

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт экспериментальной минералогии имени  
Академика Д. С. Коржинского Российской академии наук

*На правах рукописи*



ЗЕЛЕНСКИЙ Михаил Евгеньевич

**РЕДОКС-УСЛОВИЯ КАК ФАКТОР РУДОНОСНОСТИ,  
МЕТАСОМАТОЗА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
В МАНТИИ И НАДСУБДУКЦИОННЫХ МАГМАХ**

1.6.4. Минералогия. Кристаллография. Геохимия, геохимические методы  
поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Черноголовка – 2026

# Оглавление

<b>Введение</b> .....	6
<b>Глава 1. Реакции в системе «вода–оливин» в условиях верхней мантии и нижней коры</b> .....	13
1.1. Окисляющие агенты в мантии.....	13
1.2. Рабочая гипотеза.....	14
1.3. Водород в глубинных оболочках Земли.....	15
1.4. Эмпирические доказательства окисления природного оливина водным флюидом...	16
1.4.1. Отбор образцов и аналитические методы.....	16
1.4.2. Исследования и методы анализа природных образцов.....	17
1.4.3. Флюидно-шпинелевые включения в природных оливинах.....	19
1.4.4. Составы оливина и шпинели.....	21
1.5. Экспериментальные работы.....	25
1.5.1. Исходные экспериментальные материалы.....	25
1.5.2. Техника и условия эксперимента.....	28
1.5.3. Контроль $fO_2$ в экспериментах.....	29
1.5.4. Результаты экспериментов в системе «вода – оливин».....	30
1.5.5. Поведение $SiO_2$ .....	33
1.5.6. Кинетика взаимодействия.....	34
1.6. Термодинамическая оценка летучести и мольной доли $H_2$ , выделяющегося при высокотемпературном взаимодействии воды с оливином.....	35
1.6.1. Механизм взаимодействия вода–оливин.....	35
1.6.2. Термодинамическое моделирование.....	35
1.7. Обсуждение результатов.....	40
1.7.1. Масс-баланс диоксида кремния.....	40
1.7.2. Механизм и скорость высокотемпературного взаимодействия вода–оливин.....	40
1.7.3. Сходства и различия между высокотемпературным взаимодействием воды с оливином и серпентинизацией.....	43
1.7.4. Высокотемпературное взаимодействие вода–оливин: возникновение и масштабы явления и возможная связь с несмесимостью сульфидов.....	43
1.8. Выводы.....	45
<b>Глава 2. Реакции в системе «оливин – Н–О–S флюид» и экстракция никеля из оливина</b> .....	46
2.1. Введение.....	46
2.2. Методы.....	47

2.2.1. Работа с природным образцом.....	47
2.2.2. Методы эксперимента с Н-О-S флюидами и оливином.....	48
Исходные материалы для опытов и загрузка ампул.....	48
Загрузка безводной системы оливин-SO <sub>2</sub> .....	50
Техника эксперимента: установка высокого давления с внутренним нагревом.....	51
Техника эксперимента: установка поршень-цилиндр.....	51
Контроль фугитивности кислорода.....	52
Эксперименты без внешнего буфера.....	52
2.2.3. Обработка ампул после эксперимента и анализ.....	55
Вскрытие ампул.....	55
Определение баланса серы.....	56
Идентификация ионов железа в жидкой фазе.....	56
Инструментальные методы анализа.....	56
2.3. Сульфиды в природных флюидных включениях: преобразование после захвата..	57
2.4. Эксперименты в системе Н-О-S флюид – оливин.....	63
2.4.1. Безводная система оливин-SO <sub>2</sub> при 0,5 ГПа и 1000 °С.....	64
2.4.2. Система оливин-H <sub>2</sub> O-SO <sub>2</sub> при давлении 0,5-0,55 ГПа и температуре 900-1200 °С.....	66
I. Восстановительные условия: внешний буфер IW (железо-вюстит).....	66
II. Промежуточные редокс-условия: внешний буфер NNO (Ni-NiO-H <sub>2</sub> O) или небуферированные опыты (~NNO).....	67
III. Окислительные условия: внешний буфер магнетит-гематит (MН, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O).....	71
2.4.3. Система оливин-H <sub>2</sub> O-SO <sub>2</sub> при 2,7-2,8 ГПа и 1000 °С.....	73
2.4.4. Реальные высокотемпературные фазы или закалочные осадки?.....	74
2.4.5. Составы экспериментальных сульфидов.....	75
2.5. Термодинамическое моделирование и механизмы реакций.....	76
2.5.1. Подход к моделированию в системе «Н-О-S флюид – оливин».....	76
2.5.2. Результаты моделирования.....	77
2.5.3. Поведение SO <sub>2</sub> в Н-О-S флюиде и механизмы реакций.....	81
2.6. Сульфат магния в мантийных перидотитах и реакция с Са-содержащими силикатами.....	84
2.6.1. Взаимодействие оливина с Н-О-S флюидом и проблема сульфата магния.....	84
2.6.2. Присутствие MgSO <sub>4</sub> в мантийных перидотитах: качественный тест.....	85
2.6.3. Обменная реакция между MgSO <sub>4</sub> и Са-содержащими силикатами.....	86
2.7. Обсуждение результатов: эксперименты, расчеты и реальная мантия.....	89

2.8. Преобразование оливина и рудообразование.....	90
2.9. Выводы.....	92
<b>Глава 3. SiO<sub>2</sub>-индуцированный метасоматоз оливиновых пород в присутствии серы.....</b>	<b>93</b>
3.1. Введение.....	93
3.2. Геологический контекст и распространенность ксенолитов.....	95
3.3. Методы.....	99
3.4. Результаты.....	101
3.4.1. Ксенолиты Шивелуча.....	101
3.4.2. Особенности минерального состава гарцбургитов.....	113
Оливин.....	113
Ортопироксен.....	113
Хромшпинель.....	115
Другие минералы.....	116
3.4.3. Сульфиды в гарцбургите.....	116
3.4.4. Сульфаты в гарцбургите.....	120
3.4.5. Изотопный состав серы в ксенолитах.....	122
3.4.6. Никель в несulfидных минералах.....	123
3.5. Обсуждение результатов.....	124
3.5.1. Рабочая гипотеза происхождения гарцбургитов Шивелуча.....	124
3.5.2. Происхождение дунитового протолита.....	125
3.5.3. Андезит как вмещающая порода для мантийных ксенолитов.....	127
3.5.4. Метасоматоз против десерпентинизации.....	127
3.5.5. Метасоматический агент или взаимодействие с вмещающим расплавом.....	128
3.5.5. Ангидрит в гарцбургитовых ксенолитах: высокотемпературный метасоматический или низкотемпературный/гидротермальный.....	129
3.5.6. Происхождение серы.....	129
3.5.7. Мантийный метасоматоз в присутствии серы.....	130
3.5.8. Сульфидно-сульфатная ассоциация и состояние окисления серы в расплаве/флюиде, отделяющемся от слэба.....	131
3.5.9. Масс-баланс никеля.....	133
3.6. Выводы.....	134
<b>Глава 4. Жидкостная сульфидно-силикатная несмесимость в окисленных надсубдукционных магмах.....</b>	<b>135</b>
4.1. Введение.....	135

4.2. Геологическое описание: вулкан Толбачик и исследуемые породы.....	136
4.3. Образцы и методы.....	137
4.4. Результаты.....	142
4.4.1. Составы пород, оливина и расплавных включений.....	142
4.4.2. Сульфидные глобулы в оливине.....	146
4.4.3. Химический состав сульфидов Толбачика.....	148
4.4.4. Фазовый состав сульфидов Толбачика.....	153
4.4.5. Исследование сульфидов: визуализация сульфидов на оптическом и электронном микроскопе и элементное картирование.....	157
4.4.6. Кристаллизация раннего магнетита.....	161
4.4.7. Пористые сульфиды и растворимость воды в сульфидном расплаве.....	162
4.5. Обсуждение результатов.....	163
4.5.1. Вариативность состава сульфидного расплава.....	163
4.5.2. Коэффициенты распределения металлов и R-фактор.....	166
4.5.3. Кинетический контроль составов сульфидных расплавов.....	166
4.5.4. Высокие концентрации серы и степень окисления расплава.....	167
4.5.5. Распределение сульфидных расплавов в магматическом резервуаре.....	169
4.6. Выводы.....	170
<b>Глава 5. Благородные металлы в сульфидах надсубдукционных магм.....</b>	<b>172</b>
5.1. Введение.....	172
5.2. Образцы и методы.....	173
5.2.1. Аналитические условия.....	174
5.2.2. Анализ микрочастицы сплава ЭПГ.....	174
5.2.3. Анализ LA-ICP-MS.....	175
5.3. Результаты.....	176
5.3.1. Сульфиды Толбачика.....	176
5.3.2. Фазы благородных металлов в сульфидах.....	176
5.3.3. Внешний вид и пространственное распределение микровключений.....	178
5.3.4. Состав микровключений благородных металлов.....	179
5.3.5. Концентрации микроэлементов в сульфидных глобулах.....	182
5.4. Обсуждение результатов.....	187
5.4.1. Микровключения благородных металлов в сульфидной матрице.....	187
5.4.2. Статистика концентраций элементов в сульфидных глобулах.....	188

5.4.3. Косвенные доказательства присутствия в силикатном расплаве фаз, богатых Au–ЭПГ.....	190
5.4.4. Прямое доказательство присутствия частиц ЭПГ в силикатном расплаве.....	194
5.4.5. Частичное растворение сульфидного расплава, содержащего ЭПГ.....	196
5.4.6. Сульфиды Толбачика и магматические сульфидные руды.....	196
5.5. Выводы.....	198
<b>Глава 6. Благородные металлы в породах надсубдукционной мантии и мантийных расплавах.....</b>	<b>199</b>
6.1. Введение.....	199
6.2. Методы анализа благородных металлов в породах.....	200
6.3. Результаты и обсуждение.....	203
6.3.1. Исследованные образцы.....	203
6.3.2. Концентрации ЭПГ+Au в вулканитах и ультраосновных ксенолитах Курило-Камчатского сегмента зоны субдукции.....	203
6.3.3. Фракционирование ЭПГ+Au в магматическом процессе.....	209
6.3.4. Графическое отображение фракционирования ЭПГ в магме.....	213
6.3.5. Хромшпинель как минерал-концентратор ЭПГ в магматических и мантийных породах.....	216
6.3.6. Баланс ЭПГ в окисленных перидотитах Камчатки.....	223
6.3.7. Собственные фазы ЭПГ в мантийных перидотитах.....	224
6.3.8. Собственные фазы ЭПГ в силикатных расплавах.....	226
6.4. Выводы.....	230
<b>Заключение.....</b>	<b>231</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>232</b>

## Введение

### Актуальность

Мантийные перидотиты являются главным источником вещества для формирования основных и ультраосновных магм Земли в различных геодинамических обстановках (Hofmann, 1997; Niu, 1997; Green et al., 2001; Sobolev et al., 2005; Arai et al., 2007; Schmidt and Jagoutz, 2017; Thakurta, 2018, и другие работы). В зонах субдукции астеносферная мантия вовлекается в конвекцию в мантийном клине (van Keken, 2003; Wiens et al., 2008), обмениваясь веществом с субдуцирующей плитой и вышележащей континентальной корой (напр., Stern, 2002). При дегидратации и плавлении субдуцируемой литосферы выделяются флюиды и расплавы, вызывающие метасоматоз (Menzies and Hawkesworth, 1987; Maury et al., 1992; McInnes et al., 2001; O'Reilly and Griffin, 2013) или инициирующие частичное плавление вышележащих перидотитов мантийного клина (Tatsumi, 1989; Stern, 2002; Leeman, 2020), что способствует генерации магм и приросту континентальной коры.

Важным аспектом метасоматических преобразований мантийных пород является поведение металлов, которые принято называть «рудными» - это, прежде всего, медь и никель, которые формируют магматические сульфидные Cu-Ni месторождения (Naldrett, 2004), и гигантские Cu-Mo-Au порфировые месторождения (Sillitoe, 1972, 1973). В качестве малых элементов в месторождениях, связанных с основными и ультраосновными породами, всегда присутствуют элементы платиновой группы (ЭПГ) Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. Распределение и миграция Cu-Ni-Au-ЭПГ в породах и минералах-концентраторах мантийного клина (шпинелиды, сульфиды и собственные фазы) в ходе метасоматических преобразований и в мантийных расплавах важно для понимания генезиса и поисковых критериев магматических сульфидных, гидротермальных сульфидных (порфировых) и других типов руд, содержащих эти металлы в концентрированном виде.

Флюиды играют ключевую роль в метасоматозе и частичном плавлении мантийных пород (Yoder and Tilley, 1962; Ulmer, 2001; Tatsumi, 2005; O'Reilly and Griffin, 2013). Химически активные водород и сера, входящие в состав флюидов, способны существовать в различных валентных состояниях: от -2 до +6 для серы и от 0 до +1 для водорода (отрицательные степени окисления водорода в земных условиях не фиксируются). Совместно с поливалентными металлами, в первую очередь железом, водород и сера участвуют в реакциях, определяющих редокс-потенциал (фугитивность кислорода,  $fO_2$ ) пород, флюидов и силикатных расплавов мантийного клина (Mungall, 2002; Zellmer et al., 2015; Benard et al., 2018).

