

ГЕОХИМИЯ

УДК 546.027:546.22+549.324.35(470.5)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ КУВАЕВИТА ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ )  
И ТОЛОВКИТА ( $\text{IrSbS}$ ): ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

© 2024 г. И.Ю. Баданина<sup>1,\*</sup>, В.В. Мурзин<sup>1</sup>, К.Н. Малич<sup>1</sup>

Представлено академиком С.Л. Вотяковым 26.06.2024 г.

Поступило 26.06.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принято к публикации 16.07.2024 г.

Результаты изучения изотопной системы серы в минералах платиновой группы (МПГ) немногочисленны и, как правило, ограничиваются данными по Ru–Os–сульфидам из дунит–гарцбургитовых массивов. Чтобы частично восполнить данный пробел нами впервые охарактеризованы особенности S-изотопного состава куваевита ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) и толовкита ( $\text{IrSbS}$ ) на примере Верх–Нейвинского дунит–гарцбургитового массива – типичного представителя офиолитовой ассоциации на Среднем Урале. При проведении исследований были использованы сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ и лазерная фемтосекундная система абляции с масс–спектрометрическим окончанием. Первичная минеральная ассоциация платиноидов образована минералами осмия и иридия, лауритом, куваевитом и Pt–Fe–сплавами, которые замещаются As-содержащим лауритом, ирарситом, толовкитом и другими МПГ. Для куваевита характерно преобладание Ni над Fe, Cu и Co ( $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Co}$  от 0.56 до 0.58), а также Ir над другими платиноидами ( $\text{Ir}/(\text{Ir}+\text{Rh}+\text{Os}+\text{Ru}+\text{Pt}+\text{Pd}) = 1.00$ ); для толовкита характерны примеси Pt (0.38–2.86 мас.%), Rh (0.58–1.36 мас.%), Ru (0.31–1.47 мас.%), Ni (0.34–0.74 мас.%), Cu (0.06–1.10 мас.%) и As (0.06–1.44 мас.%). Особенности изотопного состава серы куваевита ( $\delta^{34}\text{S}$  от 0.9 до 2.1‰,  $\delta^{34}\text{S}$  среднее  $1.5 \pm 0.5\text{‰}$ ,  $n = 4$ ) свидетельствуют в пользу мантийного источника с хондритовым изотопным составом. Изотопно–тяжёлый состав серы толовкита ( $\delta^{34}\text{S}$  от 5.0 до 7.8‰;  $\delta^{34}\text{S}$  среднее  $= 5.9 \pm 0.9\text{‰}$ ,  $n = 8$ ) согласуется с его вторичным происхождением и указывает на участие серы корового происхождения (например, изотопно–тяжёлой серы вмещающих осадочных пород). Новые результаты свидетельствуют о контрастных источниках серы и многостадийной эволюции платиноидного минералообразования.

**Ключевые слова:** куваевит, толовкит, минералы платиновой группы, изотопный состав серы, Верх–Нейвинский дунит–гарцбургитовый массив, Средний Урал

**DOI:** 10.31857/S2686739724110088

ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее большинство минералов платиновой группы (МПГ) из реститовых разрезов офиолитовой ассоциации представлены высокотемпературными Ru–Os–Ir–сплавами и/или сульфидами [1], которые могут быть модифицированы при значительно более низких температурах как во время метаморфизма, так и гидротермальных процессов или поверхностного выветривания [2]. По данным фазовых диаграмм равновесия, экспериментальным результатам

и эмпирическим данным следует, что Ru–Os–Ir–сплавы и сульфиды образуются на самых ранних стадиях магматической дифференциации, в условиях низкой летучести серы и высоких температур ([3, 4] и др.). Сульфиды океанической мантии важны, так как они сохраняют изотопные составы источников элементов платиновой группы (ЭПГ) и серы, из которых эти МПГ образовались. В отличие от большого числа опубликованных Re–Os–изотопных данных, позволивших охарактеризовать источники рудного вещества и полистадийную природу платиноидного минералообразования (например, [5, 6]), изотопная систематика серы для платиноидной минерализации до сих пор остаётся слабоизученной. Немногочисленные исследования изотопного состава серы Ru–Os–сульфидов из дунит–гарцбургитовых массивов выявили незна-

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заваруцкого Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: innabadanina@yandex.ru

