### **\_\_\_\_\_** ГЕОХИМИЯ **\_\_\_\_**

УДК 550.42(470.5)

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ МЕДИ Pt—Fe-МИНЕРАЛОВ НИЖНЕТАГИЛЬСКОГО МАССИВА, СРЕДНИЙ УРАЛ: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

© 2023 г. К. Н. Малич<sup>1,\*</sup>, Н. Г. Солошенко<sup>1</sup>, академик РАН С. Л. Вотяков<sup>1,\*\*</sup>, И. Ю. Баданина<sup>1</sup>, Т. Г. Окунева<sup>1</sup>, А. Р. Сидорук<sup>1</sup>

Поступило 30.11.2022 г. После доработки 23.12.2022 г. Принято к публикации 28.12.2022 г.

С целью идентификации источника меди впервые в мировой практике охарактеризованы особенности Си-изотопного состава Рt-Fe-минералов Нижнетагильского массива на Среднем Урале мирового эталона зональных комплексов уральского типа. Для выявления химического и изотопного состава Рt-Fe-минералов использованы методы, включающие рентгеноспектральный микроанализ, химическую пробоподготовку с селективным выделением меди из раствора исследуемого образца и последующим высокоточным определением значения  $\delta^{65}$ Cu с помощью мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Подавляющее большинство минералов платиновой группы (МПГ) из коренных месторождений Нижнетагильского массива, представленных хромититами Александровского и Крутого логов, образованы Рt-Fe-минералами, среди которых доминирует высокотемпературная железистая платина (Pt<sub>2</sub>Fe) с включениями Os—Ir-сплавов и лаурита (RuS<sub>2</sub>). Концентрации меди в изученных образцах железистой платины изменяются в пределах 0.4-1.4 мас. % Cu. Значения  $\delta^{65}$ Cu для данных Cu-содержащих МПГ варьируют в диапазоне от -0.37до 0.26%. Наложенный низкотемпературный парагенезис МПГ представлен твердыми растворами ряда тетраферроплатина (PtFe) — туламинит (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ ). Концентрации меди в данных МПГ варьируют в пределах 6.8-11.3 мас. %; значения  $\delta^{65}$ Cu характеризуются облегченными изотопными составами меди в диапазоне от -1.15 до -0.72%. Облегчение изотопного состава меди во вторичных Си-содержащих МПГ по сравнению с таковым в железистой платине ( $\delta^{65}$ Cu =  $-1.01 \pm 0.17\%$ , n=8 и  $\delta^{65}$ Cu =  $0.03 \pm 0.23\%$ о, n=7 соответственно) свидетельствует о вторичной природе изотопных вариаций, обусловленных эволюцией состава рудообразующего флюида при низкотемпературном формировании минералов ряда тетраферроплатина (PtFe) — туламинит (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>).

*Ключевые слова*: Pt–Fe-минералы, железистая платина, минералы ряда тетраферроплатина (PtFe) — туламинит ( $PtFe_{0.5}Cu_{0.5}$ ), изотопный состав меди, Нижнетагильский массив, Средний Урал

DOI: 10.31857/S2686739722602721, EDN: NYPQBB

Значительная часть клинопироксенит-дунитовых массивов зонального типа сосредоточена в России (Урал, Дальний Восток, Восточная Сибирь). Их характерный признак — наличие дунитовых "ядер", клинопироксенитовых оторочек и россыпных месторождений платины. Наиболее значимые россыпные месторождения платины пространственно связаны с Нижнетагильским, Светлоборским и Вересовоборским клинопироксенит-дунитовыми массивами Среднего Урала [1, 2]. Данные зональные массивы входят в состав Платиноносного пояса Урала, который расположен

