0.13	0.14
KPGE-42	40	36	106	8	<2	2	192	15.17	0.06	0.16
KPGE-44	37	19	77	4	2	<2	139	16.63	0.11	0.23
KPGE-45	16	24	70	7	<2	<2	117	10.00	0.08	0.17
KPGE-46	33	39	107	12	<2	<2	191	11.19	0.05	0.13
KPGE-48	37	43	135	9	<2	2	226	16.54	0.05	0.15
KPGE-50	61	63	176	8	<2	4	312	21.43	0.06	0.11
KPGE-52	44	34	127	5	<2	2	212	22.78	0.06	0.20
<i>High-Al chromitites</i>										
KPGE-2	30	19	37	6	<2	3	95	7.82	0.16	0.15
KPGE-20	40	28	87	5	5	3	168	11.92	0.11	0.42
KPGE-22	85	56	171	8	<2	4	324	22.29	0.07	0.11
KPGE-32	279	290	863	19	9	6	1466	42.12	0.02	0.27

На нормализованной по хондриту диаграмме PGE (рис. 6) все образцы обогащен Ru, Ir и Os (Ir-группа PGE) по сравнению с Rh, Pt и Pd (Pd-группа PGE). Существует сильная положительная корреляция между Ir-group элементов во всех пробах: Os–Ir ($R^2=0,96$), Ru–Ir ($R^2=0,99$) и Os–Ru ($R^2=0,97$). Несмотря на то, что существует сильная положительная корреляция между Pt и Pd ($R^2=0,92$) из элементов Pd-группы, нет очевидного отношения между другими PGE. Согласно этим данным, Элекдагские хромиты четко характеризуются высоким (IPGE)/ (PPGE) отношения (рис. 6).

7. Обсуждение

7.1. Исходный состав расплава для залегания хромита в офиолите Элекдаг.

Первичные составы хромшпинелей дают важную информацию в ограничении петрогенезиса магматических процессов в пределах различных геодинамических сред. Общепринято что исходные расплавы для хромитов являются результатом реакций расплав-порода или взаимодействия расплав-расплав, ранее обедненные мантийными источниками в надсубдукционных условиях. Однако существует влияние различных расплавов в сходных

тектонических условиях на генезис хромитов с различными геохимическими характеристиками (например, высокое содержание хрома и низкое содержание титана, высокое содержание алюминия и с высоким содержанием титана, высоким содержанием хрома и высоким содержанием титана).

Частичное плавление в источнике с высоким содержанием Cr наводит на мысль о магме с высокомагнезиальным толеитом или бонинитовые композиции. Бонинитовые расплавы, которые обычно связаны с кристаллизацией высокохромистого хромита, являются вторыми стадийными расплавами, полученными из огнеупорной мантии, которая была метасоматизирована летучими веществами, возникшими из погружающейся плиты в надсубдукционной обстановке.

Геохимический состав хромитов связан с составами исходного расплава, а отношения Al_2O_3 и FeO/MgO исходный расплав, который можно рассчитать по приведенной ниже формуле:

$$\begin{aligned} \{(Al_2O_3)_{spinel} = 0,035(Al_2O_3)_{melt}^{2,42} \text{ and } \ln(FeO/MgO)_{spinel} \\ = 0,47 - 1,07 Y_{spinel}^{Al} + 0,64 Y_{spinel}^{Fe^{3+}} \\ + \ln(FeO/MgO)_{liquid}\}; FeO \text{ and } MgO \text{ in wt\%}; Y_{spinel}^{Al} \\ = Al / (Cr + Al + Fe^{3+}) \text{ and } Y_{spinel}^{Fe^{3+}} \\ = Fe^{3+} / (Cr + Al + Fe^{3+}) \end{aligned}$$

Содержание TiO_2 в исходном расплаве можно оценить с помощью регрессии линии (Формула 2) (рис. 7а, б): TiO_{2melt} versus $TiO_{2spinel}$ regression lines:

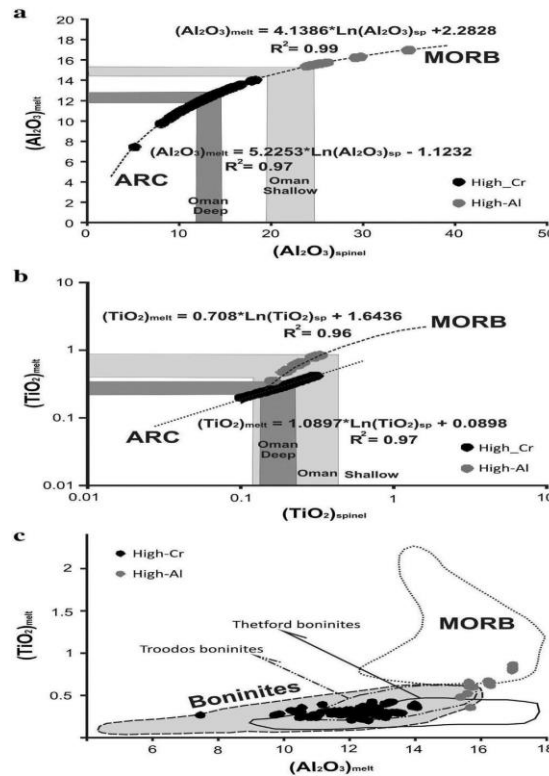


Рис. 7. Расчетные значения Al_2O_3 (а) и TiO_2 (б) для исходных расплавов, образующих хромит в Элекдагском офиолите. Линии регрессии для MORB и дуговой магмы.

С использованием этих формул, рассчитанные отношения Al_2O_3 , FeO/MgO и TiO_2 расплавов, формирующих зерна хромита в Элекдагском офиолите, показаны в таблице 3.

Таблица 3 Исходный расплавный состав хромитов офиолита Элекдаг.