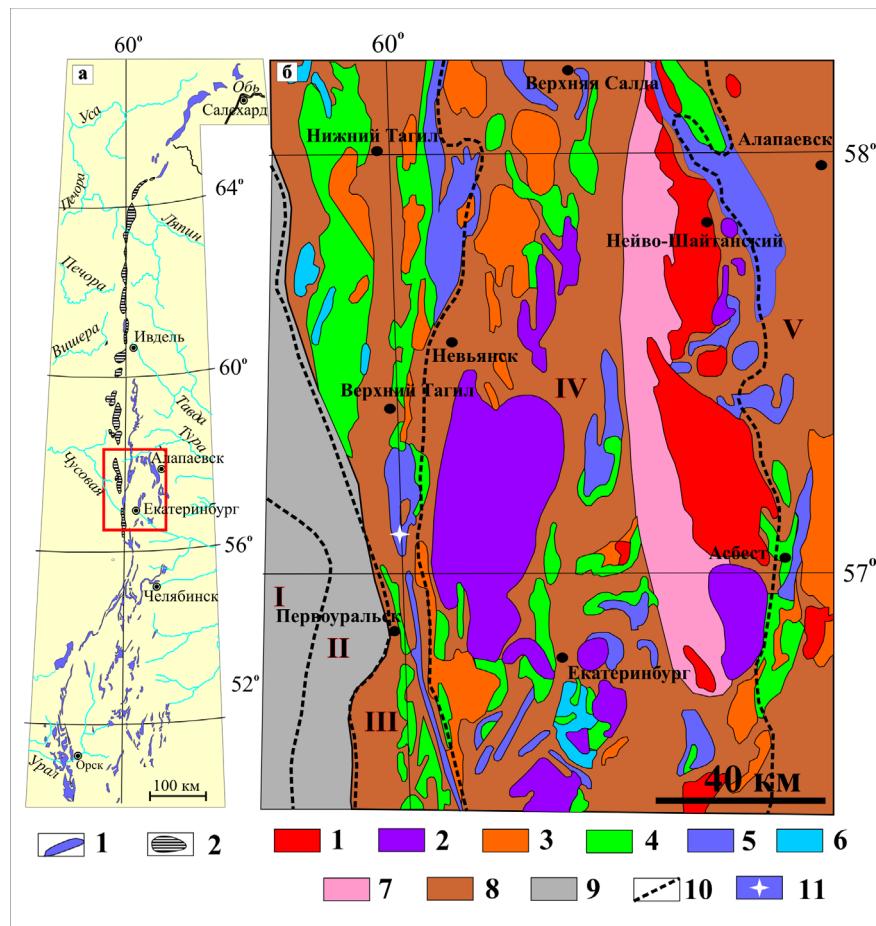
чительные  $\delta^{34}\text{S}$  вариации ( $\delta^{34}\text{S} = 1.2 \pm 0.4\%$  [7],  $\delta^{34}\text{S} = 1.3 \pm 0.7\%$  [8] и  $\delta^{34}\text{S} = 2.0 \pm 0.9\%$  [6]), свидетельствующие о мантийном источнике серы. Для других МПГ подобных исследований не проводилось.

Для частичного восполнения данного пробела нами выполнено исследование изотопной системы серы для двух МПГ – куваевита ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) и толовкита ( $\text{IrSbS}$ ). Данные МПГ выявлены в составе соответственно первичной и вторичной ассоциации платиноидов Верх-Нейвинского массива – типичного представителя офиолитовой ассоциации на Среднем Урале [9]. Новые результаты свидетельствуют о контрастных источниках

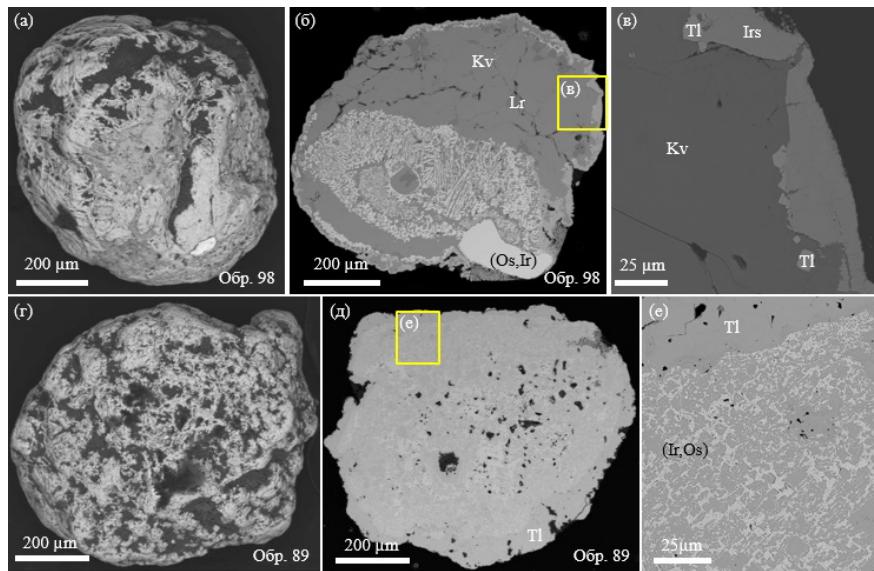
рудного вещества и многостадийной эволюции платиноидного минералообразования.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СОСТАВ РОССЫПЕОБРАЗУЮЩИХ МПГ И ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Верх-Нейвинский массив располагается на стыке Тагильского мегасинклиниория и Восточно-Уральского поднятия в зоне Серовско-Макукского глубинного разлома (рис. 1). В его строении участвуют два комплекса – дунит-гарцбургитовый ( $\text{O}_3\text{-S}_1$ ), слагающий внутренние части массива, и дунит-клинопироксенит-габброй ( $\text{S}_2\text{-D}_2$ ), расположенный на периферии.