вдоль 60 меридиана более чем на 900 км. Подавляющее большинство МПГ их коренных и россыпных платинометальных месторождений образованы Pt-Fe-минералами, среди которых домивысокотемпературные нируют железистая платина ( $Pt_{2}Fe$ ) и изоферроплатина ( $Pt_{3}Fe$ ) с включениями Os-Ir-сплавов, Ru-Os-сульфидов ряда лаурит—эрликманит ( $RuS_2$ — $OsS_2$ ), Ir—Rhсульфидов ряда кашинит-боуит (Іг<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и Ir-Rh-тиошпинелями ряда купроиридсит-купрородсит—феррородсит ( $CuIr_2S_4$ — $CuRh_2S_4$ — $FeRh_2S_4$ ) [3-6]. Наложенный низкотемпературный парагенезис МПГ, связанный с серпентинизацией [4, 7, 8], представлен твердыми растворами ряда тетраферроплатина (PtFe)-туламинит (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ )ферроникельплатина ( $PtNi_{0.5}Cu_{0.5}$ ) и Pt-Cu-спла-

Понимание главных событий платинометального рудообразования невозможно без анализа

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: dunite@yandex.ru

<sup>\*\*</sup>E-mail: vsl.yndx@yandex.ru

источников и поведения главных рудообразующих компонентов, слагающих платинометальные руды, а именно платины, осмия, серы и меди. В отличие от данных Re—Os-изотопии [9], которые ранее позволили охарактеризовать различные источники вещества и полистадийную природу платинометального минералообразования, изотопная систематика платины, серы и меди для платиноидной минерализации данного типа геологических объектов до сих пор остается не изученной.

Цель настоящей работы — исследование изотопного состава меди Pt—Fe-минералов из коренных месторождений платиноносного Нижнетагильского массива на Среднем Урале — мирового эталона зональных комплексов уральского типа [3, 7, 10, 11].

# ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Нижнетагильский массив расположен в южной части Платиноносного пояса Урала в 150 км к северо-западу от г. Екатеринбурга (рис. 1). Массив образует в плане вытянутое в субмеридиональном направлении грушевидное тело протяженностью около 14 км, при ширине выходов около 6 км (рис. 1). Центральная часть массива сложена дунитами площадью около 29 кв. км. Большая часть хромит-платиновых проявлений локализована вдоль западного и юго-западного склона и подножья горы Соловьева [3, 10]. В этой части массива выявлены наиболее значимые платиновые месторождения (Госшахта, Крутой лог, Александровский лог); они маркируют зону перехода между пегматоидными и крупнозернистыми дунитами центральной части массива и средне- и мелкозернистыми разновидностями дунитов периферии. Значительная часть хромититов обогащена платиноидами (1480.7—2682 мг/т [13]), где платина (1297—2434 мг/т) доминирует над другими элементами платиновой группы (ЭПГ). Из-за небольших размеров хромит-платиновых рудопроявлений они не имеют промышленной значимости.

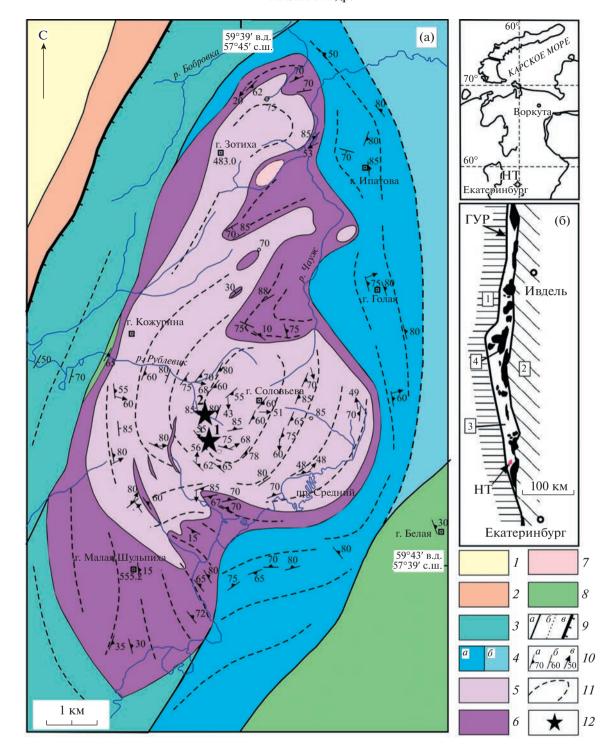
В настоящей работе изучены Pt—Fe-минералы из прожилково-вкрапленных обособлений хромититов, приуроченных к краевым участкам развития крупнозернистых дунитов центральной части массива, соответственно в районе Крутого и Александровского логов (рис. 1, рис. 2 а, б). Всего проанализировано 15 образцов Pt—Fe-минералов, входящих в состав как первичной (7 образцов), так и вторичной минеральной ассоциации МПГ (8 образцов).

# МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

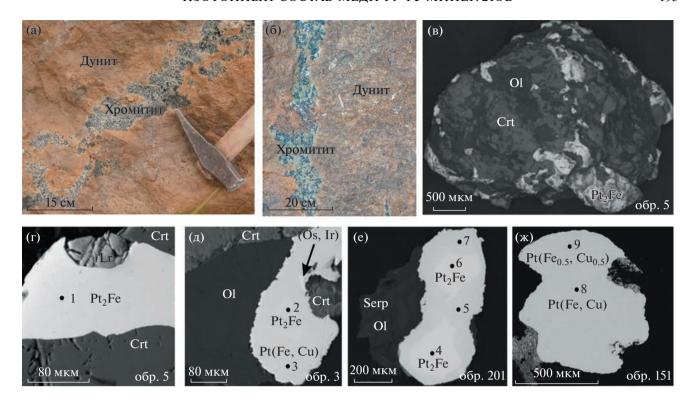
Аналитические исследования выполнены в ЦКП "Геоаналитик" Института геологии и гео-

химии УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-680). Морфология и химический состав МПГ изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L с энергодисперсионной приставкой "INCA Energy" 450 Х-Мах 80 и рентгеноспектрального микроанализатора "CAMECA" SX 100. В качестве стандартных образцов использовались чистые металлы Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, халькопирит и сплав InAs; количественный анализ проводился по линиям Os $M\alpha$ , Ir $L\alpha$ , Ru $L\alpha$ , Rh $L\alpha$ , Pt $L\alpha$ , Pd $L\beta$ , Ni $K\alpha$ , Fe $K\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ,  $SK\alpha$ ,  $AsL\alpha$  с учетом их возможных наложений ( $RuL\alpha$  на  $AsL\alpha$ ,  $RuL\beta$  на  $RhL\alpha$ ,  $IrL\alpha$  на  $CuK\alpha$ и др.). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов - 20 нА, диаметр точки анализа 1-2 мкм. Всего выполнено 190 анализов.

Методика определения  $\delta^{65}$ Си включала в себя селективное хроматографическое выделение Си из раствора исследуемой пробы Pt-Fe-минерала с последующим определением изотопного отношения <sup>65</sup>Cu/<sup>63</sup>Cu на мультиколлекторном массспектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus ("Thermo Fisher"). Детальное описание методики представлено в работе [14]; разложение и хроматографическое выделение проводилось в блоке чистых помещений (класс 1000, ИСО 6) и ламинарных боксах (класс 100, ИСО 5). Стадия разложения Pt—Fe-минералов (0.00n мг) включала их растворение в концентрированной азотной кислоте. Для хроматографического выделения чистой фракции Си использовалась ионообменная смола AG MP-1 (Bio-Rad inc., США) [15]; схема выделения описана в [14]. Измерение изотопных отношений <sup>65</sup>Cu/<sup>63</sup>Cu в аналитической фракции меди проведено методом брекетинга на масс-спектрометре Neptune Plus, с использованием международного стандарта изотопного состава меди NIST SRM 976 при следующей последовательности операций: холостой опыт (3%-й раствор  $HNO_3$ )  $\rightarrow$  стандарт NIST SRM 976  $\rightarrow$  исслелуемый образен МПГ (3%-й азотнокислый раствор минерала)  $\rightarrow$  стандарт NIST SRM 976. Каждое единичное измерение изотопного состава Си состояло из 60 циклов, полученных при восьмисекундной интеграции с измерением базовой линии в течение 30 с. Значение  $\delta^{65}$ Cu вычислялось как  $[(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{обр}}/(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{стд}} - 1)] \times$ × 1000‰; точность определения составляла  $\pm 0.14\%$  (2 $\sigma$ ). Для контроля всей аналитической процедуры и оценки правильности определения  $\delta^{65}$ Си использованы международные стандартные образцы горных пород USGS AGV-2 и BHVO-2; измеренные значения  $\delta^{65}$ Cu составили для них  $0.14 \pm 0.04$  (2 SD, n = 5)  $\times 0.12 \pm 0.04\%$  (2 SD, n = 5),