Поведение элементов может сильно меняться в зависимости от  $fO_2$  среды. Например, сера традиционно относится к летучим элементам, но в окисленном виде образует

тугоплавкий минерал – ангидрит. Растворимость серы в силикатном расплаве и коэффициенты распределения между расплавом и флюидом существенно зависят от степени окисления расплава. Зависимость поведения от  $fO_2$  среды проявляют и элементы платиновой группы, также характеризующиеся поливалентностью.

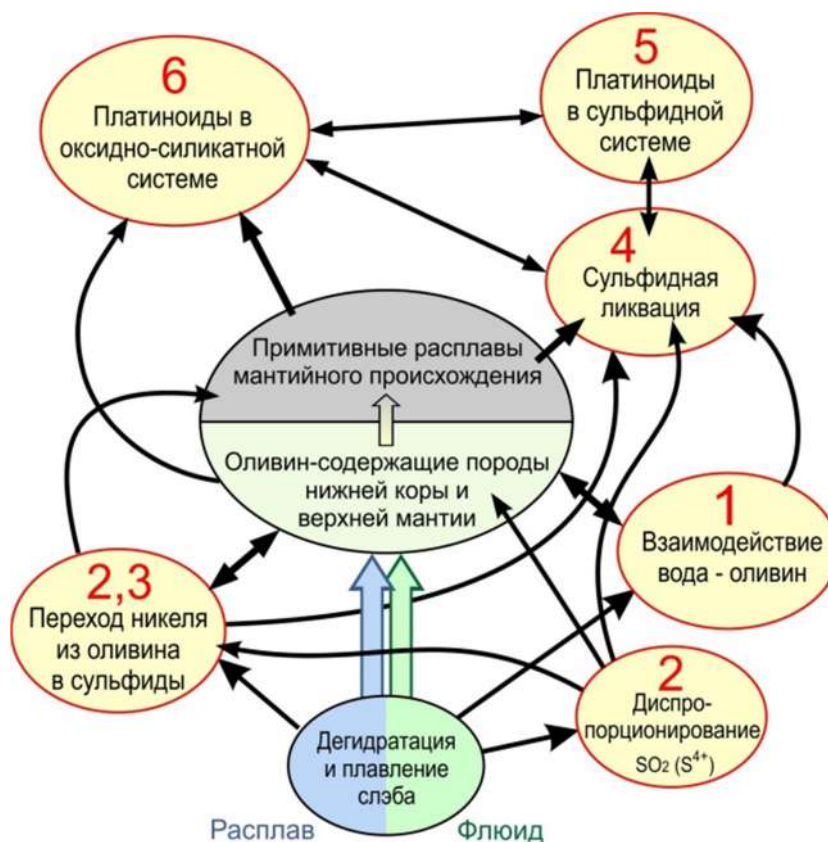
Таким образом, редокс-условия влияют на перераспределение халькофильных и сидерофильных элементов, способствуя их концентрации в мантийных резервуарах, мантийных магмах или специфических минералах, а также в магматических и гидротермальных месторождениях. Несмотря на существенные успехи, механизмы метасоматоза в субдукционной обстановке остаются предметом активных исследований (Arai et al., 2003; Bénard and Ionov, 2013; O'Reilly and Griffin, 2013; Перчук и др., 2019; Шарапов и др., 2020). Не до конца изучены составы и природа компонентов, поступающих из слэба и извлекаемых из мантии, а также условия, при которых эти элементы вовлекаются в рудогенез. В рамках данной проблематики остаются актуальными следующие частные вопросы:

- Как флюиды, отделяющиеся от субдуцирующей плиты, влияют на редокс-потенциал мантийных пород?
- Каким образом в процессе мантийного метасоматоза осуществляется перенос и концентрирование халькофильных (S, Cu) и сидерофильных (Ni, Au, ЭПГ) элементов в перидотитах мантийного клина?
- Как протекает фракционирование этих элементов в ходе эволюции мантийных расплавов?

**Целью настоящего исследования** является поиск возможных ответов на ранее сформулированные вопросы, касающиеся механизмов метасоматоза и перераспределения рудных элементов в мантийных и магматических условиях. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Определить параметры системы «оливин – водный флюид» при давлениях и температурах, превышающих область устойчивости серпентина, с использованием природных образцов, экспериментальных данных и термодинамического моделирования;
- Изучить поведения соединений серы в системе «оливин – H–O–S флюид» при высоких P–T параметрах экспериментально и путем термодинамического моделирования;
- Выполнить анализ минерального, химического и изотопного состава мантийных ксенолитов, примитивных мантийных базальтов, фенокристаллов в базальтах, а также расплавных и сульфидных включений в минералах из Курило-Камчатской зоны субдукции.

Исследуемые **объекты** представляют собой сложную систему с множественными взаимосвязями, условно описываемую как «клубок сущностей» (Рис. 1).



**Рисунок 1.** Взаимосвязи между сущностями защищаемых положений диссертации и исследуемыми объектами.

### Фактический материал и методы исследования

1. Полевые работы. Основной материал был собран автором в 2016–2023 гг. на территории Камчатки и Курильских островов. Объектами исследования стали вулканы Камчатки: Валовая, Шивелуч, Харчинский, Заречный, Ключевской, Безымянный, Толбачик, Бакенинг и Авачинский, а также вулкан Чиринкотан на Курилах. Дополнительные образцы были предоставлены А.В. Колосковым, А.Б. Белоусовым и Н.В. Горбач.

2. Экспериментальные исследования. Выполнены на базе ИЭМ РАН (Черноголовка) с использованием установок высокого давления (500–600 МПа, 900–1250 °С), а также аппарата типа «поршень–цилиндр» при давлении до 2.8 ГПа. Всего проведено около 100 экспериментов. Гомогенизация расплавленных включений осуществлялась при атмосферном давлении с контролируемыми восстановительными условиями.

3. Аналитические методы. Включали комплексное изучение образцов: прозрачно-полированных шлифов, расплавных и сульфидных включений с применением оптической и электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, КР-спектроскопии, рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с автоклавным разложением, а также определение содержания ЭПГ и золота методом ICP-MS после предварительного концентрирования с сульфидом никеля (NiS) и изотопного разбавления. Методом лазерной абляции с масс-спектрометрией определялись концентрации главных, малых элементов, ЭПГ и золота в силикатных, оксидных и сульфидных минералах. Проводилась экстракция сульфидных и сульфатных форм серы и определение ее изотопного состава методом масс-спектрометрии, а также анализ летучих компонентов и изотопного состава серы в расплавных включениях методом вторичной ион-масс-спектрометрии (SIMS).

Анализы были выполнены в лабораториях ИЭМ РАН (Черноголовка), ИГЕМ РАН, ГИН РАН, МГУ (Москва), ИГМ СО РАН (Новосибирск), ИЗК РАН (Иркутск), Университете Тасмании (Хобарт, Австралия), CNRS (Нанси, Франция), а также в коммерческой лаборатории Geolabs (Садбери, Канада).

#### **Защищаемые положения:**

1. Установлено, что взаимодействие мантийного перидотита с водным флюидом при температурах выше области устойчивости серпентина сопровождается высокотемпературным окислением  $Fe^{2+}$  оливина до  $Fe^{3+}$  с образованием высокомагнезиального оливина, магнетита–магнезиоферрита и генерацией  $H_2$ , что представляет собой важный редокс-механизм мантийного метасоматоза, определяющий поведение соединений серы и состав шпинелидов в надсубдукционной мантии.

2. Взаимодействие окисленного H–O–S флюида субдукционного происхождения с мантийным оливинам  $(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4$  приводит к образованию Fe–Ni-сульфидов и  $H_2S$ -содержащих метасоматических флюидов. Процесс обеспечивает перенос никеля из тугоплавкого оливина в легкоплавкую сульфидную фазу и формирование флюидных систем, потенциально связанных с надсубдукционным гидротермальным рудообразованием.

3. Показано, что взаимодействие мантийного оливина  $(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4$  с надсубдукционными расплавами, богатыми  $SiO_2$ - и S, приводит к метасоматическому формированию гарцбургитов с волокнистым и радиально-лучистым ортопироксеном, и сопровождается мобилизацией Ni из оливина в сульфидные фазы. Метасоматизированные перидотиты такого типа могут служить источником надсубдукционных магм, обогащенных никелем и серой.

4. Установлено, что при высокой концентрации общей серы (до 1.2 мас.%) примитивные надсубдукционные магмы способны достигать сульфидного насыщения и инициировать сульфидную ликвацию даже в окислительных условиях ( $fO_2 \geq QFM+1.5$ ). Низкая степень пересыщения расплава по FeS обеспечивает диффузионное равновесие между силикатным и сульфидным расплавами и эффективное концентрирование Ni и Cu уже в ранних сульфидных жидкостях.

5. Фракционирование элементов платиновой группы и Au в мантийных перидотитах и надсубдукционных магмах контролируется фугитивностью кислорода и серы в системе ( $fO_2$ ,  $fS_2$ ). В окислительных условиях Ir, Os, Ru и Rh концентрируются преимущественно в хромшпинели, тогда как Pt и Pd на поздних стадиях эволюции магмы способны отделяться от силикатного расплава в виде многокомпонентных Fe–Cu–Au–S–Se–Te-содержащих жидкостей, а также собственных минеральных фаз.

### **Научная новизна работы**

1. 1. Уточнены характеристики взаимодействия компонентов в системе «оливин-водный флюид» при температурах  $>700$  °C (за пределами поля стабильности серпентина) и давлениях 0,5-20 килобар с использованием эксперимента, термодинамического моделирования и исследования природных образцов. 2. Впервые показано, что в условиях верхней мантии никель может перераспределяться из тугоплавкого оливина в легкоплавкие сульфидные фазы, что делает его доступным для последующего вовлечения в магматические расплавы при частичном плавлении. Перераспределение Ni может происходить как при воздействии богатых  $SiO_2$  расплавов с преобразованием оливина в ортопироксен, так и под влиянием H–O–S флюида, который преобразует оливин в тальк-ортопироксеновый агрегат с Fe–Ni сульфидами и сульфатом магния. Одновременно происходит восстановление флюида. 3. Впервые достоверно зафиксировано присутствие существенного количества сульфатных минералов (ангидрит, барит, щелочные сульфаты) в мантийных ксенолитах. Их генезис связан с метасоматозом, вызванным воздействием флюидов и расплавов, поступающих от субдуцирующей плиты. 4. Впервые исследована несмесимость между силикатными и сульфидными жидкостями в примитивных надсубдукционных магмах и показана ее роль в концентрации металлов. 5. Впервые изучены условия концентрирования и формы присутствия элементов платиновой группы и золота в несмесимых сульфидных расплавах, отделяющихся от примитивных надсубдукционных магм. 6. Проведено системное исследование содержания ЭПГ и Au в метасоматически преобразованных перидотитах Камчатки и комплементарных базальтах. Установлены минералы–концентраторы благородных металлов: хромшпинель, сульфиды и собственные фазы ЭПГ.

### **Практическая значимость**

Полученные данные о поведении Ni, Cu, Au и элементов платиновой группы в условиях надсубдукционного метасоматоза и сульфидной ликвации могут использоваться при интерпретации генезиса Ni–Cu–PGE минерализации в основных и основных-ультраосновных комплексах. Установленная зависимость распределения ЭПГ между хромшпинелью, сульфидными расплавами и собственными минеральными фазами от фугитивности кислорода и серы может быть использована при разработке минералогическо-геохимических критериев оценки потенциальной рудоносности хромититов и связанных с ними магматических систем.

Парагенезис высокомагнезиального оливина с магнезиальным магнетитом, возникающий при взаимодействии системы «вода–оливин», является индикатором высокотемпературных редокс-процессов, сопровождающихся перераспределением серы и образованием сульфидной минерализации в ультраосновных породах.

### **Публикации и финансирование работы**

Материалы диссертации были опубликованы в пятнадцати статьях в ведущих международных журналах: Earth and Planetary Science Letters (2), Geology (1), Geochimica et Cosmochimica Acta (1), Chemical Geology (2), Contributions to Mineralogy and Petrology (1), Lithos (4), Frontiers in Earth Science (1), American Mineralogist (1), Minerals (1). В том числе, тринадцать из пятнадцати статей опубликованы в журналах первого квартиля (Q1) по данным Web of Science на дату публикации. Имеются также публикации, индексируемые РИНЦ. Исследования были выполнены при поддержке грантов РФФИ № 16-17-10145, № 16-17-10145 (продление) и № 21-17-00122, а также в рамках госзаданий НИР ИЭМ РАН.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Объем диссертации 259 страниц, включая 98 рисунков и 43 таблицы. Список литературы содержит 348 наименований.

### **Благодарности**

Работа выполнялась в лаборатории Физико-химических проблем магматизма ИЭМ РАН. Автор благодарен всем институтским коллегам и всем соавторам, которые участвовали и помогали в исследовательской работе и в публикации статей, и в частности, В.С. Каменецкому, который вдохновил автора на исследования в области сульфидной ликвации и геохимии платиноидов. Работе способствовали плодотворные научные дискуссии с А.Г.