Parameters	Elekdağ chromitites		Wilson (1989)	
	High-Cr chromitites	High-Al chromitites	High-Cr chromitites	High-Al chromitites
Al_2O_3 wt.%	9.4–13.2	14.7–17.3	10.6–14.4	16
TiO_2 wt.%	0.2–0.4	0.3–0.8	–	–
FeO/MgO	0.4–1.9	0.3–0.8	0.7–1.4	1.2–1.6)
Composition of the parental melt	Boninitic	MORB-like	Boninitic	MORB-like

Бонинитовый состав исходных расплавов для хромитов с высоким содержанием хрома в офиолитах Элекдаг имеет сходство хромитами с высоким содержанием алюминия в MORB. Эти оценки для исходных расплавов, показанные в таблице 3, сравниваются с офиолитами Thetford Mines в Квебеке, Канада, и Troodos boninites Кипра на рис. 7с. Высокохромистые хромиты из офиолитов Элекдаг в полях примитивной мантии для Thetford Mines, офиолиты и бониниты Троодоса. Напротив, высоко- Al-хромиты образуют положительный тренд от бонинитового поля к полю MORB.

Значения $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sp}}$, MgO_{sp} , $\text{Cr}\# \text{Al}_2\text{O}_{3\text{melt}}$ и $\text{FeO}/\text{MgO}_{\text{melt}}$ из Элекдагских офиолитовых хромитов сравниваются с хромитами из хорошо известных офиолитов, таких как Оман в табл. 4.

Таблица 4 Сравнение составов исходных расплавов хромитов Элекдаг в разных местах.

Rollinson (2008) Oman ophiolite	High-Cr chromitites	High-Al chromitites
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sp}}$	11.7–14.4	19.1–24.5
MgO_{sp}	12.8–14.3	13.3–16.7
$\text{Cr}\#$	0.71–0.77	0.53–0.59
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{melt}}$	11.8–12.9	14.5–15.4
Uysal et al. (2009a) Muğla ophiolite		
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{melt}}$	8.8–10.5	15.2–15.9
$\text{FeO}/\text{MgO}_{\text{melt}}$	0.3–1.1	0.7–1.1
$\text{Cr}\#$	0.64–0.85	0.49–0.54
Jimenez et al. (2011) S. T. ophiolite		
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sp}}$	13.2–20.08	21.2–30.1
MgO_{sp}	10.0–14.2	13.9–16.8
$\text{Cr}\#$	0.63–0.72	0.46–0.60
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{melt}}$	12.9–14.1	14.8–15.9
$\text{FeO}/\text{MgO}_{\text{melt}}$	0.9–1.5	0.9–1.1
This study		
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sp}}$	5.1–18.2	23.7–34.9
MgO_{sp}	7.6–15.6	13.3–21.09
$\text{Cr}\#$	0.65–0.89	0.39–0.55
$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{melt}}$	9.4–13.2	14.7–17.3
$\text{FeO}/\text{MgO}_{\text{melt}}$	0.4–1.9	0.3–0.8

Эти значения в высокохромистых и высокоалюминиевых хромитах напоминают другие офиолиты, упомянутые выше. Они объясняют происхождение хромитов, из расплава – реакция породы и/или взаимодействие расплав-расплав.

Увеличение содержания TiO_2 в высокохромистых хромитах из Элекдагского офиолита указывает на взаимодействие с исходным расплавом. Однако хромит с высоким содержанием алюминия содержит переменное содержание TiO_2 , которое может быть

связано с частичным обогащением родительской магмы. Об этом свидетельствует отчетливая положительная динамика хромитов с высоким содержанием алюминия на графике зависимости расплава TiO_2 от расплава Al_2O_3 на рис. 7с. Такие особенности могут быть результатом взаимодействия расплав-расплав или из-за реакций между дифференцирующимися расплавами и родственными вмещающими породами в неглубокой мантийной среде. Различное геохимическое родство высокохромистых и высокоалюминиевых хромитов Элекдагского офиолита, расположенных в пределах той же перidotитовой последовательности, вероятно, указывает на то, что высокохромистые хромититы происходят из глубинной мантии, что аналогично хромитам, образовавшимся в глубокой мантии Оманского офиолита, которые имеют более высокое содержание $Cr\#$ и более низкое содержание TiO_2 и Al_2O_3 по сравнению с высокоглиноземистыми хромитами, образованными ближе к границе МОНО (рис. 7).

7.2. Тектоническая обстановка хромитов в Элекдагском офиолите.

По химическому составу хромитов можно различить происхождение исходной магмы и различные тектонические условия. Хромшпинелиды с высоким содержанием $Cr\#$ ($>0,6$) и низким содержанием TiO_2 по массе ($<0,3$), вероятно, образуются в условиях тектонических дуг, тогда как хромшпинелиды, образованные в условиях MORB, обычно имеют $Cr\#, <0,60$. На графике TiO_2 и Al_2O_3 на рис. 10а высокохромистые хромиты располагаются в дуговом тектоническом поле, где как шпинели с высоким содержанием алюминия приближаются к типу MORB. Когда высокий $Cr\#$, низкие содержания TiO_2 и Al_2O_3 в высокохромистых хромитах рассматриваемые вместе с составами исходных расплавов, вероятно, образовались в мантии в преддуговой тектонической обстановке, связанной с надсубдукционной зоной (рис. 8а).

