

## Сульфиды и благородные металлы в примитивных островодужных базальтах на примере вулкана Толбачик, Камчатка

М.Е. Зеленский<sup>1</sup>, В.С. Каменецкий<sup>1,2</sup>, Л.В. Данюшевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, 142432, Россия, e-mail volcangas@gmail.com

<sup>2</sup>Университет Тасмании, Private Bag 79, Hobart, TAS 7001, Австралия

Охарактеризованы сульфидные включения в оливинах примитивных базальтов Толбачика в терминах фазового состава, макроэлементов и содержаний благородных металлов.

### Введение

Включения сульфидного расплава в оливинах из примитивных островодужных базальтов могут быть использованы для изучения составов и поведения ранних сульфидных расплавов, которые в конечном итоге формируют магматические сульфидные месторождения. В массивных или вкрапленных сульфидных рудах стадия сульфидной ликвации скрыта поздними процессами, в том числе слиянием капель и усреднением их составов, перекристаллизацией и гидротермальными изменениями. Капли сульфидов в ранних магматических минералах (оливин и хромит) представляют собой наименее модифицированные составы первичных сульфидных расплавов. В данной работе сульфидные глобулы в оливинах (Fo86-92) из магнезиальных высококалийных базальтов Толбачика, а именно, пород конуса 1941 г. и высоты 1004, охарактеризованы с точки зрения фазового состава и содержаний основных и микроэлементов с помощью электронной микроскопии и анализа LA-ICP-MS.

### Общая характеристика сульфидов Толбачика

Глобулы сульфидов (рис. 1а) встречаются приблизительно в одном из 100-150 оливинов конуса 1941 г. и вдвое реже в оливинах конуса «Высота 1004». Глобулы встречаются чаще группами, чем поодиночке. Изредка мелкие глобулы образуют «сульфидные рои» (рис. 1б), состоящие из сотен и тысяч индивидуальных включений.

Размеры глобул варьируют от долей микрона до 250 мк, но большинство заключено в пределах 10-100 мк, форма близка к сферической. Сульфиды могут сидеть непосредственно в оливине или располагаться в силикатном расплавленном включении большего размера (рис. 1а, в). Все составы сульфидов Толбачика относятся к системе Fe-Ni-Cu-S-O. Эту систему можно упростить, исключив кислород, на который приходится не более нескольких мол. %, и который заключен в позднем магнетите. Поскольку отношение Me:S = 0.94 близко к единице, все составы сульфидов Толбачика отображаются на диаграмме FeS-NiS-CuS (рис. 2а), где большинство анализов распределено почти равномерно в пределах треугольника FeS-0,5NiS-0,5CuS. Глобулы конуса 1941 г. и конуса «Высота 1004» имеют приблизительно одинаковые вариации по составам. Более мелкие глобулы из «сульфидных роев» обогащены никелем.

Высокое содержание халькофильных элементов (Ni и Cu) в ранних сульфидах противоречит общепринятой теории образования сульфидных месторождений (Naldrett, 1984), согласно которой вначале образуется сульфидная жидкость пирротинового состава (FeS), и лишь потом она насыщается халькофильными элементами. Однако, согласно альтернативной гипотезе [4], насыщение сульфидных капель непосредственно в момент ликвации может происходить при низких степенях пересыщения по S<sup>2-</sup>, когда сульфидная капля уравнивается с большим объемом силикатного расплава. В этом случае диффузионный поток Ni и Cu в растущую каплю может превосходить поток