**Рис. 1.** Схемы расположения и геологического строения платиноносного Нижнетагильского клинопироксенит-дунитового массива по [12] с указанием мест отбора изученных образцов. А: 1, 2 — шельфовые ( $S_2$ — $D_2$ ) и континентальносклоновые ( $O_{1-2}$ ) осадочные образования; 3 — базальты, андезитобазальты, зеленые сланцы ( $O_{2-3}$ ?); 4 — метабазальтоиды ( $O_3$ — $S_1$ ): a — мелкозернистые амфибол-плагиоклазовые породы ("кытлымиты"),  $\delta$  — амфиболиты; 5—7 — Нижнетагильский массив: 5 — дуниты,  $\delta$  — клинопироксениты и верлиты, 7 — тылаиты;  $\delta$  — габбро-пироксенитовый комплекс;  $\theta$  — геологические границы: a — межформационные,  $\delta$  — внутриформационные,  $\epsilon$  — тектонические;  $\epsilon$  — элементы залегания:  $\epsilon$  — полосчатость и минеральная уплощенность,  $\epsilon$  — сланцеватость,  $\epsilon$  — линейность;  $\epsilon$  — генерализированная ориентировка плоскостных структур;  $\epsilon$  — места отбора образцов хромититов из месторождений Александровского (1) и Крутого (2) логов.  $\epsilon$  1 — комплексы палеоконтинентального сектора,  $\epsilon$  — островодужные комплексы Тагильской мегазоны,  $\epsilon$  — комплексы пород офиолитовой ассоциации,  $\epsilon$  — массивы Платиноносного пояса. ГУР — Главный Уральский разлом,  $\epsilon$  НТ — Нижнетагильский массив.



**Рис. 2.** Морфологические особенности: (а, б) прожилково-вкрапленных хромититов и (в) железистой платины ( $Pt_2$ Fe) в ассоциации с хромитом (Crt) и оливином (Ol) из хромититов Крутого лога Нижнетагильского массива. Особенности внутреннего строения МПГ из хромититов Крутого (r, d, d) и Александровского логов (e).  $Pt_2$ Fe — железистая платина, r0, r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r8, r9, r

соответственно, что удовлетворительно согласуется с данными, представленными в базе (Geo-Rem database).

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МПГ

Подавляющее большинство МПГ хромититов Крутого и Александровского логов представлено Pt-Fe-минералами размером 10-2000 мкм (рис. 2 в); для зёрен типичны значительные вариации состава. Доминирующей является ассоциация МПГ, представленная твердым раствором состава  $Pt_2$  Fe (где Pt - сумма ат. % ЭПГ; Fe - суммаат. % Fe, Cu и Ni, рис. 2 г—ж, 3, табл. 1, № 1—2, 4, 6), минералами изоморфного ряда тетраферроплатина (PtFe)—туламинит (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ ) (рис. 2 д-ж, 3, табл. 1, № 3, 5, 7, 8) и туламинитом (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) (рис. 2 ж, 3, табл. 1, № 9). В виде включений диагностированы лаурит (рис. 2 г) и Ir-содержащий осмий (рис. 2 д). В твердом растворе состава Рt<sub>2</sub>Fe преобладают Pt (80-83 мас. %) и Fe (11-13 мас. %) (табл. 1, рис. 3), с заметными концентрациями Іг (до 4.6 мас. % = 3.5 ат. %), но меньшим содержанием Си (0.4–1.4 мас. %), Ni (0.3–0.4 мас. %), Rh (0.8-1.1 мас. %) и Os (0.3-0.4 мас. %). По химическому составу данный минерал соответствует железистой платине, характеризующейся неупорядоченной гранецентрированной кубической структурой Fm3m [16]. Содержание меди в минералах изоморфного ряда тетраферроплатина (PtFe)—туламинит (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) варьирует в пределах 6.8—11.3 мас. %, достигая в туламините 12.3 мас. % (табл. 1, № 9).