**Рис. 1.** (а) Схема расположения дунит-гарцбургитовых и дунит-клинопироксенит-габбровых массивов Урала по [10]. Массивы: 1 – дунит-гарцбургитовые; 2 – ультрамафит-габбровые в составе Платиноносного пояса. Прямоугольник соответствует врезке рис. 1 б. (б) Тектоническая схема Среднего Урала и положение на ней Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива. 1–6 – формации интрузивных образований: 1 – гранитная; 2 – гранодиоритовая; 3 – плагиогранитовая; 4 – габбровая; 5 – дунит-гарцбургитовая; 6 – дунит-клинопироксенитовая; 7 – породы амфиболитовой, амфиболито-гнейсовой, гнейсовой и мигматитовой ассоциаций; 8 – вулканогенно-осадочные породы островодужного сектора Урала; 9 – флишевые, флишоидные, молассовые, терригенно-карбонатные и карбонатные формации континентального сектора Урала; 10 – границы мегазон (I – Западно-Уральская, II – Центрально-Уральская, III – Тагило-Магнитогорская, IV – Восточно-Уральская, V – Зауральская); 11 – местонахождение изученных образцов МПГ.



**Рис. 2.** Типичные особенности морфологии (а, г) и внутреннего строения минеральных ассоциаций платиноидов (б, в, е) Верх-Нейвинского массива. (Os, Ir) – Ir-содержащий осмий, (Ir, Os) – Os-содержащий иридиум, Lr – лаурит, Kv – куваевит, Irs – иарсит, Tl – толовкит. Изображения в обратнорассеянных электронах с вещественным контрастом.

Основным источником МПГ являются мелкие тела хромититов, локализованные в породах обоих комплексов. Найдки МПГ в хромититах редки, поэтому главным объектом исследования стали зёरна МПГ, извлечённые из золото-платиноидных концентратов драги № 100, отрабатывавшей россыпь р. Восточный Шишим в южной части Верх-Нейвинского массива (рис. 1 б).

На основании изучения взаимоотношений между МПГ в россыпях Верх-Нейвинского массива выделены первичные и вторичные ассоциации МПГ [9]. Первичные МПГ представлены самородными элементами (осмием, рутением и иридием), рутениридосмином, Pt–Fe-минералами, а также сульфидами ряда лаурит–эрлиманит, купроиридситом и куваевитом. До того как куваевит был официально утверждён [11], этот минерал характеризовали как неназванный МПГ, близкий по составу к стехиометрии  $(\text{Ni}, \text{Ir}, \text{Fe}, \text{Rh})\text{S}$  [12] или как “пентландитоподобный” Fe–Ni–сульфид с содержаниями Ir и Rh до 14 мас.% [13]. Список вторичных МПГ Верх-Нейвинского массива включает минералы самородных элементов, сульфиды, сульфаарсениды, арсениды, сульфоантимониды и некоторые другие [13]. Характеристика их вещественного состава, а также условия образования МПГ приведены в ряде работ ([9, 12, 13] и др.).