Симакиным, А.В. Поляковым, Ю.А. Тараном, Б.Г. Покровским, и другими исследователями. Автор благодарит всех многочисленных аналитиков за прекрасные данные, и в особенности А. Некрасова, М. Каменецкую и Д. Матвеева за электронно-микроскопические исследования, и А. Каримова, И. Белоусова и В. Абрамову за исследования элементного состава минералов методом LA-ICP-MS. Автор благодарит за помощь в полевых работах сотрудников ИВиС ДВО РАН Н. Горбач и Д. Савельева, а также А. Кораблева. Автор признателен А.Б. Белоусову и А.В. Колоскову за предоставленные образцы. Особую признательность автор выражает С.Б. Бортниковой и К.И. Шмуловичу за многолетнюю мотивацию, без которой работа над диссертацией была бы невозможна.

# Глава 1. Реакции в системе «вода–оливин» в условиях верхней мантии и нижней коры

## 1.1. Окисляющие агенты в мантии

Редокс-потенциал (часто выражаемый через фугитивность кислорода,  $fO_2$ ) является одним из ключевых параметров, определяющих минеральные парагенезисы, состав флюидов, распределение элементов между сосуществующими фазами и физико-химические свойства пород (Frost and McCammon, 2008; Cottrell et al., 2021). С химической точки зрения  $fO_2$  реализуется через валентное состояние элементов с переменной валентностью, таких как Fe (основной регулятор), а также Ti, V, Cr и летучие компоненты H, C и S, способные существенно влиять на степень окисления пород и флюидов в нижней коре и верхней мантии (Canil et al., 1994; Mungall, 2002; Richards, 2014 и другие работы).

Породы мантийного клина над субдуцирующей плитой характеризуются более высокими значениями  $fO_2$  (от  $-0.5$  до  $+2.5$  log единиц относительно буфера фаялит–магнетит–кварц,  $\Delta FMQ$ ), чем породы кратонной литосферы ( $-3$  до  $+0.5$ ; Ballhaus, 1993; Frost and McCammon, 2008) или мантия под срединно-океаническими хребтами ( $-1.5$  до  $+1.5$ ; Cottrell et al., 2021). Более окисленную природу надсубдукционной мантии обычно объясняют взаимодействием изначально восстановленных мантийных пород с окисленными компонентами, поступающими из субдукционного флюида и/или гидросиликатного расплава, возникающих в процессе дегидратации погружающейся литосферы.

Химическая природа окисляющего агента в мантии остается предметом обсуждений. В числе возможных кандидатов рассматриваются вода (Brandon and Draper, 1996; Iacovino et al., 2020), трехвалентное железо, транспортируемое слэб-расплавами или сверхкритическими флюидами (Mungall, 2002), сульфат-ион в составе флюида (Alt et al., 2012; Tomkins and Evans, 2015; Pons et al., 2016), а также сульфат в гидросиликатном расплаве (Benard et al., 2018).

Согласно Brandon and Draper (1996), вода в составе субдукционного флюида способна окислять  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  по реакции:



которую можно представить в виде двух полуреакций:



По принципу Ле Шателье, для протекания реакции (1-1) необходимо либо удаление образующегося  $H_2$ , либо его участие в последующих восстановительных реакциях (Frost and Ballhaus, 1998; Brandon and Draper, 1998). Ранее предполагалось, что реакция (1.1) не

реализуема в условиях мантии из-за невозможности удаления водорода (Frost and Ballhaus, 1998). Однако более поздние исследования показали, что  $H_2$  может быть захвачен окружающим перидотитом (Tollan and Hermann, 2019), включая номинально безводные минералы (Moine et al., 2020). Iacovino et al. (2020) на основании термодинамических расчетов предположили, что вода, отделяющаяся при десерпентинизации слэба, способна окислять мантийные породы, а выделяющийся водород выносится с надсубдукционными магмами.

Если при гипотетическом окислении мантийных пород водой выделяется водород и возникает проблема с его «утилизацией», то при воздействии других элементов с переменной валентностью выделения летучих компонентов не происходит. Масс-балансовые расчеты свидетельствуют, что присутствующих в слэб-флюиде количеств ионов  $S^{4+}$ ,  $S^{6+}$  или  $Fe^{3+}$  в расплаве может быть достаточно для окисления пород без участия воды как окислителя (Mungall, 2002; Tomkins and Evans, 2015; Benard et al., 2018). В данной парадигме  $H_2O$  в мантийных системах выполняет лишь транспортную, а не окислительную функцию.

## 1.2. Рабочая гипотеза

Наши исследования показывают, что при определенных условиях вода может выступать как окислитель, взаимодействуя с оливин-содержащими породами при параметрах выше поля стабильности наиболее стабильного полиморфа серпентина – антигорита ( $>700$  °C). Прямые доказательства данной гипотезы были получены при изучении специфических флюидно-шпинелевых включений в ультраосновных ксенолитах, отобранных из лав Камчатки и Курильских островов, а также в ультраосновном ксенолите вулкана Хуалалаи (Гавайи). *Окисление  $Fe^{2+}$  в оливине водой возможно лишь при условии эффективного отвода  $H_2$  из зоны реакции, т.е. в условиях открытой системы.* Преобразование  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  и его фиксация в устойчивых минералах, таких как шпинель, способствует изменению редокс-потенциала среды, включая расплав и флюид. Данные выводы подтверждаются природными образцами, лабораторными экспериментами и термодинамическим моделированием. Результаты исследования природных образцов были верифицированы НРНТ экспериментами при 500–600 МПа и 1000–1250 °C (High Pressure High Temperature – Высокое Давление, Высокая Температура) и термодинамическими расчетами, охватывающими более широкий диапазон условий. Предполагается, что такие реакции могут играть важную роль в изменении окислительно-восстановительных условий мантийного клина, а также могут происходить в оливиновых кумулятах, способствуя восстановлению остаточных расплавов и флюидов.

## 1.3. Водород в глубинных оболочках Земли

Водород присутствует в земных флюидах преимущественно в форме воды (H<sub>2</sub>O), а также в виде соединений серы и углерода – например, H<sub>2</sub>S и углеводородов (Wood et al., 1990; Kadik et al., 2004; Кадик, 2006; Сокол и др., 2020; Zgonnik, 2020). В условиях нижней коры и верхней мантии водород может входить в составы силикатных расплавов, гидроксилсодержащих минералов (флогопит, амфибол, брусит, клиногумит), а также в виде структурных дефектов в номинально безводных минералах (Thompson, 1992; Сокол и др., 2018; Tollan and Hermann, 2019; Moine et al., 2020).

Молекулярный водород (H<sub>2</sub>) также присутствует в глубинных флюидах, однако его стабильность определяется равновесиями окислительно-восстановительных реакций:



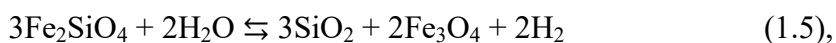
При понижении температуры H<sub>2</sub> может рекомбинировать, однако кинетические факторы нередко способствуют его сохранению в составе флюида (Giggenbach, 1987).

Генерация дополнительных количеств H<sub>2</sub> с соответствующим восстановлением флюида возможна в условиях, когда кислород воды окисляет компоненты с низкими степенями окисления. Железо в оливине Fe<sup>2+</sup> – основной кандидат на такую роль среди мантийных минералов (оливин, пироксены, амфиболы). Соответствующие процессы фиксируются, в частности, при низкотемпературном гидротермальном метаморфизме ультраосновных пород с образованием серпентина (Sleep et al., 2004; McCollom and Bach, 2009; Evans, 2010; Zgonnik, 2020). Из обобщенного уравнения серпентинизации (Evans, 2010) следует, что при реакции оливина с водой одновременно образуется магнетит:



Реакция (1.4) происходит преимущественно при температурах ниже 300 °C и не реализуется при более высоких значениях, выходящих за пределы стабильности антигорита (~700 °C). Небольшие потоки водорода, обычно выносимые термальными водами, действительно известны в зонах серпентинизации ультраосновных массивов и офиолитов (например, Таран и др., 2023).

Генерация молекулярного водорода в глубинных оболочках Земли, связанная с реакцией (1.1), до недавнего времени рассматривалась исключительно в теоретическом аспекте. Наши новые данные по природным объектам, в совокупности с лабораторными экспериментами и термодинамическими расчетами подтверждают, что при давлениях 50–2000 МПа и температурах 700–1500 °C H<sub>2</sub>O может окислять Fe<sup>2+</sup> в оливине с выделением H<sub>2</sub>, согласно упрощенной реакции:



где  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  – фаялитовый компонент оливина. Реакция (1.5) протекает при условии диффузионного удаления водорода из зоны реакции или его немедленного расходования в восстановительных реакциях. Окисление оливина с выделением водорода изменяет локальный редокс-потенциал пород и может влиять на состав флюидов и расплавов.

## 1.4. Эмпирические доказательства окисления природного оливина водным флюидом

### 1.4.1. Отбор образцов и аналитические методы

Ультраосновные ксенолиты вулкана Ключевской были отобраны в аллювиальных отложениях временных ручьев, и непосредственно из базальтовых лавовых потоков кратера Апахончич (Рис. 1.1А), образовавшихся в результате извержения 1945 года на восточном склоне вулкана ( $55.991^\circ\text{N}$ ,  $160.843^\circ\text{E}$  –  $56.001^\circ\text{N}$ ,  $160.785^\circ\text{E}$ ).



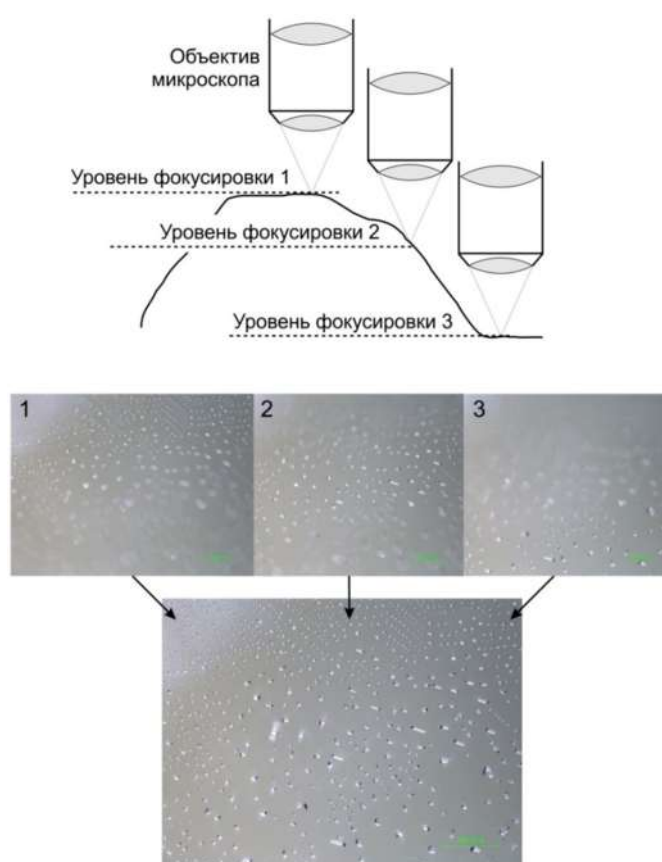
**Рисунок 1.1.** (А) Ультраосновной ксенолит (дунит) в базальтовом лавовом потоке Апахончич, влк. Ключевской, Камчатка. (Б) Ультраосновной ксенолит (лерцолит) в андезите вулкана Чиринкотан, Курильские о-ва.

Ксенолиты и магнезиальные базальты вулкана Толбачик были извлечены из рыхлых шлаковых отложений, расположенных к востоку от конуса извержения 1941 года ( $55.789^\circ\text{N}$ ,  $160.336^\circ\text{E}$ ). Кристаллы магматического оливина (вкрапленники) отбирали из раздробленного базальта Толбачика под бинокулярным микроскопом. Ксенолиты, ассоциированные с вулканом Чиринкотан (Рис.1.1Б), были обнаружены в крупных андезитовых валунах на береговой линии одноименного острова, расположенного на Западных Курилах ( $48.969^\circ\text{N}$ ,  $153.493^\circ\text{E}$ ). Дунитовый ксенолит с Гавайских островов был получен из коллекции

Тасманийского университета UTAS (каталожный номер 46374); он происходит из щелочного базальтового потока вулкана Хуалалаи (остров Гавайи), датированного примерно 1800 г. до н.э. (см., например, Clague, 1987). Ксенолиты оливинных кумулятов были собраны из обнажений магнезиальных базальтов острова Итуруп (Курильские острова; 45.215°N, 147.824°E).

#### 1.4.2. Исследования и методы анализа природных образцов

*Фотографии в видимом свете.* Фотографирование роев включений в ксенолитах и магматическом оливине проводилось в косом проходящем свете с использованием тринокулярного микроскопа Nikon Eclipse LV100N-POL.



**Рисунок 1.2.** Схема реализации технологии «мультифокус». Объект фотографируется на нескольких уровнях, затем программа «сшивает» изображения, используя только участки с наивысшей резкостью.