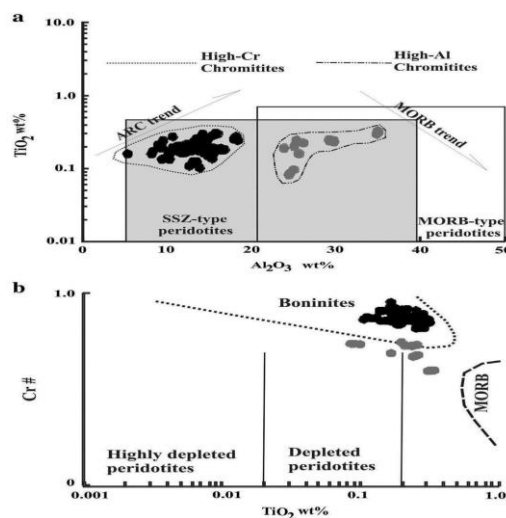


Рис. 8. Диаграмма тектонической дискриминации хромитов из Элекдагского офиолита: (а) TiO_2 в сравнении с Al_2O_3 и (б) $Cr\#$ по сравнению с TiO_2 , показывая, что хромиты с высоким содержанием хрома имеют бонинитовое сродство в дуговой зоне и высокоалюминиевые хромиты, образовавшиеся в источнике обедненной мантии, простирающемся в сторону тектонической обстановки MORB.

Хромиты с высоким содержанием алюминия должны содержать высокий TiO_2 , вероятно, после взаимодействия IAT-MORB-подобного толеитового ряда. Но высокоалюминиевые хромиты Элекдага показывают низкое содержание TiO_2 , подобное высокохромистым хромитам (рис. 8а, б).

Состав исходной магмы высокохромистых хромитов определяет реакцию между бонинитовыми расплавами и деплетированными перидотитами (табл. 4). Такой тип взаимодействия расплава с горной породой указывает на то, что Элекдаг хромшпинелиды, скорее всего, образовались в преддуговых тектоно-магматических средах.

Таблица 4 Сравнение составов исходных расплавов хромитов Элекдаг в разных местах.

Rollinson (2008) Oman ophiolite	High-Cr chromitites	High-Al chromitites
Al_2O_{3sp}	11.7–14.4	19.1–24.5
MgO_{sp}	12.8–14.3	13.3–16.7
Cr#	0.71–0.77	0.53–0.59
Al_2O_{3melt}	11.8–12.9	14.5–15.4
Uysal et al. (2009a) Muğla ophiolite		
Al_2O_{3melt}	8.8–10.5	15.2–15.9
FeO/MgO_{melt}	0.3–1.1	0.7–1.1
Cr#	0.64–0.85	0.49–0.54
Jimenez et al. (2011) S. T. ophiolite		
Al_2O_{3sp}	13.2–20.08	21.2–30.1
MgO_{sp}	10.0–14.2	13.9–16.8
Cr#	0.63–0.72	0.46–0.60
Al_2O_{3melt}	12.9–14.1	14.8–15.9
FeO/MgO_{melt}	0.9–1.5	0.9–1.1
This study		
Al_2O_{3sp}	5.1–18.2	23.7–34.9
MgO_{sp}	7.6–15.6	13.3–21.09
Cr#	0.65–0.89	0.39–0.55
Al_2O_{3melt}	9.4–13.2	14.7–17.3
FeO/MgO_{melt}	0.4–1.9	0.3–0.8

Причины, по которым разные типы хромита встречаются вместе, связаны с:

- 1) различные источники офиолитовых сред в разное время в течение эволюции океанической литосферы,
- 2) фракционирование богатых хромом расплавов в дуговой области,
- 3) мелкие и глубокие процессы ниже переходной зоны МОНО и
- 4) временное и/или пространственное разнообразие различных интрузий расплава происходящие из различных мантийных источников при раскрытии задугового бассейна.

Элекдагские хромиты наиболее вероятно, образовались под влиянием магматических процессов в глубинах мантии (высокий хром: реакция расплав-порода) и на небольшой глубине (с высоким содержанием алюминия: реакция расплав-порода или расплав-расплав) ниже переходной зоны МОНО в преддуговых тектоно-магматических зонах.

7.3. Присутствие платиноидов и потенциал хромитов Элекдага.

Хромиты из Элекдагского офиолита имеют сходные нормализованные хондриты. Образцы PGE (рис. 6) хромитов мантийного происхождения образовались в надсубдукционных зонах (рис. 9а).

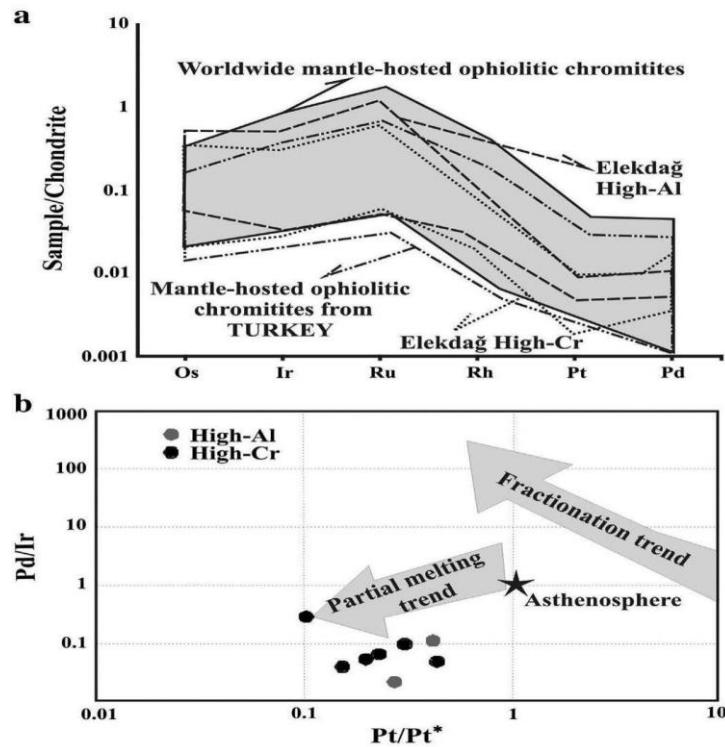


Рис. 9. Хромиты: (а) Нормализованные по хондриту картины PGE для Элекдагского офиолита. Область сплошной тени представлена мантийными офиолитовыми хромитами. Область, окаймленная пунктиром, представляет мантийные офиолитовые хромититы из Турции; (б) График зависимости Pt/Pt^* от Pd/Ir высокохромистого и высокое содержание хрома алюминия, предполагающее астеносферное происхождение во время частичного плавления.