Выбранные для исследования образцы МПГ представлены ассоциацией куваевита

с Ir-содержащим осмием и лауритом, которые по периферии облекаются коррозионно-реакционными каймами мощностью до 20–30 мкм, состоящими преимущественно из смеси иарсита, толовкита, Ir–Os-сплавов и/или сперрилита (рис. 2 а–в). Микронные размеры МПГ накладывают весьма существенные ограничения методического характера на изучение их S-изотопного состава. Поэтому для изучения S-изотопной системы толовкита нами были выбраны образцы размером не менее 100 мкм (рис. 2 г–е).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выявления типоморфных особенностей полиминеральных ассоциаций главных видов ЭПГ (Os–Ir-сплавов, Ru–Os-сульфидов ряда лаурит  $\text{RuS}_2$ –эрлиманит  $\text{OsS}_2$ , Pt–Fe-минералов, куваевита, толовкита, иарсита и др.) и россыпей использован комплекс методов, включающий сканирующую электронную микроскопию (JEOL-JSM6390LV, аналитик Н. С. Чебыкин) и рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) с использованием микроанализатора CAMECA SX-100 (аналитик В. А. Булатов), оснащённого пятью волновыми спектрометрами (ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). При проведении количественных анализов были использованы следующие рентгеновские спектральные линии и стандартные образцы: OsMa, IrLa, RuLa,

$Rh\lambda$ ,  $Pt\lambda$ ,  $PdL\beta$ ,  $NiK\alpha$  (все чистые металлы),  $FeK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ,  $SK\alpha$  (халькопирит),  $AsL\alpha$  – сплав  $InAs$ ; проведён учёт спектральных наложений линий ( $RuL\alpha$  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, длительность измерения интенсивности на пике – 10 с, на фоне – по 5 с, диаметр точки анализа – 1–2 мкм. Более подробная характеристика данного аналитического метода приведена нами ранее [12]. Всего выполнено 120 анализов.

Изотопный состав серы в образцах куваевита и толовкита из соответственно первичной и вторичной ассоциации МПГ Верх-Нейвинского массива был определён с помощью лазерной фемтосекундной системы абляции (NWR Femtosecond UC with laser Pharos 2mJ-200-PPam and harmonics module HE-4Hi-A) и масс-спектрометра MAT-253 Thermo Fisher Scientific, Germany) в ЦКП “Приморский центр локального элементного и изотопного анализа” ДВГИ ДВО РАН (Владивосток) по методике, охарактеризованной в работе [14]. При абляции МПГ с пространственным разрешением 60 мкм формировался аэрозоль, который потоком Не выносился из камеры в реактор и конвертировался в  $SF_6$  в реакции с  $BrF_5$ . После этого криогенно и хроматографически очищенный  $SF_6$  в потоке Не поступал в интерфейс, который обеспечивал измерение изотопного состава серы в высоковакуумном режиме работы масс-спектрометра, оснащённого коллекторами, позволяющими одновременно регистрировать ионные токи, соответствующие массам 127 ( $^{32}SF_5^+$ ) и 129 ( $^{34}SF_5^+$ ). Измерения проведены с использованием лабораторного рабочего стандарта, калиброванного по международным стандартам

IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Результаты измерений изотопного состава серы представлены относительно международного стандарта VCDT, расчёт проведён по формуле  $\delta^{34}S(\%) = \{[(^{34}S/^{32}S) \text{образца} - (^{34}S/^{32}S) \text{стандарт}] / (^{34}S/^{32}S) \text{стандарт}\} \times 1000$ . Точность определения  $\delta^{34}S$  составляла  $\pm 0.2\%$  ( $\sigma$ ). Всего выполнено 12 определений изотопного состава серы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Типичные особенности морфологии и внутреннего строения изученных минеральных ассоциаций приведены на рис. 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа куваевита представлены в табл. 1 и на рис. 3; химические составы куваевита и толовкита, для которых были выполнены изотопные определения серы приведены в табл. 2.

Изученные образцы куваевита характеризуются следующими особенностями состава (в ат. %): Ni 18.35–19.90, Ir 13.92–15.67, Fe 5.93–7.04, Cu 6.03–6.59, Co 1.14–2.07, S 51.44–52.27 (табл. 1, рис. 3). Обращает на себя внимание, что кроме иридия не обнаружено других ЭПГ и, в частности, родия. Соотношение основных металлов ( $BM = Ni + Fe + Cu + Co$ ) к ЭПГ ( $PGE = Ir + Rh + Ru + Os + Pt + Pd$ ) варьирует в пределах от 2.08 до 2.44; диапазон значений ( $BM + PGE$ )/S составляет от 0.91 до 0.94. Эмпирическая формула куваевита, основанная на его среднем составе (по данным 22 рентгеноспектральных анализов), имеет вид  $Ir_{4.51}(Ni_{5.96}Fe_{1.94}Cu_{1.94}Co_{0.56})_{\Sigma 10.40}S_{16.09}$  (табл. 1), указывая на вероятное наличие вакансий в структурной позиции иридия. Значения  $\delta^{34}S$  для образцов куваевита варьируют в незначительных пределах – от 0.9 до 2.1%;