Для повышения глубины резкости изображения обрабатывались методом «Мультифокус» (объединение последовательных снимков, полученных на различных уровнях фокуса, Рис. 1.2). В результате удается получать объемные изображения микроскопических объектов со значительной протяженностью по вертикали. На практике требуется 20–40

последовательных изображений на разных уровнях фокусировки. Под «косым светом» в данном случае понимается освещение под углом 30–45° сбоку, обеспечивающее повышение контрастности микроструктур. Для реализации метода «Мультифокус» применяли бесплатные программные решения:

Picolay (Heribert Cypionka, <http://www.picolay.de/>) и CombineZP (Alan Hadley, <https://combinezp.software.informer.com/>).

Оценка объема флюидных включений и кристаллов шпинели производилась по микрофотографиям. Сначала измерялась площадь объекта на изображении, затем приближенный объем вычислялся по формуле:

$$V = \frac{4}{3} \pi^{-0.5} A^{1.5} \quad (1.6)$$

где  $A$  – измеренная площадь проекции, а  $V$  – расчетный объем. Эта аппроксимация наилучшим образом работает для объектов, близких к сферическим и находящимся в прозрачной среде, и дает относительную погрешность в пределах нескольких десятков процентов для вытянутых или неправильной формы включений. Учитывая, что объемы варьируют в диапазоне четырех порядков, такая погрешность была признана приемлемой для сравнительного анализа.

*Исследования на электронном микроскопе.* Образцы ксенолитов и магматического оливина изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan II ХМУ (Институт экспериментальной минералогии, Черноголовка, Россия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS). Подготовка образцов включала механическую полировку. Химический состав оливина, шпинели и других фаз определяли методом локального микроанализа с помощью EDS при следующих параметрах: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 0,3–10 нА, время сбора данных – 70–200 с. Предел обнаружения концентраций малых элементов (например, Ca, Mn и Ni в оливине) оценивался по соотношению сигнал/шум и составлял около 0,04 мас. % при времени накопления 100 с.

При анализе мелких кристаллов шпинели, попадающих в зону возбуждения рентгеновского излучения вместе с оливином, для устранения вклада последнего в полученные данные применялась коррекция содержания MgO и FeO по формулам:

$$\text{MgO}_{\text{corr}} = \text{MgO}_{\text{meas}} - \text{SiO}_2_{\text{meas}} \times 2 \times (\text{Mg}\#)/100 \quad (1.7),$$

$$\text{FeO}_{\text{corr}} = \text{FeO}_{\text{meas}} - \text{SiO}_2_{\text{meas}} \times 2 \times (100 - \text{Mg}\#)/100 \quad (1.8),$$

где индексы *meas* и *corr* обозначают измеренные и скорректированные значения соответственно, все содержания указаны в молярных процентах, а  $\text{Mg}\# = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) \times 100$ .

*Карты элементов.* Картирование распределения элементов с высоким разрешением проводилось на микроскопе Versa 3D Dual Beam SEM/FIB (Институт физики твердого тела

РАН, Черноголовка, Россия), оснащенном полевой эмиссионной пушкой. Параметры съемки: ускоряющее напряжение – 10 кВ, рабочее расстояние – 10 мм, время картирования – 12 часов. Химический анализ выполнялся с использованием кремниевого дрейфового детектора (SDD) APOLLO X и программного обеспечения EDAX APEX.

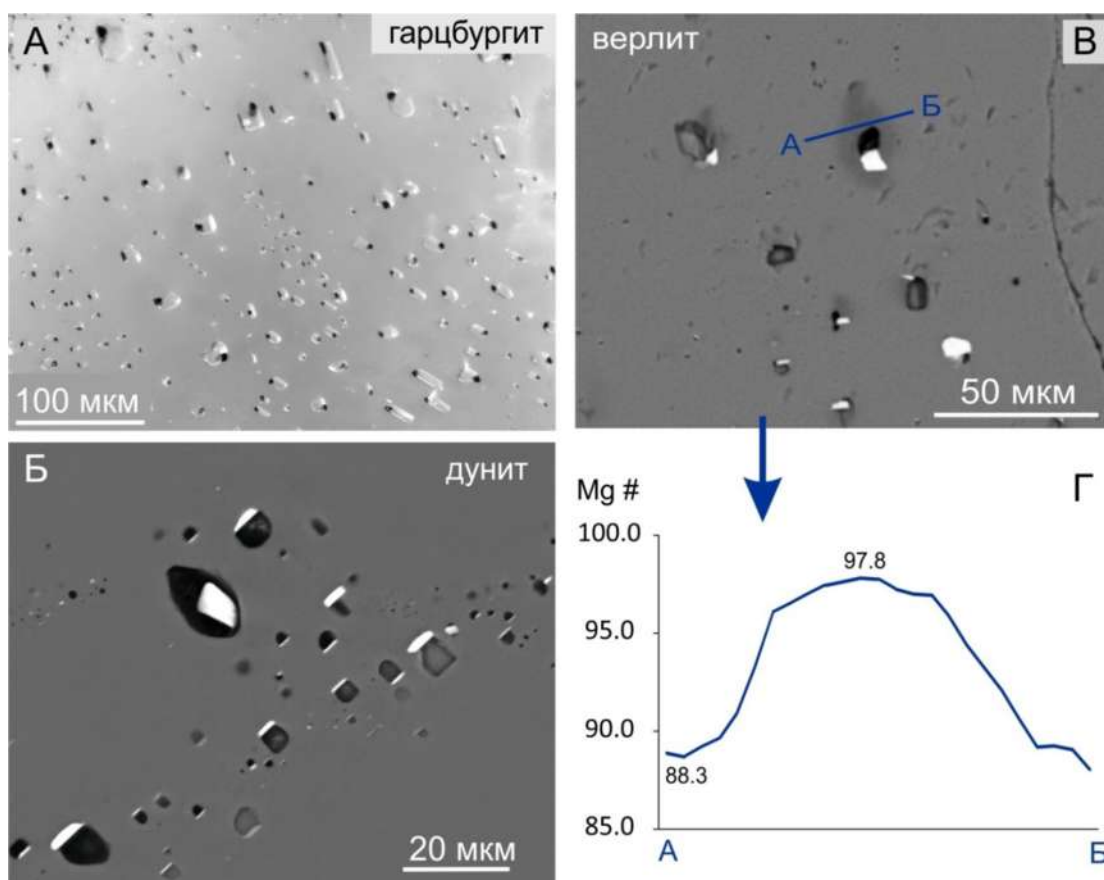
*Спектроскопия комбинационного рассеяния.* Состав плотного флюида во включениях определяли по температуре гомогенизации при нагревании до 50–60 °С либо по отсутствию гомогенизации (в случае водных флюидов). Фазовый состав не вскрытых флюидных включений определяли методом Раман-спектроскопии с использованием спектрометра JY Horiba XPRoRA в сочетании с микроскопом Olympus BX41 (кафедра петрологии и вулканологии МГУ). Применялся лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 25 мВт, объективы с увеличением 100× и 50×, ширина входной щели спектрометра – 100 мкм, диаметр конфокального отверстия – 300 мкм. Раман-спектры регистрировались в диапазоне 100–1600 см<sup>-1</sup> с использованием решетки 1800Г, общее время накопления – 160 с на спектр. Идентификация твердых фаз проводилась по положению характерных пиков с привлечением библиотеки эталонных спектров. Плотность низкоплотного СО<sub>2</sub> во включениях из вулкана Чиринкотан оценивалась по максимальному значению разности ( $\Delta$ ) между компонентами ферми-диады в Раман-спектре в соответствии с методикой Rosso and Vodnar (1995).

#### **1.4.3. Флюидно-шпинелевые включения в природных оливинах**

Андезиты вулкана Чиринкотан (Западные Курилы) содержат крупные (до 10 см в поперечнике) округлые или овальные ксенолиты крупнозернистого шпинелевого лерцолита (рис. 1.1Б; Колосков, Хотин, 1978; Volynets et al., 1990; Колосков и др., 1997; Давыдова и др., 2018), представленного оливином с коэффициентом магнезиальности  $Mg\# = 88.0–90.3$ , ортопироксеном, клинопироксеном и хромистой шпинелью. В магнезиальных базальтах Ключевского вулкана также встречаются мелкозернистые метасоматизированные ксенолиты гарцбургитового и дунитового состава (Колосков и др., 1997). Основными минералами ксенолитов Ключевского являются ортопироксен и оливин с  $Mg\# = 85.0–90.2$ ; клинопироксен присутствует в меньших количествах, наряду с несколькими генерациями шпинели, флогопитом, апатитом, неидентифицированными титансодержащими фазами, силикатным стеклом (SiO<sub>2</sub> от 54 до 75 мас.%), а также сульфидными глобулами (Колосков и др., 1997). Некоторые ксенолиты из Ключевского вулкана представлены плотным дунитом, состоящим из высокомагнезиального оливина ( $Mg\#$  до 93.5) и хромистой шпинели.

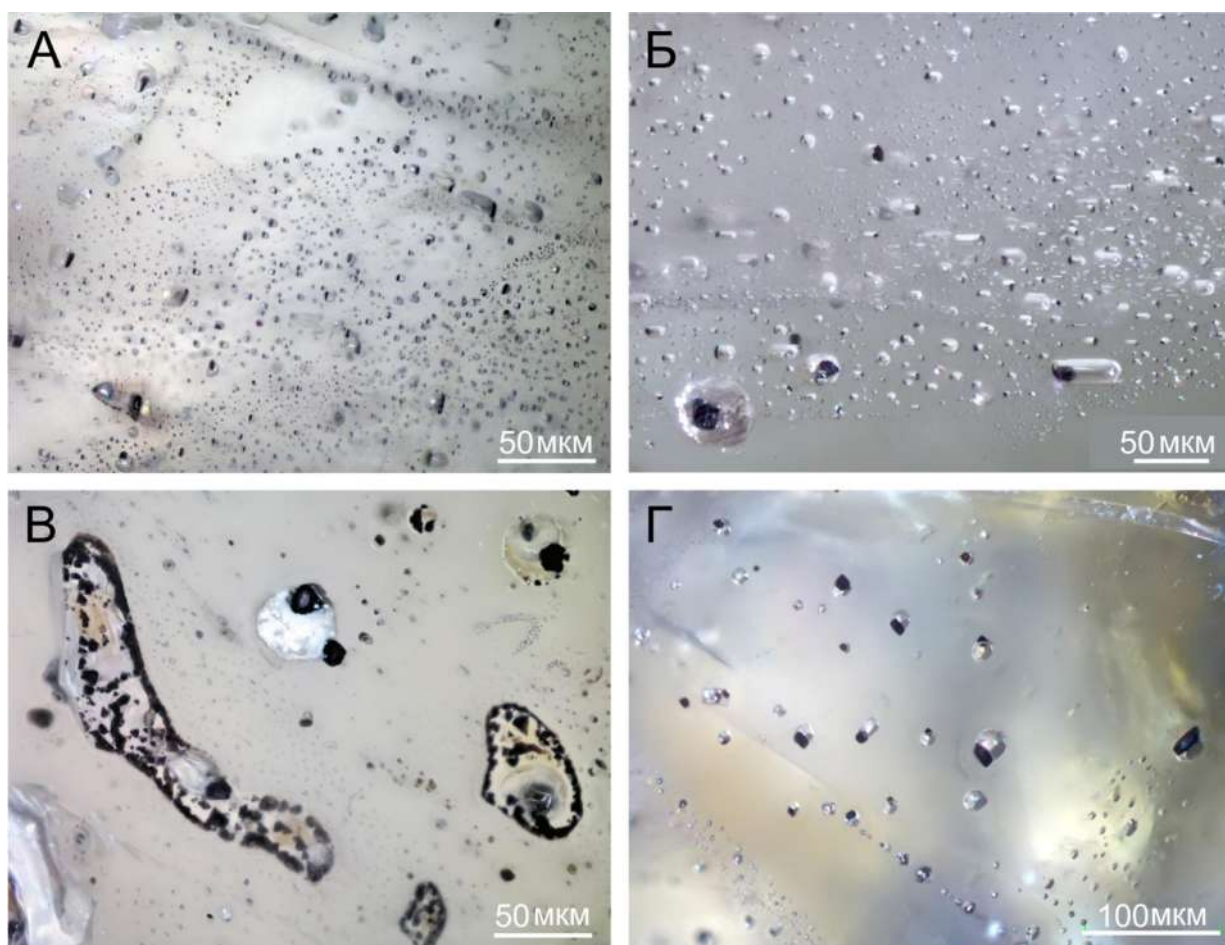
Многие кристаллы оливина в ксенолитах из вулканов Чиринкотан и Ключевской содержат плоские или изометричные скопления (рои) включений (рис. 1.3, 1.4). Часть из них заполнена двухфазным флюидом, однако, согласно данным рамановской спектроскопии,

большинство включений содержат только углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) с плотностью до  $0.2 \text{ г/см}^3$ . Отличительной особенностью наблюдаемых включений является наличие в них кристаллов магнезиального магнетита – минерала, относящегося к семейству шпинелей. Основными компонентами данной шпинели являются Fe, Mg и O, тогда как содержание Al, Ti и Cr незначительно. Как правило, во включении присутствует одиночный кристалл шпинели (рис. 1.3, 1.4), реже наблюдаются агрегаты или группы кристаллов. Объем кристалла шпинели в таких включениях пропорционален объему флюида, причем это соотношение сохраняется в диапазоне до четырех порядков величины (рис. 1.5Б).