Поскольку Pd и Ir имеют близкие концентрации в астеносфере, ожидается, что Pd/Ir отношения будут около 1. Низкие отношения Pd/Ir (0,02–0,2) для хромитов из офиолита Элекдаг говорят о их происхождении из деплетированной мантии, где элементы Ir-группы кристаллизуются и остаются вне расплава, в то время как другие PGE остаются в остаточном состоянии. расплава.

Кроме того, соотношение Pd/Ir и $Pt/Pt + [Pt_N/(Rh_N + Pd_N)]^{1/2}$ на рис. 9b указывает что этот процесс включает частичное плавление, а не фракционирование.

В области пригодности для серы, при температурах формирования хромитов, PGM кристаллизуются в зависимости по концентрациям Os, Ir и Ru. Формирование различных PGM образованных элементами Ir-группы, можно объяснить «кластеризацией металлов», в зависимости от летучести серы и температуры исходного расплава, формирующего мантийные хромиты в надсубдукционных тектонических условиях. Экспериментальные исследования выявили важность температуры и фугитивности серы (вдобавок к частичному плавлению) для осаждения сульфидов или сплавов Os–Ir–Ru. Разница в насыщенности серой в толеитовых и бонинитовых расплавах определяет количества PGE в хромитах. Бониниты образуются при плавлении чрезмерно обедненного мантийного источника, ненасыщенного серой. Эти расплавы образуются при частичном плавлении при высоком содержании (>20%) так как существует почти положительная связь между содержаниями

платиноидов и хрома. Наоборот, расплавы, подобные MORB, обычно насыщены серой и образуются в процессе частичное плавление примитивной мантии, где PGE и сульфиды остаются в остаточной мантии.

Как правило, высокохромистые подиформные хромиты имеют высокий IPGE/PPGE и низкие отношения Pd + Pt, которые были кристаллизованы из бонинитового расплава в условиях SSZ. Однако, высокоалюминиевые хромиты имеют слегка отрицательный хондритовый рисунок, обедненный PGE по сравнению с богатыми хромом хромитами. Это характерно для хромитов с высоким содержанием алюминия, которые имеют более низкое содержание Σ PGE по сравнению с высокохромистыми хромитами. В большинстве мантийных офиолитовых хромитов содержание Σ PGE меньше 1 ppm. Кроме того, среднее содержание Σ PGE в хромитах Турции составляет примерно 300 ppb.

Среднее содержание Σ PGE в образцах высокоалюминиевых хромитов в Элекдагском офиолите составляет 1466 ppb, что является неожиданным результатом по причинам, которые были объяснены ранее. Обогащение PGE может контролироваться присутствием магматических сульфидов, связанных с хромитом или PGE во время фракционирования. Однако шаблоны PGE для хромитов в Элекдагском офиолите предполагают, что частичное плавление скорее чем фракционирование происходило без гомогенного обогащения PGE (рис. 9b). Хромититы в Омани обогатены PGE и формировались в глубинных частях мантии. Расчетные составы исходных расплавов высокоалюминиевых хромитов Элекдагского офиолита согласуются с этим, хотя они были кристаллизованы на малых глубинах мантии ближе к границе Мохо.

Обогащение PGE наблюдалось в некоторых образцах высокоалюминиевых хромитов в Элекдагском офиолите, которое связано с постмагматическими процессами, включающими длительный период деформаций аналогично хромитам Верии в Греции. В целом, нет существенной разницы в среднем содержании PGE между высокохромистыми и высокоалюминиевыми хромитами в Элекдагском офиолите (табл. 2). Содержание платиноидов в обоих типах хромитов Элекдага имеет сходные хондритовые узоры (рис. 6). Кроме того, увеличение содержания Al и Ti в исходных расплавах, образующих высокоглиноземистые хромиты, напоминают исходные расплавы для высокоалюминиевых хромитов в Омани и Санта-Елена в Коста Рики. По этим причинам хромиты в офиолитах Элекдаг, вероятно, связаны с бимодальным магматизмом, как показано на рис. 8. Он включал бонинитовую магму, являющуюся источником высокохромистых и высокоглиноземистых хромитов, относящихся к остаточному расплаву, обогащенному Al и Ti.

8. Выводы

Рудная петрография, PGE и геохимия минералов предполагают, что высокохромистые и высокоалюминиевые хромиты формировались в мантии и оба типа существуют в одной и той же перидотитовой толще (рис. 8). Оба типа хромитов имеют близкие концентрации платиноидов, аналогично офиолитовым хромитам, расположенным в других районах Турции и других регионах мира.

Расчитанные составы исходных расплавов, ассоциированных с хромитами имеют бонинитовый состав для высокохромистых хромитов, и для бонинитовых до MORB-подобных композиций высокоалюминиевых хромитов. Несмотря на разницу в составах по TiO_2 для обоих типов хромитов, можно предположить, что они образовались в сходных тектоно-магматических условиях. Минеральная и валовая геохимия PGE для хромитов в Элекдагском офиолите предполагает, что бонинитовые расплавы образовали высокохромистые хромиты в мантии во время реакции расплав-порода в преддуговой тектонической обстановке. Дифференцированные расплавы с высоким содержанием алюминия сформировали хромиты в результате процессов на малых глубинах в верхней мантии во время реакции расплав-порода и/или взаимодействия расплав-расплав.