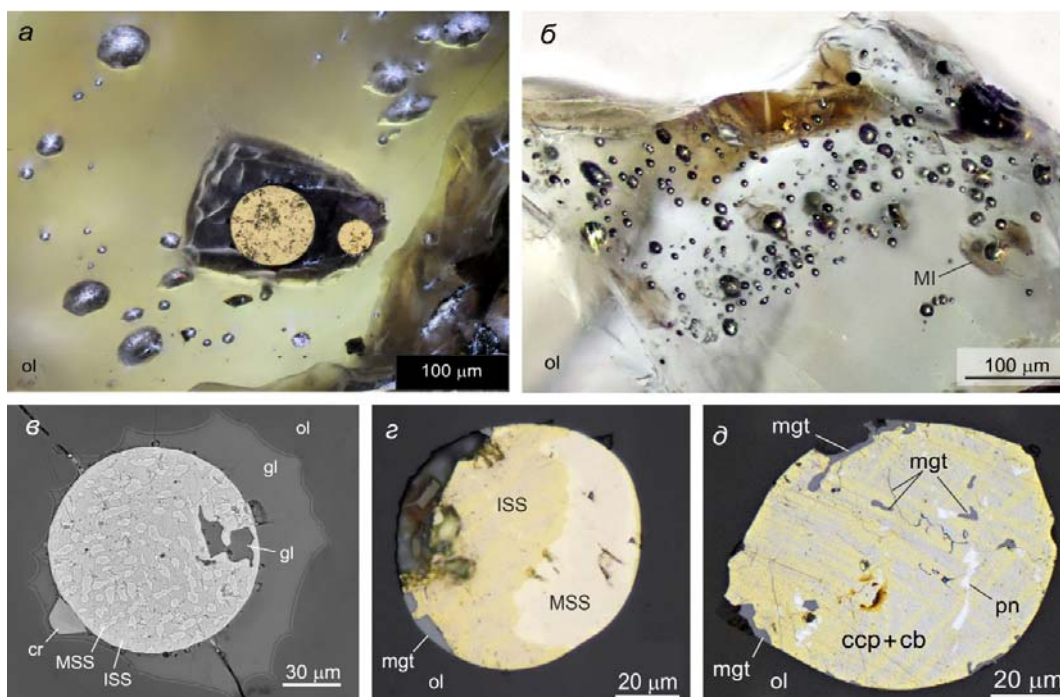


Рис. 1. Сульфиды в оливинах Толбачика: группа глобул в оливине и в силикатном расплавленном включении; комбинация отраженного и бокового света (а), сульфидный рой (б), крупная глобула в силикатном включении, состоящая из закаленной эмульсии несмесимых сульфидных жидкостей MSS и ISS (в), капли эмульсии MSS и ISS объединились в крупные кластеры (г), Твердый раствор ISS распался на ламели халькопирита и кубанита, видны также мелкие выделения пентландита и магнетита (д). MSS – моносульфидный твердый раствор, ISS – промежуточный твердый раствор, сср – халькопирит, cb – кубанит, pn – пентландит, mgt – магнетит, ol – оливин, gl – стекло, cr – хромит, MI – расплавленные включения.

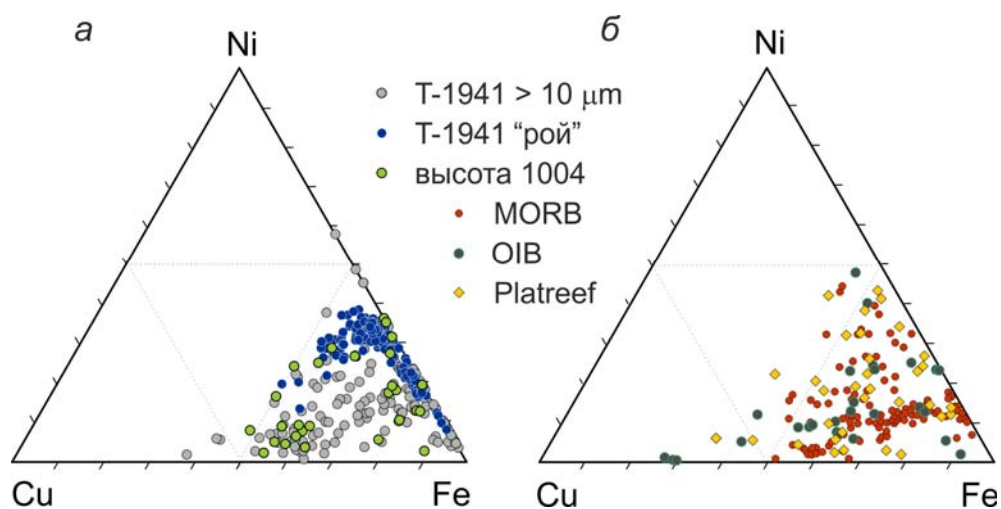


Рис. 2. Составы сульфидов Толбачика (а) и составы сульфидных глобул, найденных в других тектонических обстановках (б): сульфиды срединно-океанических хребтов MORB [2], океанических островов OIB [1] и внутриплитные сульфиды в хромитах Бушвелльда [3].