**Рисунок 1.3.** Примеры флюидно-шпинелевых включений в кристаллах мантийного оливина. А, рой включений в оливине из ксенолита гарцбургита, Ключевской вулкан. (Б) Рой включений в оливине из ксенолита дунита, полированная поверхность, вулкан Шивелуч. В, рой включений в оливине из ксенолита верлита, вулкан Шивелуч. Г, профиль состава оливина в верлите по линии А-Б (рис. Б) вблизи флюидно-шпинелевого включения. (А) Оптическое изображение, (Б-В) электронные микрофотографии.

Флюидно-шпинелевые включения окружены ореолами высокомагнезиального оливина с Mg# до 95-98 (1.3В). Ширина таких ореолов составляет от 2 до 10 мкм, а Mg# оливина вне ореолов сохраняется на уровне, типичном для данных образцов. Кроме  $\text{CO}_2$  и шпинели, на стенках многих включений методом рамановской спектроскопии был обнаружен магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ), и крайне редко – сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ ).

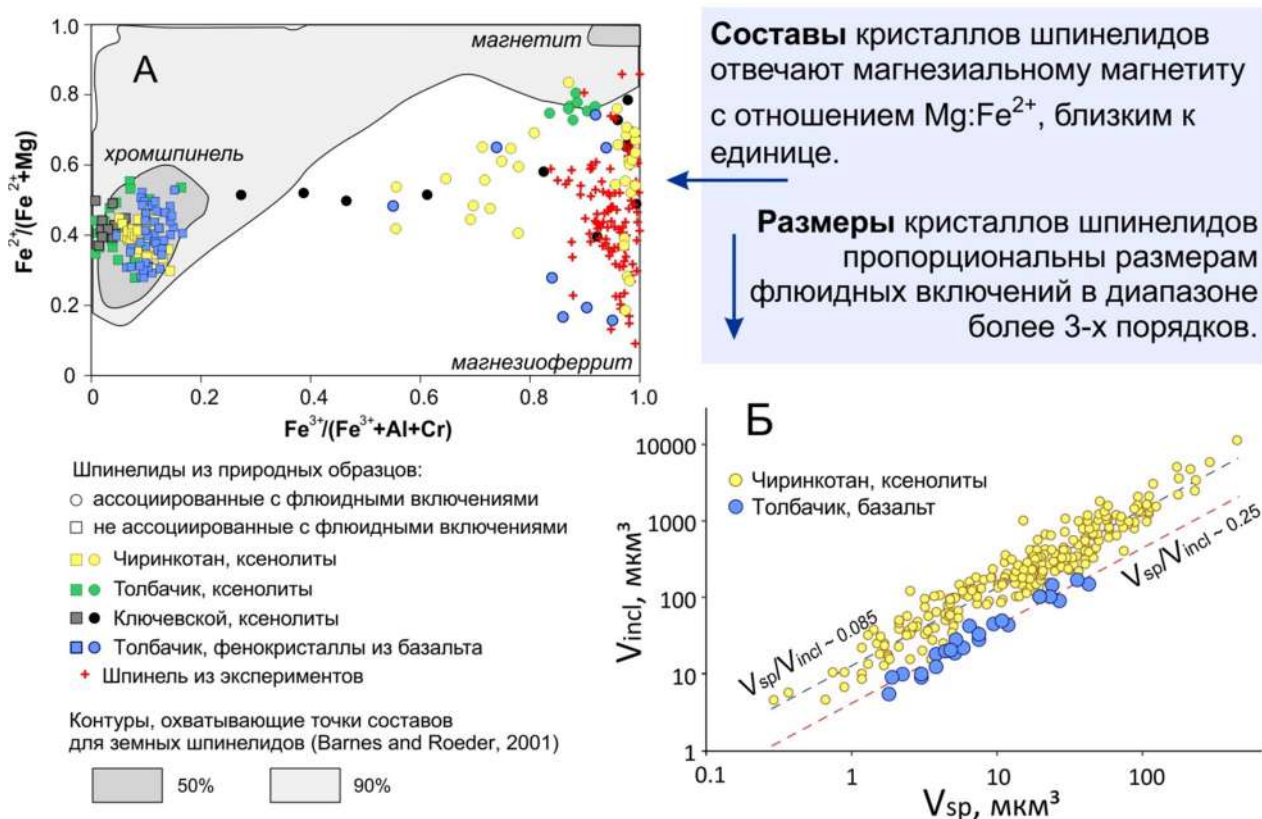


**Рисунок 1.4.** Примеры флюидно-шпинелевых включений в кристаллах мантийного оливина. (А) Кристалл оливина, содержащий пересекающиеся планарные рои многочисленных флюидно-шпинелевых включений. Все кристаллы шпинели ориентированы вдоль кристаллографической оси вмещающего оливина. Вулкан Ключевской, Камчатка; так называемый «черный оливин» из гарцбургитового ксенолита. (Б) Планарный рой флюидно-шпинелевых включений с отношением объемов включений в пределах 4-х порядков. (В) Удлиненные флюидные включения с многочисленными кристаллами шпинели; круглое включение в центре изображения содержит два относительно крупных кристалла шпинели. (Г) Рой включений с двухфазным водно-углекислым флюидом и кристаллами шпинели. Дунит, вулкан Хуалалаи (Гавайи). Оптические изображения.

#### 1.4.4. Составы оливина и шпинели

Составы оливина измерялись на расстоянии более 20 мкм от флюид-шпинельных включений, чтобы не попасть в ореол высокомагнезиального оливина. Магматический оливин, содержащий флюид-шпинелевые включения, имеет Mg# 87-91, аналогично оливину без включений из того же базальта (Kamenetsky et al. 2017). Содержание малых элементов Ni ( $0,32 \pm 0,04$  мас. %), Mn ( $0,22 \pm 0,04$  мас. %) и Ca ( $0,15 \pm 0,04$  мас. %) в магматическом оливине с флюидно-шпинелевыми включениями и без них также приблизительно одинаковое. Большинство кристаллов оливина из ультраосновных ксенолитов с флюидно-

шпинелевыми включениями имеют Mg# 88-92 и низкое содержание Ca (ниже предела определения 0,04 мас. % Ca), что характерно для мантийного оливина. Mg# ксенолита Хуалалаи варьирует в диапазоне 86,3-87,6. Редкие ксенолиты из Ключевского вулкана состоят из плотных оливинных агрегатов с Mg# до 93,5. Некоторые ксенолиты из вулканитов Толбачика сложены мелкозернистым оливином с Mg# до 96.



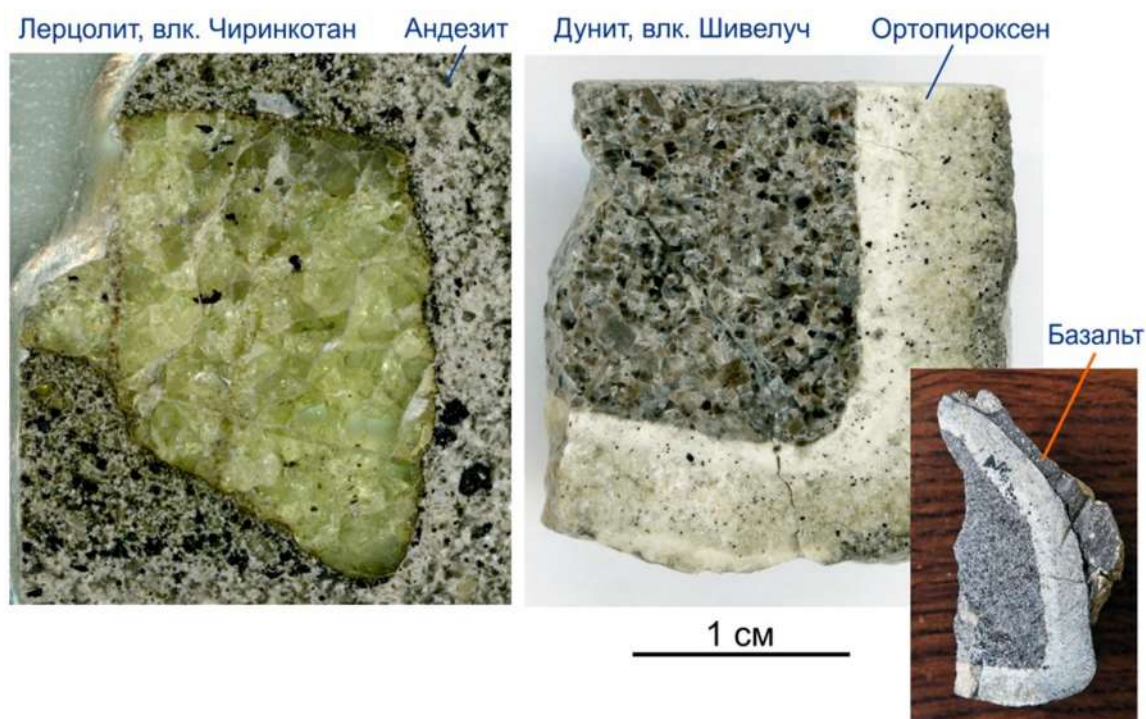
**Рисунок 1.5.** Характеристики кристаллов шпинелидов, образованных при окислении водой оливина, и расчетная фугитивность водорода. (А) Составы шпинелидов из природных флюидно-шпинелевых включений и полученные в ходе эксперимента. (Б) Объемы кристаллов шпинелидов пропорциональны объему флюидных включений.

Состав магнезиального магнетита в координатах « $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$  vs.  $Fe^{3+}/(Al+Cr+Fe^{3+})$ » отличаются не только от состава хромистой шпинели в этих же ксенолитах, но и от состава большинства земных шпинелей согласно Barnes and Roeder (2001) (Рис. 1.5А). Содержание  $Fe^{3+}$  в трехвалентной позиции для шпинели из включений обычно превышает 50% и во многих анализах достигает 95-100% (рис. 1.5). Mg# шпинели  $[Mg/(Mg+Fe^{2+})]$  варьирует от 20 до 80, но в среднем Mg# близок к 50. Богатый  $Fe^{3+}$  магнезиальный магнетит ассоциирован исключительно с флюидными включениями и не наблюдается в виде самостоятельных кристаллов в силикатных минералах мантии или магматических фенокристаллах. Составы шпинелидов из природных включений близки к составам экспериментальных шпинелидов (см. ниже).

Крупные кристаллы (0,5-2 мм) хромистой шпинели вне включений также часто встречаются в изученных ксенолитах (Рис. 1.5). Для хромшпинели характерно низкое содержание Fe в трехвалентной позиции. Например, для шпинели из ксенолитов вулканов Ключевского и Чиринкотан этот показатель равен  $5\pm 4$  и  $10\pm 8$  ат.% соответственно. Количество  $Fe^{2+}$  в двухвалентной позиции обычной шпинели обычно резко возрастает с увеличением  $Fe^{3+}$  в трехвалентной позиции (например, Barnes and Roeder 2001; Рис. 1.5А). Шпинель с высоким (60-100 ат.%) содержанием  $Fe^{3+}$  в трехвалентной позиции при одновременном содержании  $Fe^{2+}$  в двухвалентной позиции около  $50 \pm 30$  ат.% не характерна для большинства распространенных мантийных и коровых пород. Исключение составляет так называемый «кимберлитовый тренд» (Barnes and Roeder 2001), который показывает окисленные составы шпинели в кимберлитах.