**Таблица 1.** Химический состав куваевита Верх-Нейвинского массива по данным рентгеноспектрального анализа ( $n = 22$ )

Элемент	Диапазон (мас. %)	Среднее (мас. %)	СО (мас. %)	Диапазон (ат. %)	Среднее (ат. %)	СО (ат. %)	а.ф.е.
Ni	16.2–18.1	17.42	0.56	18.35–19.90	19.22	0.47	5.96
Fe	5.2–6.0	5.40	0.24	5.93–7.04	6.26	0.30	1.94
Cu	5.9–6.3	6.13	0.15	6.03–6.59	6.25	0.12	1.94
Co	1.0–1.9	1.66	0.32	1.14–2.07	1.82	0.35	0.56
Ir	41.7–45.6	43.13	0.98	13.92–15.67	14.53	0.46	4.51
S	24.9–26.1	25.71	0.32	51.44–52.27	51.91	0.26	16.09
Сумма	99.1–99.9	99.45	0.31	100–100	100	0	31

Примечание. Rh, Pt, Os, Ru, Pd – не обнаружены; СО – стандартное отклонение, формула вычислена на основе значения суммы 31 атома на формульную единицу (а.ф.е.) в соответствии с данными структурного изучения куваевита ( $Ir_5Ni_{10}S_{16}$ ) [11].

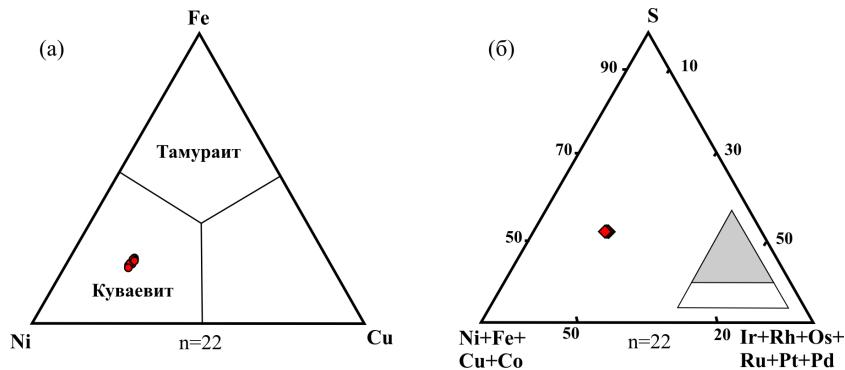


Рис. 3. Химический состав куваевита Верх-Нейвинского массива в координатах Fe–Ni–Cu, ат.-% (а) и S–Ni+Fe+Cu–ЭПГ, ат.-%.

среднее значение равно  $1.5\%$  при стандартном отклонении  $0.5\%$ ,  $n = 4$  (табл. 2, рис. 4).

Для толовкита ( $\text{IrSbS}$ ), кроме иридия, сурьмы и серы, характерно наличие платины (0.38–2.86 мас.%), родия (0.58–1.36 мас.%), рутения (0.31–1.47 мас.%), никеля (0.34–0.74 мас.%), меди (0.06–1.10 мас.%) и мышьяка (0.06–1.44 мас.%). Значения  $\delta^{34}\text{S}$  для образцов толовкита находятся в интервале между 5.0 и  $7.8\%$ ;  $\delta^{34}\text{S}$  среднее =  $5.9 \pm 0.9\%$ ,  $n = 8$  (табл. 2, рис. 4).