Изотоный состав Си. Для образцов железистой платины значения  $\delta^{65}$ Си варьируют от -0.37 до 0.31% (среднее значение 0.03%, n=7, стандартное отклонение 0.23%, табл. 2, рис. 4). Минералы изоморфного ряда тетраферроплатина (PtFe)—туламинит (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) характеризуются облегченными изотопными составами меди ( $\delta^{65}$ Cu = -1.15...-0.72%, среднее значение -1.01%, n=8, стандартное отклонение 0.17%, табл. 2, рис. 4).

Следуя работам ([17, 18] и ссылки в них), можно отметить следующие особенности вариаций изотопного состава Сu, характерные для различных рудообразующих систем: (1) Сu-содержащие минералы имеют близкие к нулю значения  $\delta^{65}$ Cu; (2) диапазон вариаций  $\delta^{65}$ Cu в большинстве геологических образований превышает 1%; (3) минералы, испытавшие низкотемпературные окислительно-восстановительные процессы, имеют

**Таблица 1.** Типичные химические составы Pt—Fe-минералов из хромититов Нижнетагильского массива (данные рентгеноспектрального микроанализа)

Место- рождение		Крутой лог	,	Александровский лог			Крутой лог		
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9
№ образца	5	7	7	201	201	201	201	151	151
Рисунок	2г	2д	2д	2e	2e	2e	2e	2ж	2ж
		•		Mac.	%				
Fe	11.44	11.97	14.67	12.84	12.78	12.55	13.76	12.36	11.37
Ni	0.27	0.35	0.31	0.40	0.31	0.37	0.44	0.20	0.15
Cu	1.41	0.65	7.86	1.03	10.65	1.11	9.30	10.48	12.35
Ru	<π.o.	0.24	<п.о	0.11	0.11	0.13	0.11	<п.о	<п.о
Rh	0.76	1.08	0.79	0.77	0.66	0.83	0.75	0.98	0.90
Pd	0.28	0.45	0.55	<п.о	<п.о	<п.о	<п.о	<п.о	<п.о
Os	0.31	0.20	<п.о	0.31	0.26	0.36	0.25	0.24	0.27
Ir	2.48	4.65	3.56	4.18	4.02	4.61	4.50	6.29	4.61
Pt	83.09	80.48	72.46	80.18	71.07	80.03	70.69	69.31	70.26
Сумма	100.04	100.07	100.20	99.82	99.86	99.99	99.80	99.86	99.91
	l	I	ı	At. %	ó		ı	I	ı
Fe	30.04	31.27	33.06	33.04	28.76	32.38	30.97	28.07	25.61
Ni	0.67	0.87	0.66	0.98	0.66	0.91	0.94	0.43	0.32
Cu	3.24	1.50	15.58	2.33	21.06	2.52	18.39	20.91	24.46
Ru	0.00	0.35	0.00	0.16	0.14	0.19	0.14	0.00	0.00
Rh	1.08	1.53	0.97	1.07	0.80	1.17	0.91	1.21	1.10
Pd	0.39	0.61	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Os	0.24	0.15	0.00	0.23	0.17	0.27	0.16	0.16	0.18
Ir	1.89	3.53	2.33	3.12	2.63	3.45	2.94	4.15	3.02
Pt	62.45	60.19	46.75	59.07	45.78	59.11	45.55	45.07	45.31
Сумма ЭПГ	66.05	66.36	50.70	63.65	49.52	64.19	49.70	50.59	49.61
Fe + Cu + Ni	33.95	33.64	49.30	36.35	50.48	35.81	50.30	49.41	50.39