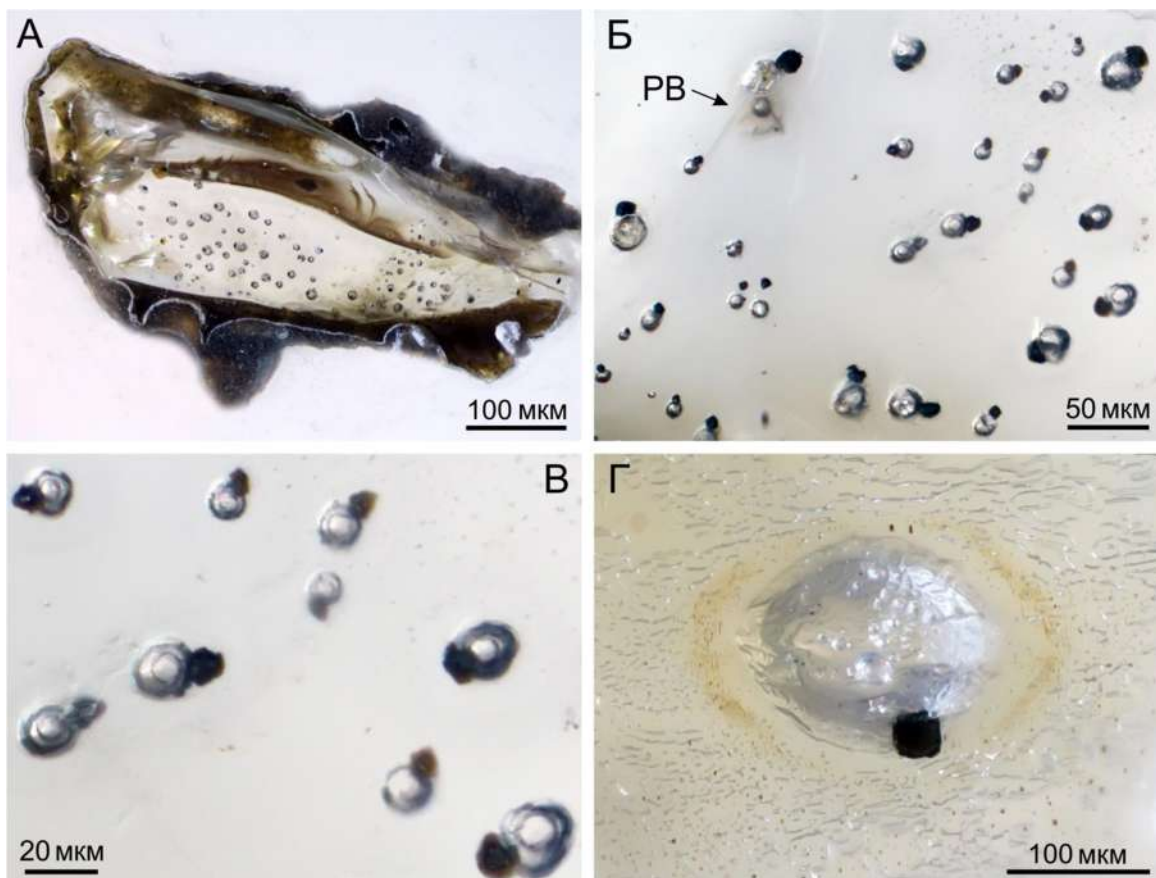
Отношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в экспериментально полученных шпинелях близко к 1:4. Статистическая корреляция объемов шпинели и флюидных включений в широком диапазоне (Рис. 1.5Б) подтверждает их совместное образование, а не случайный захват из окружающей среды. Однако среднее отношение шпинель/флюид меняется от образца к образцу. Отсутствие восстановленных фаз во включениях предполагает диффузионную миграцию водорода за пределы кристаллов оливина, в то время как окисленное железо остается в шпинелиде.

Большое количество мелких кристаллов магнетита придает оливину серый цвет без зеленого оттенка, характерного для мантийных перидотитов (рис. 1.6). Микроэлементные составы оливина ( $Ca \leq 700$  ppm,  $Ti \leq 70$  ppm) и хромистой шпинели ( $Ti \leq 2000$  ppm) свидетельствуют о мантийном происхождении пород с темно-серым оливинам (Kamenetsky et al., 2001; Foley et al., 2013). «Серые оливины» с флюидно-шпинелевыми включениями, как правило, имеют повышенный магнезиальный номер  $Mg\#92-94$  вследствие того, что часть железа выведено из оливина в шпинель. Локально, магнезиальный номер оливина может достигать  $Mg\#98$  (Рис. 1.3В, Г).



**Рисунок 1.6.** Ксенолит «серого дунита» (справа) в сравнении с лерцолитом обычного для мантийных пород зеленого цвета (слева). Дунит окружен каймой из ортопироксена, который образовался при реакции дунита с базальтовым расплавом (e.g., Wang et al., 2016).

Некоторые фенокристаллы оливина из примитивных базальтов Толбачика, извержение 1941 г., также содержат рой флюидно-шпинелевые включения (Рис. 1.7А–В), или одиночные пары «флюидное включение – шпинель», иногда довольно крупные (Рис. 1.7Г). Подобно описанным выше флюидно-шпинелевым включениям из ультраосновных ксенолитов, каждое из флюидно-шпинелевых включений в магматическом оливине содержит кристалл шпинели (внутри включения или прикрепленный к нему); размер кристалла приблизительно пропорционален размеру флюидного включения (Рис. 1.5Б). Анализируемые кристаллы шпинели охарактеризованы как магнезиальный магнетит (Рис. 1.5. А). Высокие содержания  $\text{Ca} \geq (0.15 \text{ мас. \%})$  и присутствие расплавных включений наряду с флюидными (Рис. 1.7Б) свидетельствуют о том, что оливины с флюидно-шпинелевыми включениями кристаллизовались из базальтового расплава. В отличие от ультраосновных ксенолитов, где чаще встречаются однофазные флюидные включения, включения в магматическом оливине почти всегда содержат двухфазный водный флюид. Рои флюидно-шпинелевых включений, расположенных в магматическом оливине, такие как показаны на рис. 1.7, были редкими и встречались с частотой один на каждые 4000-6000 кристаллов, согласно приблизительной оценке количества изученных кристаллов оливина.



**Рисунок 1.7.** Флюидно-шпинелевые включения в кристаллах магматического оливина. (А) Фенокристалл оливина с оторочкой из вулканического стекла и роем флюидно-шпинелевых включений. Толбачик, пирокластика извержения 1941 г. (Б) Рой флюидно-шпинелевых включений в кристалле (А) крупным планом. Присутствует также расплавленное включение (РВ) с контракционным пузырем. (В) Увеличенный фрагмент (Б), хорошо заметно присутствие двухфазного (водного) флюида во включениях. (Г) Крупное одиночное включение в магматическом оливине (вулкан Толбачик); на стенках – глобулы магнезита  $MgCO_3$ .

## 1.5. Экспериментальные работы

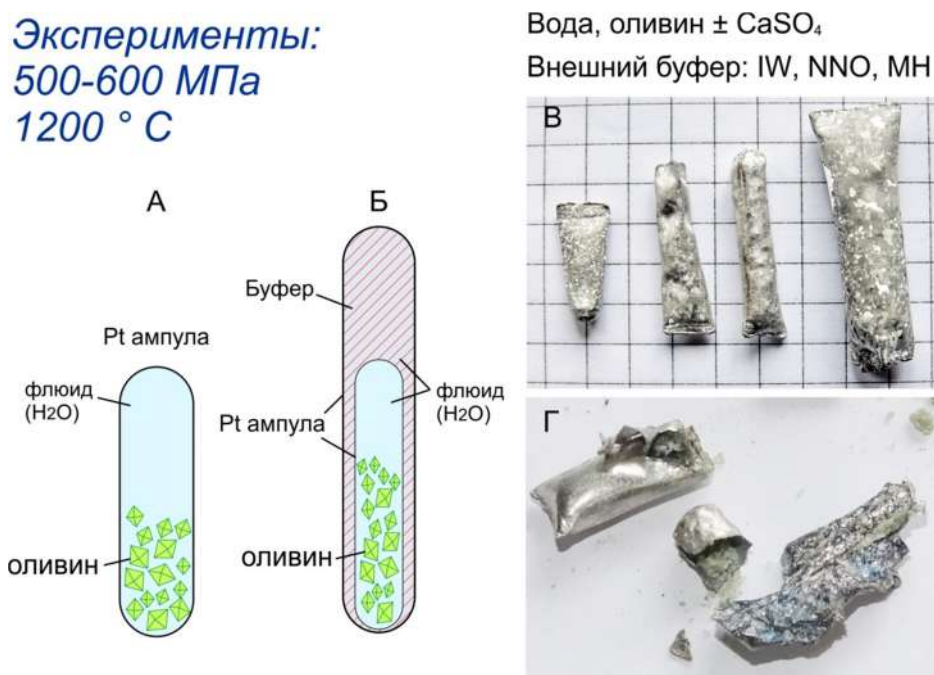
### 1.5.1. Исходные экспериментальные материалы

Экспериментальные исследования проводились с целью установления механизма реакции оливина с водой, поведения  $SiO_2$  в процессе взаимодействия и изучения кинетики этой реакции. Дополнительной задачей было определение окислительно-восстановительных условий и состава флюидов, при которых возможно протекание высокотемпературной реакции между оливином и водой.

В качестве исходного материала использовали магматический оливин из базальтов Толбачика (Камчатка, извержение 1941 года; Kamenetsky et al., 2018), а также оливин из ультраосновных ксенолитов мантийного происхождения с Авачинского вулкана (Камчатка; Ionov, 2010). Для экспериментов вручную отбирали фенокристаллы магматического оливина размером 1–2 мм без включений шпинели или стекла. Кристаллы предварительно очищали

от примесей основной массы в плавиковой кислоте. Аналогично, для экспериментов использовали кристаллы мантийного оливина, не содержащие шпинель, из дробленых ультраосновных ксенолитов. Магнезиальный номер обоих типов оливина ( $Mg\# = Mg/(Mg + Fe) \times 100$ , ат. %) варьировал в пределах 89,0–91,2.

Ампулы из платины (Рис. 1.8) заполняли кристаллами оливина размером 0,5–2,0 мм примерно на половину объема. В загрузку также включали дистиллированную воду и реактивы в соответствии с Таблицей 1.1. В зависимости от исследуемого параметра использовались различные экспериментальные схемы (Таблица 2). Схемы № 1–4 применялись для изучения зависимости реакции оливина с водой от значения  $fO_2$ . Схемы № 3, 4 и 7 – для оценки роли воды и поведения  $SiO_2$ ; схемы № 5 и 7 – для изучения влияния ионов Са и для выявления восстановительных эффектов при взаимодействии воды с оливином и возможного образования гидротермальных сульфидов. В качестве контроля использовалась схема № 6.



**Рисунок 1.8.** Экспериментальные платиновые ампулы. (А) Одиночная ампула, загруженная кристаллами оливина и водным флюидом. (Б) Двойная ампула с внешним буфером в междуампульном пространстве. (В) Платиновые ампулы после опыта, мозаичная текстура платины объясняется перекристаллизацией в присутствии потока водорода. (Г) вскрытые после опыта ампулы с оливином.

Масса загружаемого оливина зависела от размеров платиновой ампулы. В экспериментах с оливином и водой использовались ампулы диаметром 3 и 4 мм и длиной около 25 мм, а для внешнего буфера – ампулы диаметром 8 мм и длиной 30–35 мм.

Кристаллы загружались таким образом, чтобы занимать 50–60 % объема ампулы, включая межкристаллическое пространство. Для ампулы диаметром 4 мм масса оливина составляла 200–250 мг, а для ампулы диаметром 3 мм – 100–130 мг.

**Таблица 1.1.** Начальная нагрузка ампул, мг.

Диаметр ампулы	оливин	H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	FeO	Fe	NiO	Ni	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3 mm*	100-130	30-35	10-15	–	–	–	–	–
4 mm*	200-250	50-60	20-30	–	–	–	–	–
8 mm***	–	600	1000	500-600	1000-1100	500-600	1000-1100	1500-2000

\*Использовались в качестве одиночной ампулы или внутренней ампулы в двойной ампульной сборке. \*\*Использовались в качестве внешней ампулы в двойной ампульной сборке.

**Таблица 1.2.** Сводка условий эксперимента.

Схема опыта	Конструкция ампулы	Загрузка внутренней ампулы	Загрузка внешней ампулы	Количество опытов по схеме
1	двойная	H <sub>2</sub> O, оливин	Fe, FeO, H <sub>2</sub> O	4
2	двойная	H <sub>2</sub> O, оливин	Ni, NiO, H <sub>2</sub> O	6
3	двойная	H <sub>2</sub> O, оливин	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	2
4	двойная	H <sub>2</sub> O, оливин, с проколом	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
5	двойная	H <sub>2</sub> O, оливин	CaSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	4
6	одинарная	H <sub>2</sub> O, оливин		6
7	одинарная	H <sub>2</sub> O, оливин, CaSO <sub>4</sub>		6

Количество воды рассчитывалось с учетом плотности флюида при заданных условиях, чтобы объем H<sub>2</sub>O не превышал свободного объема в ампуле. Например, при T = 1200 °C и P = 0.5 ГПа плотность водного флюида составляет 0,522 мг/мм<sup>3</sup>. Свободный объем ампулы размером 4 × 25 мм с 250 мг оливина и толщиной стенки 0,2 мм оценивался как ≈151 мм<sup>3</sup> (учитывая коэффициент 0,9 для учета уплощения концов ампулы и плотность оливина 3,2 мг/мм<sup>3</sup>).

Буферные компоненты (Ni-NiO-H<sub>2</sub>O, Fe-FeO-H<sub>2</sub>O) в ампуле диаметром 8 мм и длиной 35 мм загружались в количестве 1500–1700 мг при массовом соотношении Ni:NiO и Fe:FeO ≈ 2:1. В эти ампулы добавляли около 600 мкл воды (экспериментальные схемы № 1, 2). В

схеме № 3 использовали 1,5–2 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 600 мкл воды. В схеме № 4 внешняя ампула не содержала воды, но внутренняя (с проколом) включала 60 мг  $\text{H}_2\text{O}$ . В схеме № 5 во внешнюю ампулу загружали около 1 г  $\text{CaSO}_4$  и 600 мкл воды.