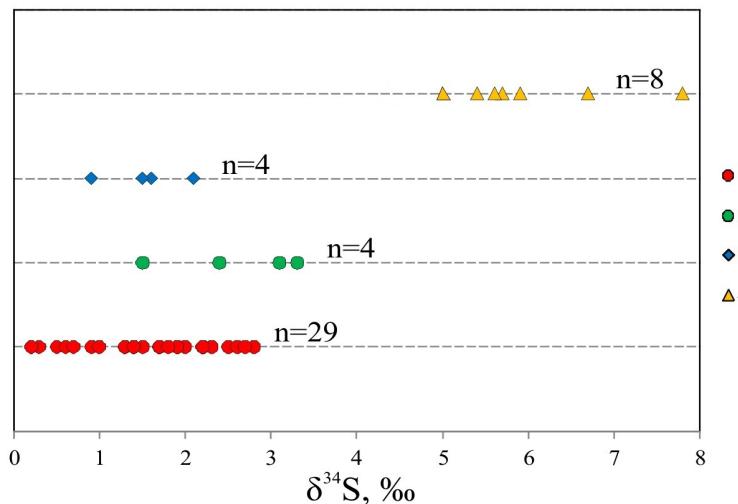
## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Куваевит обладает идеальной формулой  $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$  и образует серии твёрдых растворов с тамураитом ( $\text{Ir}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ ), торривайзеритом ( $\text{Rh}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) и ферроторривайзеритом ( $\text{Rh}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ ) [15, 16]. Экспериментальными данными подтверждено, что металлодефицитные твёрдые растворы Ni–Fe–сульфидов, растворяющие значительные количества Ir и Rh, стабильны в широком диапазоне температур от  $>600^\circ\text{C}$

Таблица 2. Изотопный состав серы ( $\delta^{34}\text{S}$ , ‰) и химический состав куваевита (Kv) и толовкита (Tl), мас.%

№ обр.	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Химический состав, мас.%											
		Ir	Rh	Pt	Ru	Ni	Fe	Cu	Co	S	Sb	As	Сумма
Kv-152	2.1	45.57	<п.о.	<п.о.	<п.о.	16.29	5.84	6.03	1.06	25.04	<п.о.	<п.о.	99.83
Kv-86	1.6	44.09	<п.о.	<п.о.	<п.о.	17.05	5.27	6.13	1.84	25.69	<п.о.	<п.о.	100.07
Kv-87	1.5	43.72	<п.о.	<п.о.	<п.о.	17.23	5.34	6.18	1.82	25.70	<п.о.	<п.о.	99.99
Kv-98	0.9	42.77	<п.о.	<п.о.	<п.о.	18.21	5.20	6.18	1.85	25.81	<п.о.	<п.о.	100.02
Tl-123	5.0	51.95	0.62	0.51	<п.о.	<п.о.	<п.о.	1.10	<п.о.	9.70	35.70	0.54	100.12
Среднее (n = 4)	1.5±0.5												
Tl-61-1	5.0	51.66	1.36	0.52	0.31	0.34	<п.о.	<п.о.	<п.о.	9.41	35.94	0.06	99.60
Tl-61-2	5.7	53.06	0.88	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	9.45	36.33	0.17	99.89
Tl-61-3	5.9	52.90	0.62	0.38	<п.о.	0.74	<п.о.	0.09	<п.о.	9.55	35.27	0.62	100.17
Tl-67	5.4	52.64	0.61	1.70	0.52	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	9.49	33.51	1.44	99.91
Tl-72	7.8	49.69	0.63	2.86	1.47	<п.о.	<п.о.	0.06	<п.о.	9.53	36.36	0.14	100.14
Tl-89-1	5.6	53.91	0.58	0.66	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	9.32	35.19	0.27	99.93
Tl-89-2	6.7	53.90	0.67	0.76	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	9.42	35.15	0.23	100.13
Среднее (n = 8)	5.9±0.9												

Примечание. “<п.о.” – ниже предела обнаружения.



**Рис. 4.** Вариации изотопного состава серы  $\delta^{34}\text{S}$  (VCDT, ‰) для: Ru–Os–сульфидов в виде мономинеральных индивидов (1) и минеральных включений в Ru–Os–Ir–сплавах (2), куваевита (3) и толовкита (4) Верх–Нейвинского массива; 1 и 2 приведены по [6, 9].

до  $<1000^\circ\text{C}$  [17]. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что куваевит, тамураит, торривайзерит и ферроторривайзерит образуются из обогащённых ЭПГ Ni–Fe–Cu–сульфидных жидкостей при высоких температурах и являются частью первичной ассоциации МПГ.