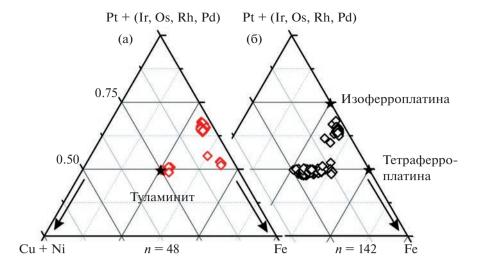
Примечание. Железистая платина (ан. 1, 2, 4, 6), минералы ряда тетраферроплатина—туламинит (ан. 3, 5, 7, 8), туламинит (ан. 9);  $\leq$  п.о. — ниже предела обнаружения; пределы обнаружения составили (мас. %) Os - 0.15, Ru - 0.07, Rh - 0.27, Pd - 0.22.

значительно более переменные значения  $\delta^{65}$ Cu, чем минералы, образовавшиеся при высоких температурах.

Наличие включений лаурита и Iг-содержащего осмия в железистой платине Нижнетагильского массива, а также соотношения фаз равновесия Os-содержащих сплавов, основанные на бинарной системе Os-Ir [19], свидетельствуют об их высокой температуре образования. Широкое распространение реакционных кайм, состоящих из минералов изоморфного ряда тетраферроплатина (PtFe)—туламинит (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ ), которые замещают высокотемпературную железистую платину, свидетельствует об их вторичном происхождении; при этом предполагается [7], что источником меди являлись медь-содержащие сульфиды,

а источником Fe и Ni — оливин. Формирование данной низкотемпературной ассоциации МПГ большинство исследователей связывает с серпентинизацией ультрамафитов [7, 8].

Показано [20], что окислительно-восстановительные реакции играют важную роль во фракционировании изотопов Си при низких температурах. Например, вариации изотопного состава меди в первичных и вторичных Си-содержащих минералах могут быть обусловлены фракционированием между различными сложными соединениями в растворе [15] или связаны с влиянием изотопно различных флюидов при гидротермальных процессах [20]. В данном контексте облегчение изотопного состава Си во вторичных Си-содержащих МПГ по сравнению с таковым в желе-



**Рис. 3.** Химические составы Pt—Fe-минералов из россыпей (а) и хромититов (б) Нижнетагильского массива в координатах Pt + (Ir, Os, Rh, Pd)—Cu + Ni—Fe, ат. %. Звездочки — изоферроплатина, тетраферроплатина и туламинит.

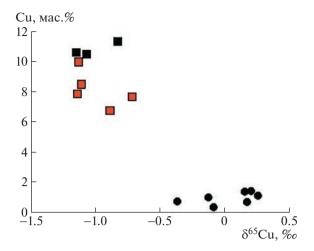
зистой платине ( $\delta^{65}$ Cu =  $-1.01 \pm 0.17\%$ , n = 7 и  $\delta^{65}$ Cu =  $0.03 \pm 0.23\%$ , n = 8 соответственно) свидетельствует о вторичной природе изотопных вариаций, обусловленных эволюцией состава рудообразующего флюида при низкотемпературном формировании минералов ряда тетраферропла-

тина (PtFe)—туламинит (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ ). Таким образом, характер вариаций изотопного состава Си может быть использован в качестве дополнительного маркера, позволяющего по-новому охарактеризовать условия формирования платинометальной минерализации.