FeS, что видимо и произошло в магмах Толбачика. Сульфиды из других тектонических обстановок, а также из известных сульфидных месторождений имеют FeS, что видимо

и произошло в магмах Толбачика. Сульфиды из других тектонических обстановок, а также из известных сульфидных месторождений имеют аналогичные вариации по составу (рис. 2б). Фазовый состав сульфидов, по-видимому, зависит от скорости охлаждения в момент извержения и варьирует от визуально гомогенных капель через тонкую и грубую эмульсию MSS и ISS (рис. 1в, г) до полностью раскристаллизованных глобул (рис. 1д), в состав которых входит халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , пентландит  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### Благородные металлы в сульфидах

Сульфиды Толбачика содержат значительное количество золота и платиноидов, которые присутствуют как в виде самостоятельных включений в сульфидную матрицу (микросамородков или «наггетов»), так и в виде твердого раствора в сульфиде. В последнем случае присутствие металлов может быть выявлено при помощи анализа ICP-MS с лазерной абляцией. Наггеты встречаются поодиночке или группами, иногда в значительном количестве (рис. 3) и характеризуются разнообразными составами. Наиболее часто встречаются наггеты составов Au – самородное золото, Pt – самородная платина, теллуриды палладия PdTe и  $\text{Pd}_3\text{Te}$ , и другие соединения с участием Pb и Bi. В то же время, Ru, Os и Ir не были отмечены ни в одном из наггетов в сульфидных глобулах Толбачика.

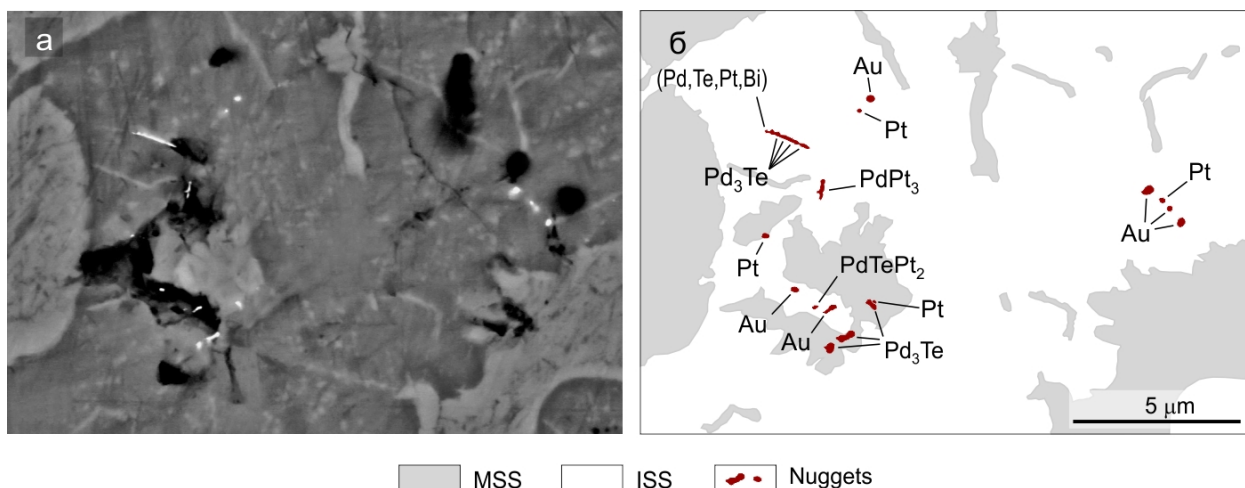


Рис. 3. Микровключения благородных металлов (наггеты) в сульфидах Толбачика: обильные наггеты в сульфидной матрице (а), схема участка (а) с расшифровкой составов (б).

Более интересно распределение благородных металлов в глобулах, измеренное методом LA-ICP-MS (рис. 4). Наивысшая концентрация 436 ppm  $[\text{Au}+\text{PGE}]$  включает 13.3 ppm Au, 115 ppm Pt и 299 ppm Pd, тогда как 40% глобул имеют total  $[\text{Au}+\text{PGE}] < 15$  ppm. Концентрации платиноидов в сульфидах варьируют в значительном диапазоне 2-4 порядка и подчиняются логнормальному распределению, т.е. логарифмы концентраций распределены нормально. Это означает высокую неравномерность распределения, когда значительная часть металла сосредоточена в малом количестве глобул. Так, одна из 19-ти проанализированных сульфидных глобул содержала большее количество Ru, Os и Ir, чем все остальные 18 глобул, вместе взятые. Золото и платиноиды хорошо коррелируют друг с другом, подтверждая таким образом модель диффузионной концентрации металлов в сульфидах. Тем не менее, имеется некоторое количество аномальных концентраций одного или нескольких благородных металлов, которые следует исключить из корреляций и рассматривать отдельно. Такие аномалии могли