### 1.5.2. Техника и условия эксперимента

Все экспериментальные исследования были выполнены с использованием установок высокого давления с внутренним нагревом (УВД), оснащенных системой быстрого охлаждения (Holloway et al., 1992), в Институте экспериментальной минералогии (г. Черноголовка), Рис. 1.9.



**Рисунок 1.9.** Установка высокого давления с внутренним нагревом (УВД), ИЭМ РАН. Установка представляет собой стальной цилиндр с осевым каналом. Трубчатая электропечь с теплоизоляцией из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и длиной рабочей (изотермической) зоны 50 мм помещается внутрь канала. Контроль температуры осуществляется при помощи двух термопар Pt10%Rh–Pt. С одной стороны цилиндра расположен токоввод, по которому в рабочую зону подается ток для нагревателя и снимаются показания термопар. С другой стороны расположен газоввод, в который по капилляру подается среда, передающая давление (аргон). Пунктиром показан внутренний канал диаметром 50 мм. Установка предназначена для работы с давлениями до 0,6 ГПа.

Тем не менее, функция быстрого охлаждения, как правило, не применялась; охлаждение осуществлялось путем простого отключения нагрева, при этом скорость охлаждения составляла приблизительно 3 °C/с. В качестве контейнеров использовались платиновые ампулы с толщиной стенки 0,2 мм и наружным диаметром 3, 4 и 8 мм. Перед загрузкой ампулы подвергались отжигу, а затем последовательной очистке в 48% растворе HF и дистиллированной воде. После герметизации каждая ампула проверялась на герметичность и взвешивалась до и после проведения эксперимента.

Были установлены следующие базовые условия экспериментов: температура – 1200 °C, давление – 500 МПа, продолжительность – 1 сутки. Как правило, одновременно загружались две ампулы: одна с магматическим оливином, другая – с мантийным оливином при одинаковых условиях. При недостаточной выраженности результатов эксперимент повторяли при тех же параметрах, увеличивая продолжительность до 3 суток. В ряде опытов варьировали давление в диапазоне 400–600 МПа и температуру от 1000 до 1250 °C.

### 1.5.3. Контроль $fO_2$ в экспериментах

Эксперименты проводили в среде чистого аргона, применяемого в качестве среды, передающей давление. Использовались как одиночные ампулы без контроля фугитивности кислорода ( $fO_2$ ) (экспериментальные схемы № 6–7), так и двойные ампулы с размещенными в наружной ампуле минеральными буферными системами (схемы № 1–4). В качестве буферов применялись минеральные пары Fe–FeO, Ni–NiO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволяло исследовать параметры реакции в зависимости от  $fO_2$ . В экспериментальной схеме № 5 во внутренней ампуле было выполнено небольшое отверстие, обеспечивавшее обмен не только водородом, но и водным флюидом между внутренним и внешним объемами.

Предполагается, что в экспериментах, проводимых без непосредственного контроля  $fO_2$ , редокс-потенциал внутри ампулы определяется материалами установки высокого давления (так называемая собственная фугитивность, см., напр., Lesne et al., 2011; Klimm et al., 2012). При использовании аргона в качестве среды давления логарифм значения собственной  $fO_2$  может достигать уровня QFM + 4 (Berndt et al., 2002). Однако недостаточная чистота аргона способна приводить к наличию в нем следов H<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O. Вода вступает в реакцию со стальными элементами газовой системы, вызывая дополнительное высвобождение H<sub>2</sub>. Последний, в свою очередь, может проникать внутрь платиновой ампулы посредством диффузии. В отсутствие двойной ампулы с твердым минеральным буфером контроль над  $fO_2$  внутри платиновой ампулы становится неопределенным.

Были учтены также кинетические аспекты. В случае постоянной генерации H<sub>2</sub> в ампуле,  $fH_2$  внутри и вне ампулы будет разным из-за ограниченного диффузионного потока

$H_2$  через стенки ампулы. Поскольку генерация  $H_2$  происходила на протяжении всего эксперимента (о чем свидетельствует наличие исходных реагентов в ампуле по завершении опыта), значение  $fH_2$  внутри ампулы превышало внешнее. Эффект диффузии  $H_2$  через стенки ампулы еще менее значителен, если внутри ампулы существует акцептор  $H_2$ , например сера высших степеней окисления +4 и +6. В этом случае процесс восстановления S под действием  $H_2$  внутри ампулы протекает внутри ампулы, независимо от окислительных условий за ее пределами.

Эксперименты, реализованные по схеме «ампула в ампуле» (или «двойная ампула») (экспериментальные схемы № 1–4), основаны на предпосылке, что молекулярный водород ( $H_2$ ), высвобождающийся в процессе взаимодействия воды с оливином либо в результате буферной реакции (например,  $Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$ ), способен диффундировать через стенки платиновой ампулы (Kohlstedt and Mackwell, 1998; Lesne et al., 2011; Klimm et al., 2012). В модифицированной схеме с проколом внутренней ампулы (экспериментальная схема № 5)  $H_2$  проникает в пространство внешней ампулы напрямую через отверстие.

Благодаря относительно большему объему и массе внешней ампулы, значения  $fO_2$  и  $fH_2$  внутри меньшей (внутренней) ампулы эффективно буферизуется условиями, установившимися во внешней ампуле. Вместе с тем, молекулы  $H_2$  из внешней ампулы могут диффундировать и наружу в объем установки высокого давления. Таким образом, внешняя ампула функционирует в качестве буферной среды до тех пор, пока в ней сохраняется жидкая вода и твердые компоненты буферной системы. Эффективность работы буфера проверялась постфактум по наличию остатков воды и твердых фаз в буферной смеси после завершения экспериментов (Kohlstedt and Mackwell, 1998). Время жизни использованных буферов составило 1-1.5 суток. Помимо твердофазных буферов, в экспериментальной схеме № 5 применялась смесь  $CaSO_4$  и  $H_2O$ , имитирующая природный окислительный флюид.

#### **1.5.4. Результаты экспериментов в системе «вода – оливин»**

Результаты представлены в Таблице 1.3 и показаны на Рис. 1.10, 1.11. В умеренно окислительных условиях ( $fO_2 \geq NNO$ ) при температуре 1000–1200 °С (т.е., выше поля устойчивости серпентина) оливин быстро (несколько часов) реагирует с водным флюидом, который окисляет двухвалентное железо. Среди твердых продуктов высокотемпературной реакции «вода–оливин» были установлены: (1) перекристаллизованный, более магнезиальный оливин, (2) магнезиальный магнетит с соотношением  $Mg:Fe^{2+}$  около 1:1 (Рис. 1.5А, 1.10Б), (3) аморфный кремнезем  $SiO_2(aq)$  (Рис. 1.11Г). В сильно окислительных условиях (внешний буфер МН) вместо водного кремнезема формировался ортопироксен (Рис. 1.10Г), а магнезиальность оливина достигала  $Mg\#99.8$ . В опытах с внешним

восстановительным буфером (IW) реакции между оливином и водой практически не происходит.

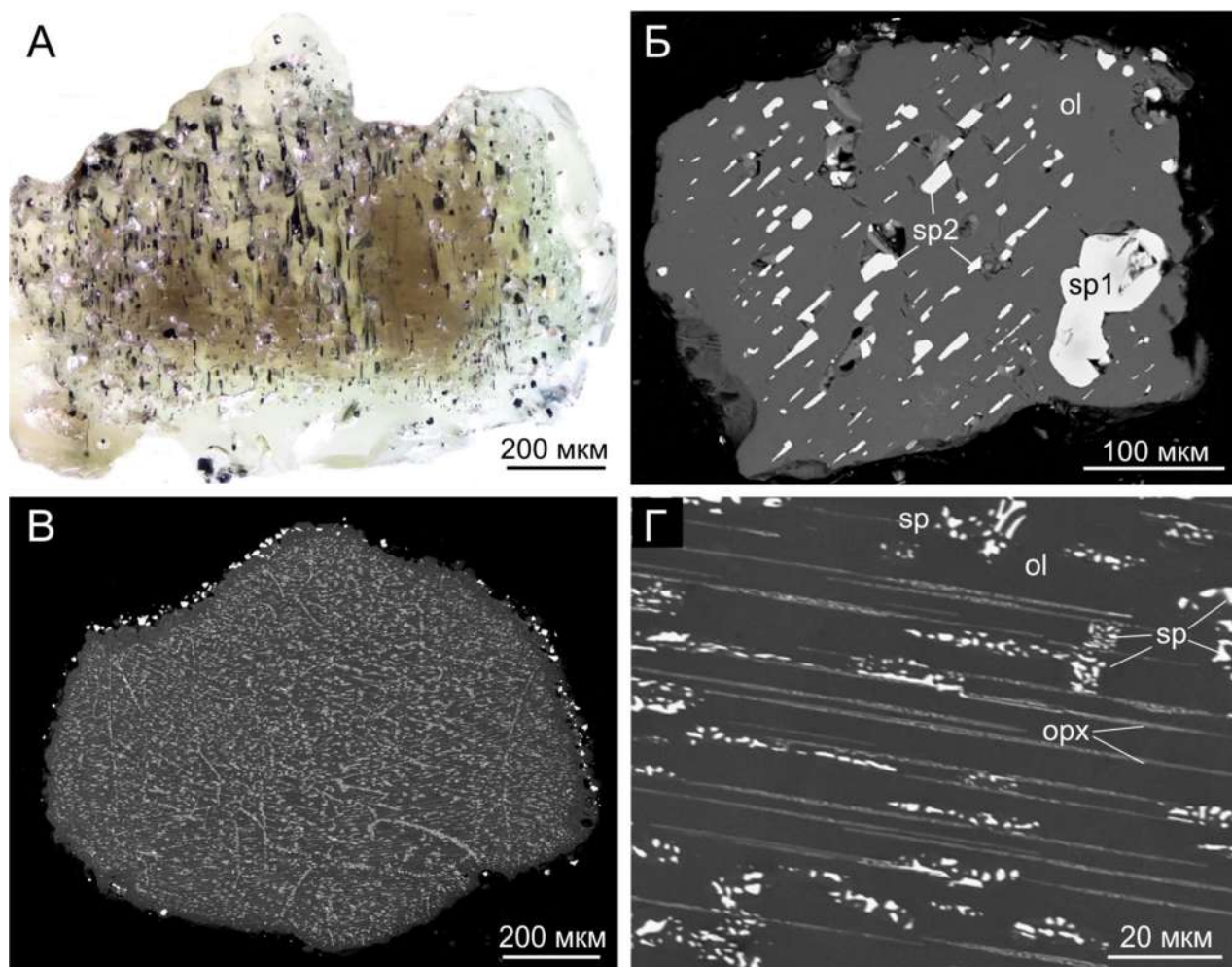
**Таблица 1.3.** Экспериментальные результаты (твердые фазы).

Схема опыта	Внешний буфер	Экспериментальные продукты
1	IW	Реакция не протекает; оливин сохраняет состав Mg# 89-91
2	NNO	Оливин Mg# 92-94, шпинель*, аморфный кремнезем. Никель буферном пространстве.
3	MN	Оливин Mg# 98-99, шпинель, ортопироксен, аморфный кремнезем. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит) в буферном пространстве.
4	MN, прокол**	Оливин Mg# 99-99.9, шпинель, ортопироксен (MgSiO <sub>3</sub> , FeSiO <sub>3</sub> ). Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит) в буферном пространстве.
5	CaSO <sub>4</sub> ***	Оливин Mg# 92-94, шпинель.
6	нет	Оливин Mg# 92-94, шпинель.
7	нет	Оливин Mg# 92-94, шпинель, аморфный кремнезем, CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , CaMgSiO <sub>4</sub> , FeS <sub>2</sub>