Таблица 2. Изотопный состав меди Рt-Fe-минералов Нижнетагильского массива

№ анализа	№ образца	Минеральная ассоциация	δ <sup>65</sup> Cu, ‰	
		Высокотемпературная минеральная ассоциация		
1	5	Железистая платина, лаурит, иридистый осмий	0.15	
2	153	Железистая платина	0.20	
3	105	Железистая платина	-0.37	
4	126	Железистая платина	-0.13	
5	30	Железистая платина	0.17	
6	32	Железистая платина	0.26	
7	33	Железистая платина	-0.09	
Среднее $(n=7)$			$0.03 \pm 0.23$	
		Низкотемпературная минеральная ассоциация		
8	151	Тетраферроплатина – туламинит, туламинит	-1.07	
9	155	Тетраферроплатина – туламинит, туламинит	-0.83	
10	131	Тетраферроплатина – туламинит	-1.15	
11	201	Тетраферроплатина – туламинит	-1.13	
12	202	Тетраферроплатина – туламинит	-1.14	
13	203	Тетраферроплатина — туламинит	-1.11	
14	226	Тетраферроплатина – туламинит	-0.72	
15	44	Тетраферроплатина — туламинит	-0.89	
Cреднее $(n=8)$			$-1.01 \pm 0.17$	

Примечание. Месторождение Крутого лога (ан. 1-10), месторождение Александровского лога (ан. 11-15).



**Рис. 4.** Изотопный состав меди Pt—Fe-минералов из хромититов Крутого и Александровского логов (символы черного и красного цвета соответственно). Железистая платина (круги), минералы изоморфного ряда тетраферроплатина—туламинит (квадраты). Точность определения  $\delta^{65}$ Cu составляла  $\pm 0.14\%$  (2 $\sigma$ ).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны анонимному рецензенту за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-27-00140.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы ее добычи, Ч. I-IV. Петроград, 1925. 692 с.
- Tolstykh N.D., Sidorov E.G., Krivenko A.P. Platinumgroup element placers associated with Ural-Alaska type complexes // Exploration for platinum-group element deposits (Mungall J.E. ed). Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. 2005. V. 35. P 113— 143.
- 3. *Заварицкий А.Н.* Коренные месторождения платины на Урале. Л.: Изд. Геологического комитета, 1928. 56 с.
- Auge T., Genna A., Legendre O., Ivanov K.S., Volchenko Yu.A. Primary platinum mineralization in the Nizhny Tagil and Kachkanar ultramafic complexes, Urals, Russia: A genetic model for PGE concentration in chromite-rich zones // Economic Geology. 2005. V. 100. P. 707-732.
- Tolstykh N., Kozlov A., Telegin Yu. Platinum mineralization of the Svetly Bor and Nizhny Tagil intrusions, Ural Platinum Belt // Ore Geology Reviews. 2015. V. 67. P. 234–243.
- 6. Малич К.Н., Степанов С.Ю., Баданина И.Ю., Хиллер В.В. Коренная платиноидная минерализация

- зональных клинопироксенит-дунитовых массивов Среднего Урала (Россия) // ДАН. 2017. Т. 476. № 4. С. 440—444.
- 7. *Бетехтин А.Г.* Платина и другие минералы платиновой группы. М.: Изд. АН СССР, 1935. 148 с.
- 8. Генкин А.Д. Последовательность и условия образования минералов платиновой группы в Нижнетагильском массиве // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 41–48.
- Tessalina S.G., Malitch K.N., Augé T., Puchkov V.N., Belousova E., McInnes B.I.A. Origin of the Nizhny Tagil clinopyroxenite-dunite massif (Uralian Platinum Belt, Russia): insights from PGE and Os isotope systematics // Journal of Petrology. 2015. V. 56. № 12. P. 2297–2318.
- Золоев К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Малахов И.А., Мардиросьян А.Н., Хрыпов В.Н. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург: ОАО "Уральская геологосъемочная экспедиция", 2001. 199 с.
- 11. Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28—65.
- 12. *Шмелёв В.Р., Филиппова С.Д.* Структура и механизм формирования Нижнетагильского дунит-клинопироксенитового массива (Средний Урал) // Геотектоника. 2010. 2010. № 4. С. 65–86.
- 13. *Малич К.Н., Ефимов А.А., Баданина И.Ю.* Контрастные минеральные ассоциации платиноидов хромититов Нижне-Тагильского и Гулинского массивов (Россия): состав, источники вещества, возраст // ДАН. 2011. Т. 441. № 1. С. 83—87.
- 14. Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaya M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC ICP-MS using the AG MP-1 resin // Geodynamics & Tectonophysics. 2022. V. 13 (2s).
- Maréchal C., Albarède F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. P. 1499–1509.
- Cabri L.J., Feather C.E. Platinum-iron alloys: a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys // Canadian Mineralogist. 1975. V. 13. P. 117–126.
- 17. Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z.S., Gaspar M., Meinert L.D. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments // Chemical Geology. 2003. V. 201. № 3–4. P. 337–350.
- 18. Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmond R. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Canariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru // Mineralium Deposita. 2012. V. 47. P. 755–762.
- Binary Alloy Phase Diagrams. Massalski T.B. (ed.) Materials Park (Ohio): ASM Intern., 1993. 2224 p.
- 20. Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., O'Reilly S. Y. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit // Chemical Geology. 2004. V. 207. P. 147–169.