возникнуть благодаря улавливанию сульфидной жидкостью микронных и субмикронных фаз, богатых Au-PGE (твердых или жидких), каковые фазы присутствовали в силикатном расплаве ранее момента возникновения сульфидной несмесимости. Присутствие фаз, богатых платиноидами, в базальтовом расплаве подтверждается находкой сульфидной глобулы, содержащей 25 вес. % платиноидов, а также уникальным наггетом в силикатном расплавленном включении в оливине. В последнем случае, наггет размером не более 2 мк состоял из шести платиновых металлов одновременно. Хотя отдельные сульфидные глобулы Толбачика имеют разнообразные составы (рис. 4а), их средний состав приблизительно соответствует сульфидным рудам некоторых крупных месторождений, например, Норильск, Садбери и Риф Меренского, Бушвельд (рис. 4б).

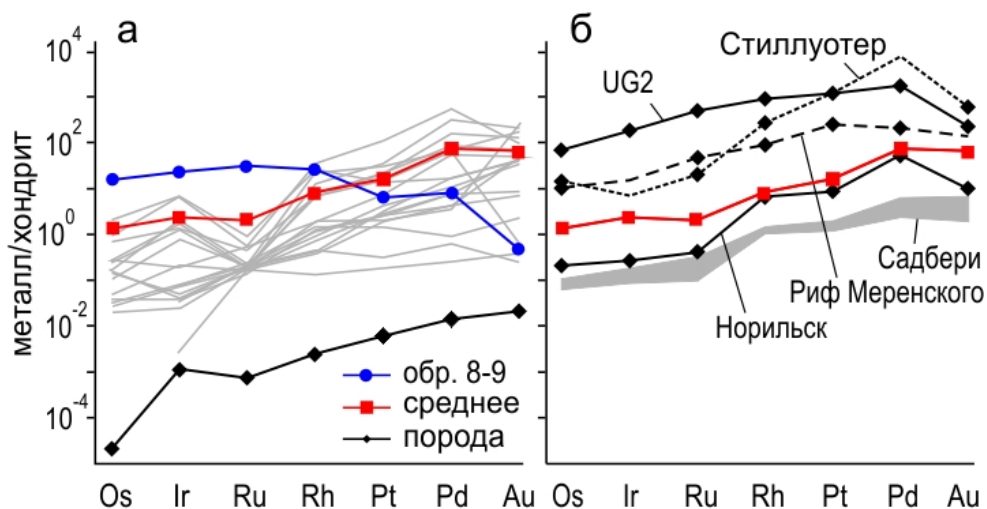


Рис. 4. Благородные металлы в сульфидах Толбачика: нормализованные к хондриту спектры анализированных сульфидных глобулей, а также среднее значение и спектр породы (а), сравнение средних нормализованных к хондриту составов сульфидов Толбачика и составов некоторых известных сульфидных месторождений (б) [5].

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ 16-17-10145.

#### Список литературы

1. *Fleet M.E., and Stone W.E.* Nickeliferous sulfides in xenoliths, olivine megacrysts and basaltic glass // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1990. 105. P. 629-636.
2. *Francis, R.D.* Sulfide globules in mid-ocean ridge basalts (MORB), and the effect of oxygen abundance in FeSO liquids on the ability of those liquids to partition metals from MORB and komatiite magmas // *Chemical Geology*. 1990. 85. P. 199-213.
3. *Holwell D.A., McDonald I., and Butler I.B.* Precious metal enrichment in the Platreef, Bushveld Complex, South Africa: Evidence from homogenized magmatic sulfide melt inclusions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2011. 161. P. 1011-1026.
4. *Mungall J. E.* Kinetic controls on the partitioning of trace elements between silicate and sulfide liquids // *Journal of Petrology*. 43. P. 749-768.
5. *Naldrett A.J.* Magmatic Sulfide Deposits: Geology, geochemistry and exploration. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004. 728 p.