Изотопный состав серы мантии Земли считается однородным (значения близкие к нулю для  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$  [18, 19]), неотличимым от хондрирового ( $\delta^{34}\text{S} = 0.04 \pm 0.31\text{‰}$  [20]). Наглядность использования изотопного состава серы Ru–Os–сульфидов океанической мантии была показана в исследовании [7]. Данные изотопного состава серы куваевита ( $\delta^{34}\text{S} = 1.5 \pm 0.5$ ) в составе первичной ассоциации МПГ в нашем исследовании (рис. 4) близки в пределах соответствующих погрешностей для Ru–Os–сульфидов в виде мономинеральных индивидов и минеральных включений в Ru–Os–Ir–сплавах Верх–Нейвинского массива ( $\delta^{34}\text{S} = 2.0 \pm 0.9\text{‰}$  [6]), а также идентичны таковым в Ru–Os–сульфидах из россыпей Борнео ( $\delta^{34}\text{S} = 1.2 \pm 0.4\text{‰}$  [7]). В обоих случаях МПГ пространственно связаны с мантийными разрезами дунит–гарцбургитовых массивов офиолитовой ассоциации и близки значению  $\delta^{34}\text{S}$  мантии Земли [18, 19], что согласуется с предположением о мантийном источнике серы. Для толовкита в составе вторичной ассоциации МПГ характерен изотопно–тяжёлый состав серы ( $\delta^{34}\text{S} = 5.9 \pm 0.9\text{‰}$ ), что согласуется с его вторичным происхождением. Образование толовкита

вероятно происходило при участии серы метаморфогенного флюида с вовлечением изотопно–тяжёлой серы вмещающих осадочных пород на заключительном этапе становления массива.

Таким образом, при образовании МПГ Верх–Нейвинского массива принимала участие сера как мантийного, так и корового происхождения. Полученные результаты свидетельствуют о контрастных источниках серы, позволяя по–новому охарактеризовать многоэтапность образования минеральных ассоциаций платиноидов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Н. С. Чебыкину, В. А. Булатову, Т. А. Веливецкой и А. В. Игнатьеву за помощь при проведении минерало–геохимических исследований и анонимному рецензенту за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 122022600107–1) при использовании оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (соглашение № 075–15–2021–680).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Driscoll B., González-Jiménez J.M. Petrogenesis of the platinum-group minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2016. V. 81. P. 489–578.

2. Hanley J.J. The Aqueous Geochemistry of the Platinum-Group Elements (PGE) in Surficial, Low-T Hydrothermal and High-T Magmatic Hydrothermal Environments // Exploration for Platinum-Group Element Deposits; Mungall J.E. (ed.) Mineral Assoc Canada: Quebec, QC, Canada. 2005. P. 35–56.
3. Binary Alloy Phase Diagrams. Massalski T.B. (ed.) Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1993. 2224 p.
4. Andrews D.R.A., Brenan J.M. Phase-equilibrium constraints on the magmatic origin of laurite and Os-Ir alloy // Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. P. 1705–1716.
5. Костоянов А.И. Модельный Re-Os возраст самородных платиновых минералов // Геология рудных месторождений. 1998. Т. 40. № 6. С. 540–545.
6. Malitch K.N., Badanina I.Yu., Belousova E.A., Murzin V.V., Velivetskaya T.A. Origin of Ru-Os sulfides from the Verkh-Neivinsk ophiolite massif (Middle Urals, Russia): Compositional and S-Os isotope evidence // Minerals. 2021. V. 11. № 3. 329.
7. Hattori K.H., Cabri L.J., Johanson B., Zientek M.L. Origin of placer laurite from Borneo: Se and As contents, and S isotopic compositions // Mineralogical Magazine. 2004. V. 68. № 2. P. 353–368.
8. Мурзин В.В., Баданина И.Ю., Малич К.Н., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. Изотопный состав серы Ru-Os сульфидов Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива, Средний Урал: Первые данные // ДАН. 2019. Т. 488. № 2. С. 185–188.
9. Мурзин В.В., Сустанов С.Г., Мамин Н.А. Золотая и платиноидная минерализация россыпей Верх-Нейвинского массива альпинотипных гипербазитов (Средний Урал). Екатеринбург: Изд. УГГА, 1999. 93 с.
10. Ефимов А.А. Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов. М.: Наука, 1984. 232 с.
11. Барков А.Ю., Толстых Н.Д., Мартин Р.Ф., Тамура Н., Ма Ч., Никифоров А.А. Куваевит ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) – новый минеральный вид, его ассоциации и особенности генезиса (россыпная зона р. Сисим, Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 12. С. 1653–1669.
12. Баданина И.Ю., Малич К.Н., Мурзин В.В., Хиллер В.В., Главатских С.П. Минералого-геохимические особенности платиноидной минерализации Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал, Россия) // Труды ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 188–192.
13. Варламов Д.А., Мурзин В.В. Платинометальная минерализация Верх-Нейвинского ультраосновного массива (Средний Урал): первичные и вторичные парагенезисы и новые минеральные виды // Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал. Материалы конференции, Иркутск: изд-во Оттиск, 2019. С. 70–75.
14. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiya S.Y., Yankovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.V. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // Chemical Geology. 2018. V. 493. P. 316–326.
15. Barkov A.Y., Tolstykh N.D., Martin R.F., McDonald A.M. Tamuraite,  $\text{Ir}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ , a new species of platinum-group mineral from the Sisim Placer Zone, Eastern Sayans, Russia // Minerals. 2021. V. 11. 545.
16. Barkov A.Y., Tolstykh N.D., Tamura N., Martin R.F., McDonald A.M., Cabri L.J. Ferrotorryweiserite,  $\text{Rh}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ , a new mineral species from the Sisim Placer Zone, Eastern Sayans, Russia, and the torryweiserite–ferrotorryweiserite series // Minerals. 2021. V. 11. 1420.
17. Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J. Experimental studies on the solubility and distribution of platinum-group elements in base-metal sulfides in platinum deposits // Metallogeny of basic and ultrabasic rocks (Gallagher M.J., Ixer R.A., Neary C.R., Prichard H.M. eds.). The Institute of Mining and Metallurgy, London, 1986. P. 415–425.
18. Thode H., Monster J., Dunford H. Sulphur isotope geochemistry // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1961. V. 25. P. 159–174.
19. Cartigny P., Farquhar J., Thomassot E., Harris J.W., Wing B., Masterson A., McKeegan K., Stachel T. A mantle origin for Paleoarchean peridotitic diamonds from the Panda kimberlite, Slave Craton: evidence from  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - and  $^{33},^{34}\text{S}$ -stable isotope systematics // Lithos. 2009. V. 112. P. 852–864.
20. Gao X., Thiemens M.H. Variations in the isotopic composition of sulfur in enstatite and ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. V. 57. P. 3171–3176.