# COPPER ISOTOPE COMPOSITION OF Pt-Fe MINERALS FROM THE NIZHNY TAGIL MASSIF, MIDDLE URALS: FIRST RESULTS

K. N. Malitch<sup>a,#</sup>, N. G. Soloshenko<sup>a</sup>, Academician of the RAS S. L. Votyakov<sup>a,##</sup>, I. Yu. Badanina<sup>a</sup>, T. G. Okuneva<sup>a</sup>, and A. R. Sidoruk<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

#E-mail: dunite@yandex.ru

##E-mail: vsl.vndx@yandex.ru

In order to identify the source of copper, for the first time in world practice, the features of the Cu-isotopic composition of Pt-Fe minerals are characterized using the example of the Nizhny Tagil massif, the world standard of Ural-type zoned complexes. The chemical and isotopic composition of Pt-Fe minerals were determined by electron probe microanalysis, chemical sample preparation with selective separation of copper from the solution of the studied sample, and subsequent high-precision determination of the  $\delta^{65}$ Cu value using multiple-collector inductively coupled plasma mass-spectrometry. The majority of platinum group minerals (PGM) from bedrock deposits of the Nizhny Tagil massif, represented by chromitites of the Alexandrovsky and Krutoy logs, are formed by Pt-Fe minerals, among which high-temperature ferroan platinum (Pt<sub>2</sub>Fe) with inclusions of Os–Ir alloys and laurite (RuS<sub>2</sub>) dominates. The concentrations of copper in the studied samples of ferroan platinum vary in the range of 0.4–1.4 wt. % Cu. The  $\delta^{65}$ Cu values for Cu-bearing PGM vary in the range from -0.37 to 0.26%. Secondary low-temperature PGM assemblage is represented by solid solutions of tetraferroplatinum (PtFe) – tulameenite (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) series. The concentrations of copper in these PGM vary in the range of 6.8–11.3 wt. %; the values of  $\delta^{65}$ Cu are characterized by lighter isotopic compositions of copper that range from -1.15 to -0.72%. The lightening of the Cu-isotopic composition in secondary Cu-bearing PGM compared with that in ferroan platinum ( $\delta^{65}$ Cu =  $-1.01 \pm 0.17$ , n = 8 and  $\delta^{65}$ Cu = 0.03 ± 0.23, n = 7, respectively) is consistent with the secondary nature of isotopic variations, due to the evolution of the composition of the ore-forming fluid during the low-temperature formation of the tetraferroplatinum (PtFe) – tulameenite (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) series.

*Keywords:* Pt-Fe minerals, ferroan platinum, tetraferroplatinum (PtFe) — tulameenite (PtFe $_{0.5}$ Cu $_{0.5}$ ) series, Cu-isotope composition, Nizhny Tagil massif, Middle Urals