Данные PGE для хромитов Элекдаг указывают на то, что высокохромистые хромиты образовались из богатых хромом и бедных алюминием и титаном бонинитовых расплавов, скорее всего, в преддуговой обстановке в более глубокой части мантии. На смену этому пришла минерализация высокоглиноземистых хромитов из дифференцированного бонинитового расплава на небольших глубинах, недалеко от поверхности Мохо.

5. ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GOOGLE EARTH (на примере анализа ландшафта) [5].

1. Введение

Применение Google Earth Engine (GEE) в исследованиях, основанных на дистанционном зондировании, растет из-за его высокой вычислительной мощности и способности обрабатывать крупномасштабные наборы данных.

Веб-инструмент разработан на основе GEE для запуска пространственного многокритериального анализа (SMA) (рис. 1-3). SMA — это метод анализа, который использует географические и др. данные и оценочные суждения для систематического аналитического подхода, который можно использовать для принятия решений. Эта модель может применяться в широком спектре проектов принятия решений таких как: определение уровней риска, неопределенность, расстановка приоритетов и др. (она широко используется для принятия сбалансированных решений на основе многих параметров).

Модели принятия решений разрабатываются на основе различных потенциальных факторов (таблица 1). Первым шагом к созданию этих моделей является определение факторов или критериев, которые в целом потенциально влияют на исследовательский проект (рис. 1).

Выбор факторов зависит от контекста проблем, которые необходимо выявить, и целей, которые необходимо достигнуть. Второй шаг - сбор дистанционных, географических, геологических и др. данных, связанных с этими факторами, и оценка их приоритетности.

1.1. Концептуальная основа. Критерии/атрибуты



Рисунок 1: Этапы построения модели пространственного многокритериального анализа (SMA)