## SULFUR ISOTOPE COMPOSITION OF KUVAEVITE ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) AND TOLOVKITE ( $\text{IrSbS}$ ): FIRST RESULTS

I.Yu. Badanina<sup>a, #</sup>, V.V. Murzin<sup>a</sup>, K.N. Malitch<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia  
<sup>#</sup>E-mail: innabadanina@yandex.ru

The results of studying the isotope system of sulfur in platinum-group minerals (PGMs) are rare and generally limited to S-isotope data of Ru-Os sulfides from dunite-harzburgite massifs. To partially fill this gap, we for the first time characterized the features of the S-isotopic composition of kuvaevite ( $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ ) and tolovkite ( $\text{IrSbS}$ ) from the Verkh-Neyvinsky dunite-harzburgite massif, a typical representative of the ophiolite association in the Middle Urals. The study employed a number of analytical techniques, including scanning electron microscopy, electron microprobe analysis and a femtosecond laser ablation with a gas source isotope ratio mass spectrometry. The primary PGM assemblage is formed by osmium and iridium minerals, laurite, kuvaevite and Pt-Fe alloys, which are replaced by As-bearing laurite, irarsite, tolovkite and other PGMs of secondary origin. Kuvaevite is characterized by a predominance of Ni over Fe, Cu and Co (Ni/(Ni+Fe+Cu+Co from 0.56 to 0.58), as well as Ir over other platinum-group elements (PGE) (i.e., Ir/(Ir+Rh+Os+Ru+Pt+Pd) = 1.00); tolovkite is characterized by impurities of Pt (0.38–2.86 wt.%), Rh (0.58–1.36 wt.%), Ru (0.31–1.47 wt.%), Ni (0.34–0.74 wt.%), Cu (0.06–1.10 wt.%) and As (0.06–1.44 wt.%). Particularities of the sulfur isotopic composition of kuvaevite ( $\delta^{34}\text{S}$  from 0.9 to 2.1‰,  $\delta^{34}\text{S}$  mean equals to  $1.5 \pm 0.5\text{\textperthousand}$ ,  $n = 4$ ) are indicative of the mantle source with a chondritic S-isotope composition. The heavy sulfur isotope composition of tolovkite ( $\delta^{34}\text{S}$  from 5.0 to 7.8‰;  $\delta^{34}\text{S}$  mean =  $5.9 \pm 0.9\text{\textperthousand}$ ,  $n = 8$ ) indicates the participation of sulfur of crustal origin (for example, isotopically heavy sulfur derived from host sedimentary rocks), being consistent with the secondary origin of the tolovkite. New data support the conclusion about contrasting sources of sulfur and a multistage evolution of PGE mineralization.

*Keywords:* kuvaevite, tolovkite, platinum-group minerals, isotope composition of sulfur, Verkh-Neivinsky dunite-harzburgite massif, Middle Urals