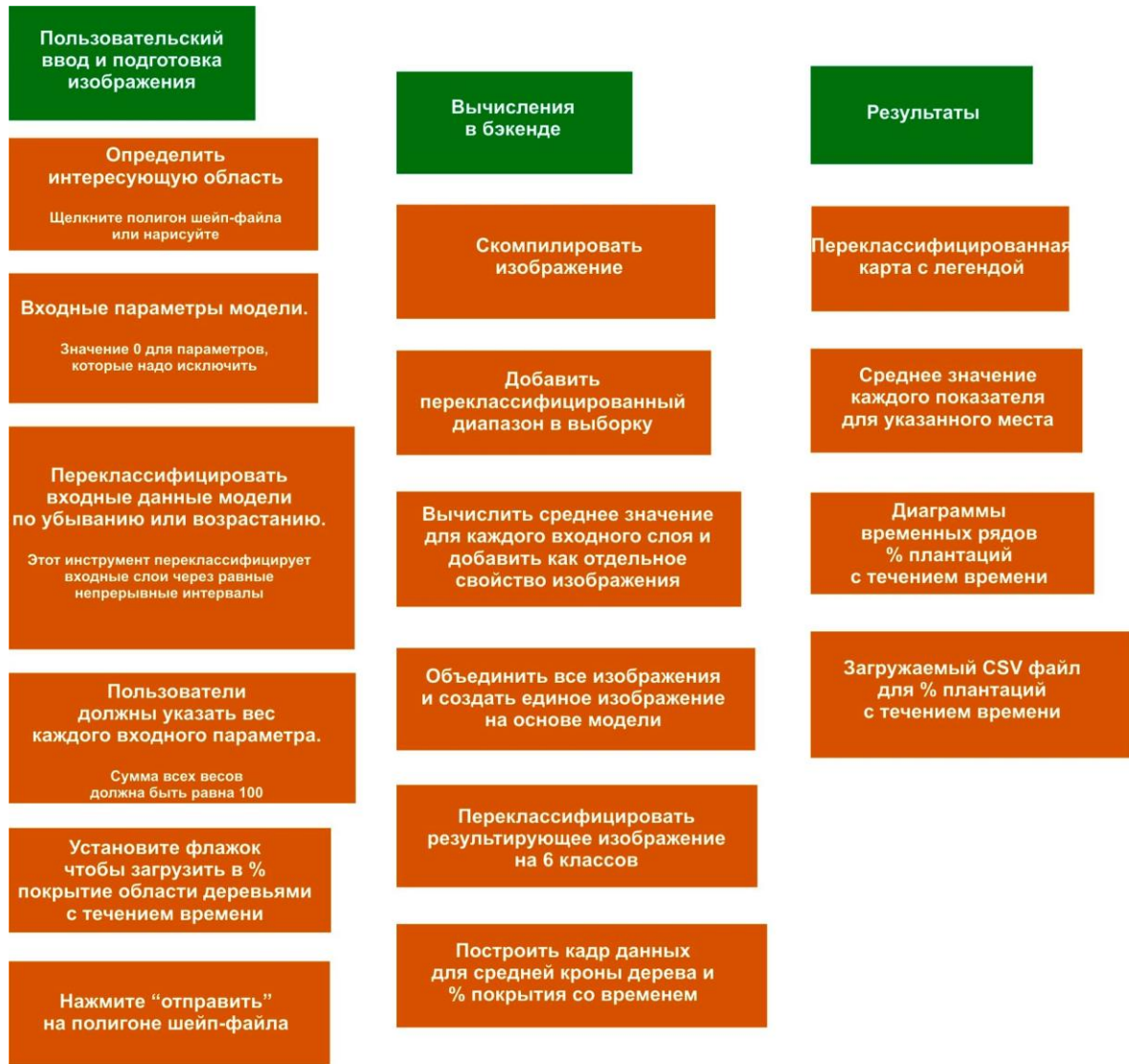


Рисунок 2: Блок-схема, описывающая общий дизайн приложения

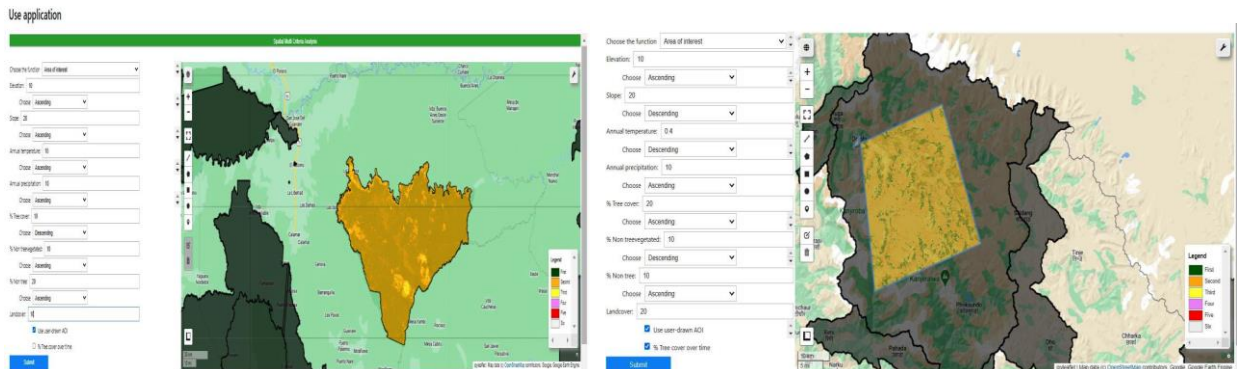


Рисунок 3: Графический пользовательский интерфейс приложения

Таблица 1: **Параметры, выбранные для построения пространственного многокритериального ландшафтного анализа.**

№	Параметры	Объяснение, источник
1	Высота	Цифровая высота над уровнем моря Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) данные, которые обеспечивают возвышение на 1 угловую секунду (приблизительно 30 м) (Краткое руководство по SRTM.)
2	Биоклиматический переменные	Наборы данных WorldClim V1 Bioclim, полученные из месячная температура и количество осадков (https://developers.google.com/earthengine/наборы_данных/каталог/WORLDCLIM_V1_BIO).
3	Покрытие землепользования	Данные о глобальном земном покрове за 2020 г. с разрешением 10 м на основе Данные Sentinel-1 и Sentinel-2. Имеет 11 классов растительного покрова. (https://developers.google.com/earthengine/наборы_данных/каталог/ESA_WorldCover_v100).
4	Растительность набор данных	Процент древесного покрова, процент недревесного покрова и процент без растительности, получено из Terra MODIS Vegetation Continuous Fields (БКФ) (https://developers.google.com/earthengine/datasets/catalog/MODIS_006_MOD44B).
5	Шейп-файл	Глобальные охраняемые территории

2. Пример тематического ландшафтного исследования 1 с использованием веб-инструмента

2.1. Выбор места для проекта посадки деревьев.

Предположим, мы ищем подходящее место в Далласе, штат Техас, США, для посадки деревьев - наш проект. Мы выбираем параметр. Используем АОИ в веб-инструменте, чтобы нарисовать границы изучаемой территории на карте. Ищем локацию Даллас через иконку поиска на карте и нарисуем прямоугольник, охватывающий нашу изучаемую территорию. Инструмент записывает изучаемую область (Бу, 2020)

2.1.1. Разработка модели SMA

Учитываем годовое количество осадков, годовую температуру, % древесного покрова, % недревесной растительности, % без деревьев как подходящие ковариаты для определения приоритетности участков для проекта (таблица 2 и 3). Игнорируем высоту и уклон, потому что Даллас имеет равнинный ландшафт и относительно постоянный подъем. Затем присваиваем веса каждой выбранной ковариации и решаем, влияют ли нисходящие или восходящие значения диапазона этих ковариат на наш проект (табл. 3).

Таблица 2. **Параметры, выбранные для тематического ландшафтного исследования 1.**

№	Параметры	Объяснение
1	Годовая температура	Температура увеличивается, когда % покрытия древесным пологом в место низкое. Прогнозируем, что с увеличением температура, участок нуждается в большем количестве растений/деревьев. Выбираем вариант убывания (от самого высокого к самому низкому)
2	Годовое количество осадков	Осадков больше в районах с растительностью., поэтому области с более низким уровнем осадков требуют больше деревьев. Выбираем увеличивающийся вариант диапазона осадков .
3	% Покрытие деревьев	Целью было посадить деревья в районах с меньшим лесным покровом. Поэтому выбираем вариант увеличения % древесного покрова, т. е. области с меньшим % древесного покрова, как наиболее приоритетную область.
4	% без древесной растительности	Даем высокий приоритет областям с более высокими значениями % не вегетирующих деревьев и выбираем убывающую опция % non tree для реклассификации % non tree значения диапазона растительности.
5	% не дерево	Даем высокий приоритет областям с более высокими значениями из % недеревьев и выбираем параметр уменьшения, чтобы переклассифицировать значения диапазона % недеревьев.

Таблица 3. Баллы, присвоенные параметрам, выбранным для тематического ландшафтного исследования 1.

№	Параметры	Баллы
1	% Покрытие деревьев	30
2	% не дерево	20
3	Годовая температура	20
4	Годовое количество осадков	20
5	% без древесной растительности	10
		Всего баллов=100

Присваиваем значение 0 другим ковариатам, представленным в веб-инструменте, чтобы игнорировать их в модели. Затем запускаем модель с помощью кнопки отправки.

2.1.2. Полученные результаты.

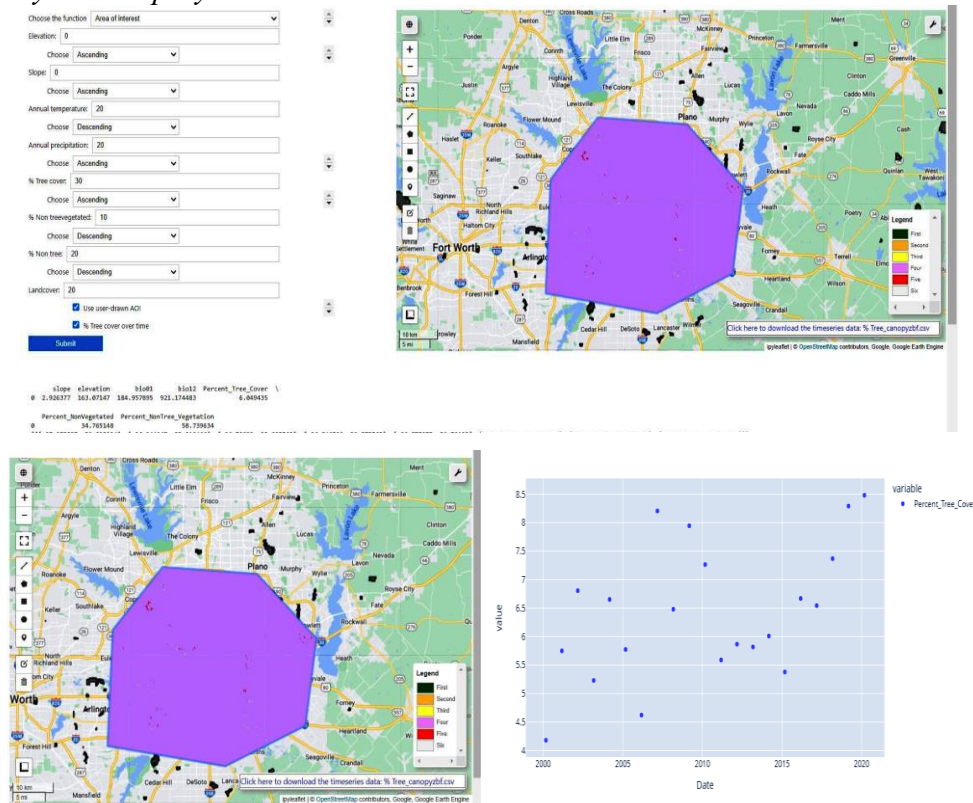


Рисунок 4: Результаты, полученные после запуска пространственной многокритериальной модели с использованием веб-интерфейса - инструмент для тематического ландшафтного исследования

Цветовой код в легенде помогает ранжировать места внутри области исследования, которые нуждаются в плантации для достижения нашей цели (на рис. 4 закрыт). Поскольку зеленого цвета нет, а есть только желтый, фиолетовый и красный на карте области исследования, модель не имеет области с наивысшим приоритетом на основе выбранных нами параметров/ковариат и оценок. Однако места с желтым цветом — это места с самым высоким рейтингом для проекта по плантации деревьев, фиолетовый — второй и красные области являются наименее приоритетными областями на основе нашей модели. Инструмент также предоставляет процентное покрытие деревьями исследуемой территории с 2000 по 2020 год, и можно видеть увеличение % древесного покрова в область исследования.

2.2. Ландшафтный анализ района 2.

Выбор района для ландшафтного анализа с заданными целями - например в Dhorpatan Hunting, Непал. Это защищенная область, поэтому веб-инструмент имеет шейп-файл (рис. 5). Активируем шейп-файл, чтобы зафиксировать район исследования.

2.2.1. Разработка модели SMA.

Выбранные целевые виды растений предпочитают возвышенности, неровную землю, большое количество осадков, низкую температуру, залесенность. Используем эти параметры/ковариаты в модели и предоставляем баллы, основанные на влиянии каждого из этих параметров/ковариат (таблица 4 и 5).

Таблица 4: Параметры, выбранные для тематического исследования 2

№	Параметры/ковариаты	Объяснение
1	Высота	Целевые виды предпочитают самые высокие высоты. Поэтому выбираем убывающую опцию (от самой высокой до самой низкой) высоты, чтобы изменить классификацию диапазона высот и предоставить высший ранг наибольшей возвышенности
2	Склон	Целевой вид предпочитает неровную землю. Следовательно, выбираем вариант уменьшения (самый высокий наклон к самому низкому), чтобы переклассифицировать значения диапазона наклона в нашей модели
3	Годовая температура	Целевые виды предпочитают более низкую температуру. Следовательно, выбираем вариант увеличения, чтобы реклассифицировать значения температурного диапазона, чтобы отдать приоритет областям с более низкой.
4	Годовое количество осадков	Целевые виды предпочитают большее количество осадков. Поэтому выбираем убывающий вариант, чтобы отдавать приоритет районам с большим количеством осадков в модели.
5	% Древесный покров	Целевые виды предпочитают густой лес. Следовательно, выбираем убывающий (от самого высокого % древесного покрова к самому низкому) и отдаем приоритет области с самым высоким % древесного покрова
6	% Недревесные	Целевые виды предпочитают густой лес. Поэтому выбираем возрастающую опцию с этой ковариантой, чтобы переклассифицировать и приоритизировать области с низким % недревесья.
7	Целевые виды	Предпочитают густые леса, поэтому мы включили ландшафт в нашей модели

Не включаем в нашу модель % нерастущих деревьев, так как они не влияют на нашу целевую модель распространения видов.

Таблица 5: Баллы, присвоенные параметрам, выбранным для тематического исследования 2

№	Параметры/ковариаты	Баллы
1	Высота	25
2	% Древесный покров	20
3	Склон	15
4	Ландшафт	15
5	Годовая температура	10
6	Годовое количество осадков	10
7	% не дерево	5
		Всего баллов = 100

2.2.2. Полученные результаты

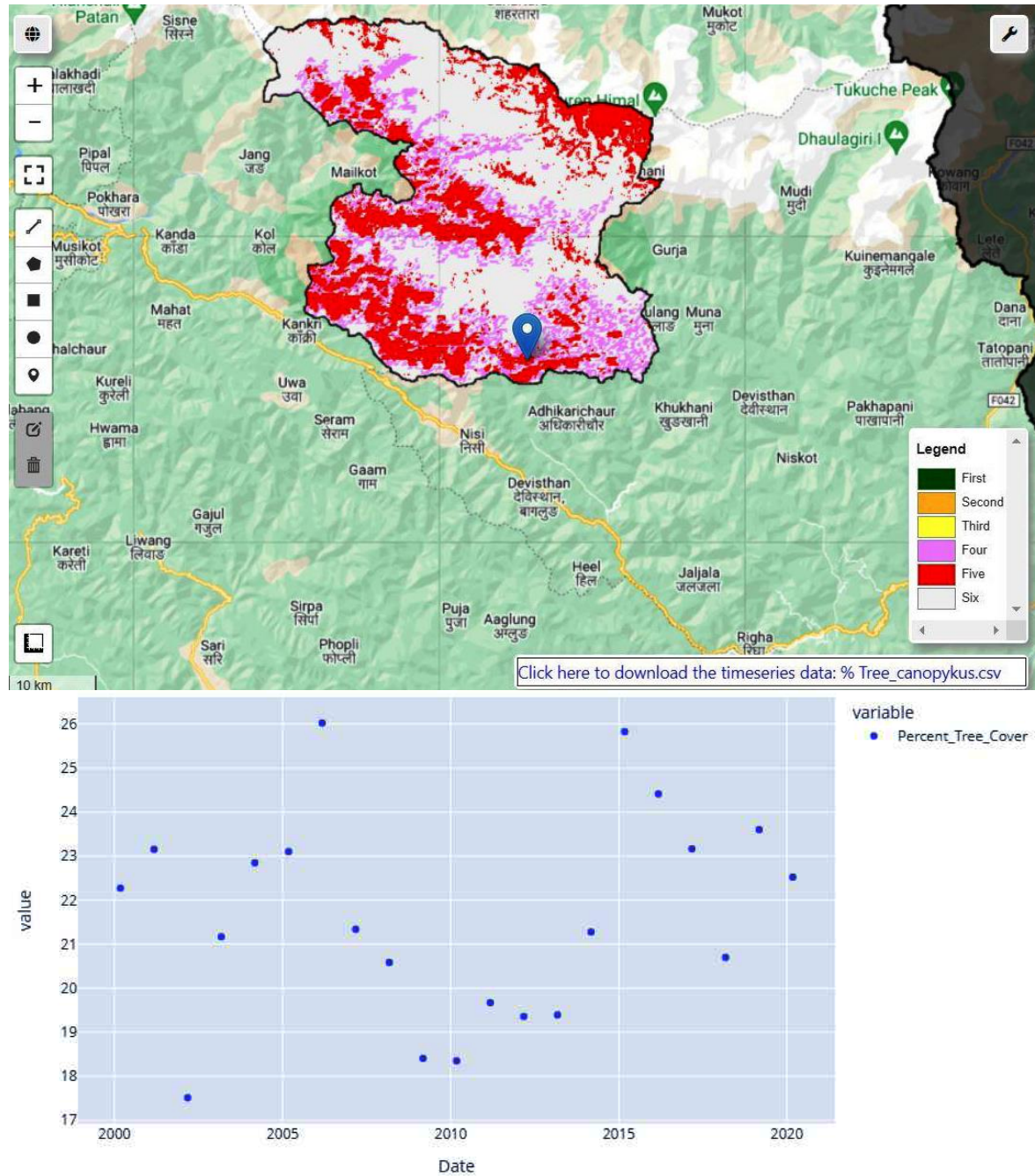


Рисунок 5: Результаты, полученные после запуска пространственной многокритериальной модели с использованием веб-интерфейса (тематическое исследование 2)

Цветовой код в легенде помогает ранжировать места внутри изучаемой области, что является благоприятным для распространения вида или вероятности распространения вида на основе выбранных параметров/ковариатов (рис. 5). Поскольку зеленого цвета нет, а есть только фиолетовые, красные и белые пятна на изучаемой области, изучаемая область не имеет отличного/верхнего уровня среды обитания целевых видов. Однако места с пурпурными пятнами имеют самую высокую вероятность распространения видов, красные стоят на втором месте, а белые — наименьшую на основе модели. Инструмент также предоставляет процент древесного покрова исследуемой области с 2000 по 2020 год, и можно увидеть увеличение % древесного покрова.

3. Заключение

Этот веб-инструмент может быть полезен исследователям любого профиля для получения предварительной информации по конкретному району на основе параметров/ковариатов. Он позволяет избежать сложностей сбора данных, подготовки и набора навыков работы с ГИС, что делает его доступными для предварительного анализа с любыми целями.

ИСТОЧНИКИ:

1. *X.M. Yang and H.P. Gilbert. Manitoba Geological Survey (MGS) 2014.*
2. *José María González-Jiménez, Sisir K. Mondal, Biswajit Ghosh, William L. Griffin, Suzanne Y. O'Reilly. Minerals 2020, 10*
3. *Maria Economou-Eliopoulos, Robert Frei, Ioannis Mitsis. Minerals 2020, 10.*
4. *Cahit Dönmez, Serdar Keskina, Kurtuluş Günay, Aydın Olcay Çolakoğlu, İbrahim Uysal, Aytekin Türkel, Nail Yıldırım. Ore Geology Reviews 2014.*
5. *Ritika Prasai. Academia Letters, June 2022.*