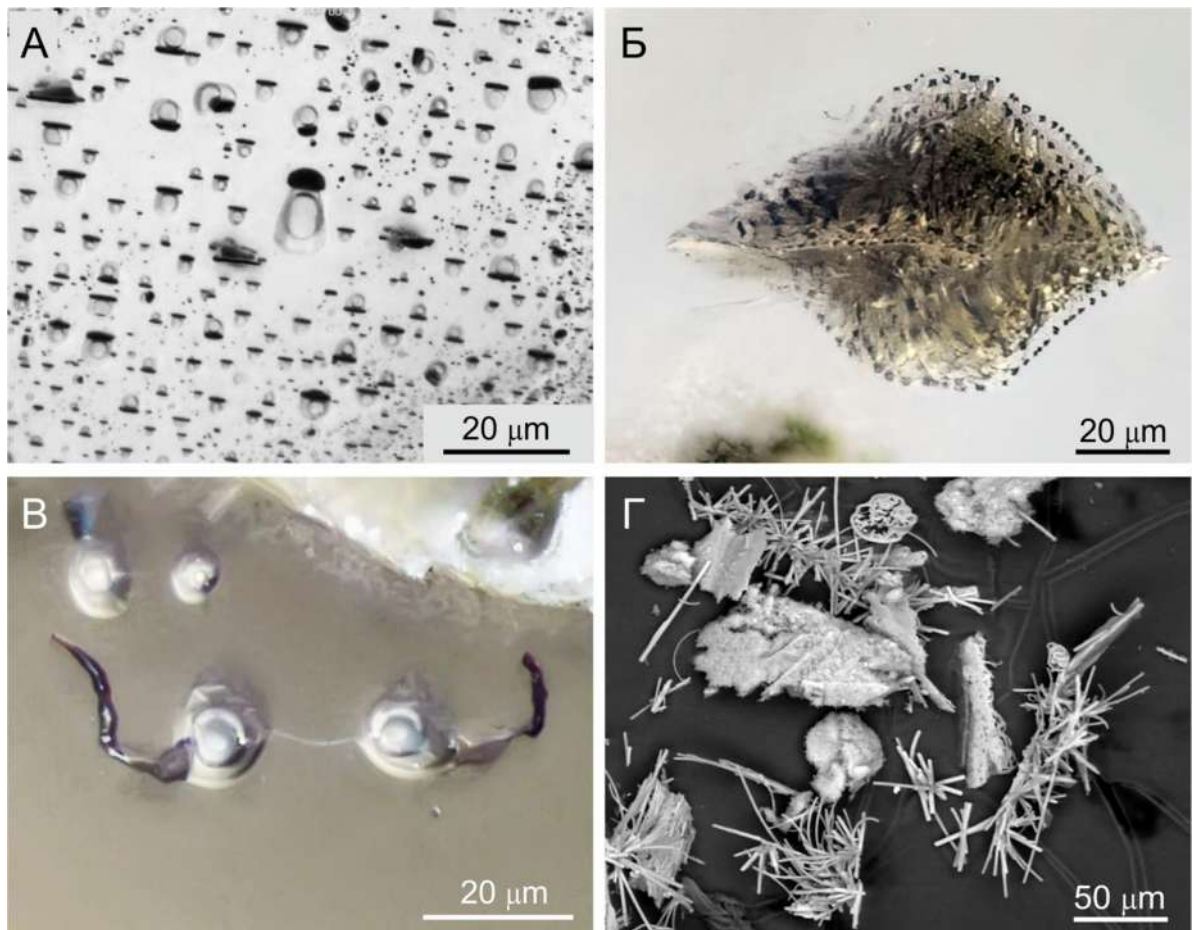
\*Шпинель везде представлена магнезиальным магнетитом; (Mg,Fe<sup>2+</sup>)Fe<sup>3+</sup>O<sub>4</sub> Mg# от 20 до 80. \*\*Пространство внутренней и внешней ампулы сообщалось через отверстие  $\varnothing$ 0,5 мм. \*\*\*CaSO<sub>4</sub> был добавлен в качестве имитации умеренно окислительного внешнего буфера.

В присутствии CaSO<sub>4</sub> (схема опыта №7) образовывался клинопироксен (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и монтчеллит (CaMgSiO<sub>4</sub>), сероводород (H<sub>2</sub>S) присутствовал в небольшом количестве. О выделении водорода судили по косвенным признакам: восстановление S<sup>6+</sup> до S<sup>2-</sup> в опыте с CaSO<sub>4</sub>, восстановление оксидов в буферной смеси за счет диффузии водорода сквозь стенки платиновой ампулы, баланс элементов при образовании флюидно-шпинелевых включений и магнетитовой каймы вокруг расплавленного включения в оливине (рис. 1.11Б). Морфология и расположение флюидных включений в кристаллах оливина, и в том числе, признаки миграции таких включений в течение опыта (рис. 1.11В), свидетельствуют о том, что скорость реакции контролируется не медленной диффузией Fe<sup>2+</sup> в решетке оливина, а сравнительно быстрым процессом растворения/перекристаллизации из водного флюида. Опыты с иными минералами, содержащими Fe<sup>2+</sup> (орто- и клинопироксен) не показали значимого взаимодействия.

В экспериментах с одинарными ампулами (экспериментальные схема № 6, 7) оливин также реагировал с водой, что сопровождалось потерей H<sub>2</sub> через стенки капсулы в пространство УВД. Результаты экспериментов по такой схеме были нестабильны и зависели от случайных значений  $f_{O_2}$  и  $f_{H_2}$  во внутреннем пространстве УВД.



**Рисунок 1.10.** Продукты экспериментального взаимодействия в системе «вода–оливин». (А–Б): Умеренно окислительные условия, внешний буфер NNO, 500 МПа, 1200 °С, 24 ч. (А) Кристалл оливина с множеством включений вновь образованной шпинели (магнезиальный магнетит) по всему объему кристалла. Коричневый оттенок объясняется присутствием тонкодисперсной шпинели. Фотография в проходящем свете. (Б) Кристалл оливина с ориентированными включениями шпинели, образовавшейся в ходе опыта (sp2). Присутствует крупное включение первичной хромшпинели (sp1). (В–Г): сильно окислительные условия, внешний буфер МН, 500 МПа, 1200 °С, 24 ч. (В) Кристалл оливина с распределенными по всему объему мелкими включениями магнезиального магнетита и ортопироксена. (Г) Участок (В) крупным планом. Магнезиальность оливина после опыта в сильно окислительных условиях достигает  $Mg\# > 99.8$ .



**Рисунок 1.11.** Продукты экспериментального взаимодействия в системе «вода–оливин». Эксперименты в умеренно окисленных условиях (внешний буфер NNO), 500 МПа, 1200 °С, 24 ч. (А) Рой флюидно-шпинелевых включений в оливине. Каждому включению двухфазного флюида соответствует ориентированный кристалл шпинели (магнезиальный магнетит), размер которого пропорционален размеру флюидного включения. (Б) В качестве источника воды использовалось природное стекловатое расплавленное включение в оливине. Вода из включения окислила Fe(II) в оливине, образовав ореол из мелких кристаллов магнетита. (В) Червеобразные агрегаты шпинели трассируют перемещение флюидных включений в оливине, которое происходит за счет растворения-кристаллизации оливина на стенках включения. (Г) Агрегаты аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , осаждающиеся при остывании водного флюида после опыта. (А–В) – проходящий свет; Г – электронная микрофотография.

### 1.5.5. Поведение $\text{SiO}_2$

Выделение  $\text{SiO}_2$  в ходе высокотемпературного взаимодействия вода–оливин наблюдалось в экспериментах, проведенных по экспериментальным схемам №3, №4 (конструкция с двумя капсулами), №7 (конструкция с одной капсулой) т.е., в относительно окислительных условиях. Дальнейшее поведение  $\text{SiO}_2$  зависело от активности воды в эксперименте и наличия в жидкости катионов, способных связываться с  $\text{SiO}_2$ .

(1) При наличии избытка водного флюида (экспериментальная схема № 3) высвобожденный кремнезем не вступал в реакцию с оливином и оставался во флюиде. Когда

экспериментальная капсула охлаждалась со скоростью около 3 °/с, кремнезем отделялся от жидкости либо в виде суспензии или дендритных агрегатов (рис. 1.11Г), либо формировал глобулы на поверхности кристаллов оливина.

(2) При низком соотношении вода:оливин (экспериментальная схема № 4, количество водного флюида было примерно на порядок меньше, чем в экспериментальной схеме № 3) оливин реагировал с кремнеземом, образуя железистый ортопироксен ферросилит:  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeSiO}_3$ , и магниезиальный ортопироксен-энстатит:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{MgSiO}_3$ . Мы наблюдали ориентированные вроски ферросилита в высокомагнезиальном оливине ( $\text{Mg}\# \geq 99$ ) вместе со скоплениями кристаллов шпинели, окруженных энстатитом (Рис. 1.10). Из-за небольшого размера кристаллов ортопироксена удалось надежно определить фазу только с помощью карт элементов и порошковой рентгеновской дифракции.

(3) Когда во флюиде присутствовали ионы Ca, избыток кремнезема реагировал с оливином, образуя диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  или монтichelлит  $\text{CaMgSiO}_4$ .

### 1.5.6. Кинетика взаимодействия

Быстрая перекристаллизация оливина. Эксперименты показали, что взаимодействие оливина с водой при 1200 °С и 500 МПа протекает относительно быстро во всем объеме кристаллов благодаря перекристаллизации оливина. Несмотря на то, что кристаллы оливина размером 1-2 мм практически во всем объеме содержали новообразованные крупные включения флюида, шпинели и клинопироксена (напр., Рис. 1.10), после эксперимента кристаллы сохраняли кристаллографическую ориентацию. Новообразованные включения не могли образоваться в результате диффузионного процесса в относительно крупных кристаллах размером 1-2 мм, поскольку временной интервал экспериментов (24–72 ч) был слишком коротким для диффузии  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SiO}_2$  по всему объему кристаллов. Полная перекристаллизация оливина из водного флюида по механизму растворения-осаждения кажется более правдоподобной (Mibe et al., 2002). В пользу гипотезы рекристаллизации говорит и рост мелких дочерних кристаллов с унаследованной кристаллографической ориентацией оливина-хозяина.

Эксперименты позволили определить кинетику взаимодействия вода–оливин. Кристаллы оливина размером 1-2 мм полностью перекристаллизовывались в течение 24 ч. Наблюдалось различие в скорости взаимодействия магматического и мантийного оливина: последний реагировал с водным флюидом в 3–4 раза медленнее. Быстрая перекристаллизация оливина снимает диффузионные ограничения не только на миграцию кремнезема, но и на доступ  $\text{Fe}^{2+}$  в реакционную зону. Хотя скорость диффузии  $\text{Fe}^{2+}$  в оливине на пять порядков выше, чем Si, она все же недостаточна для объяснения

наблюдаемых эффектов (например, роста крупных кристаллов шпинели в теле кристалла, рис. 1.10). При быстрой перекристаллизации оливина для реакции становится доступным  $\text{Fe}^{2+}$  из всего объема кристаллов, что способствует более интенсивному выделению  $\text{H}_2$ .

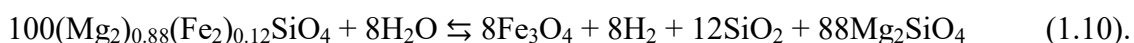
## 1.6. Термодинамическая оценка летучести и мольной доли $\text{H}_2$ , выделяющегося при высокотемпературном взаимодействии воды с оливином

### 1.6.1. Уравнение реакции взаимодействия вода–оливин

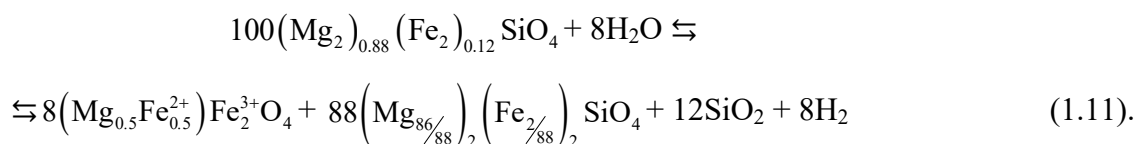
Прежде чем приступить к термодинамическим расчетам, необходимо сделать предположения о механизме взаимодействия вода–оливин при высоких температуре и давлении. Судя по приведенным выше данным (составы шпинели и оливина, пропорциональность размеров кристалла шпинели и флюидного включения, форма шпинелевых роев, результаты экспериментов), явление высокотемпературного взаимодействия вода–оливин можно объяснить следующим образом. Если температура превышает температуру стабильности серпентина (500-700 °С в зависимости от давления, Ulmer and Trommsdorff, 1995), то двухвалентное железо оливина восстанавливает  $\text{H}_2$  из воды по реакции:



где  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  - фаялитовая молекула оливина. Учитывая, что представительный оливин ультраосновных пород обычно содержит 10-12% фаялита, имеем следующее уравнение:



Уравнение (1-10) также является упрощенным представлением реакции вода–оливин, поскольку вместо магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обычно образуется твердый раствор магнетита и магнезиоферрита (магнезиальный магнетит) в соотношении примерно 1:1 (рис. 1.5). Поэтому уравнение (1-10) может быть переписано в следующем, более точном, виде:

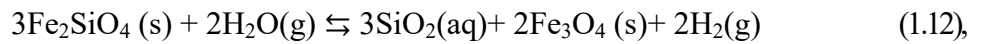


### 1.6.2. Термодинамическое моделирование

Эксперименты показали, что при давлении 400-600 МПа и температуре 1000–1250 °С оливин относительно быстро (за несколько часов) реагирует с водой с образованием более магнезиального оливина, шпинели, обогащенной  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SiO}_2$  и молекулярного  $\text{H}_2$ . Этот диапазон давлений соответствует средней коре (глубина 15-20 км). Однако наибольший

интерес вызывает возможность протекания этого процесса в верхней мантии при высоких давлениях (1,5-2 ГПа), учитывая, что большинство природных находок флюидно-шпинелевых включений было сделано в ультраосновных ксенолитах предположительно мантийного происхождения. Для подтверждения выводов, сделанных на основе природных и экспериментальных данных, и расширения области применимости экспериментальных результатов были проведены термодинамические расчеты. Эти расчеты подтвердили интерпретацию природных и экспериментальных данных и показали возможность высокотемпературного взаимодействия вода–оливин в диапазоне давлений 0,05-2 ГПа, соответствующем коре и верхней мантии. Для расчетов использовалась упрощенная система фаялит-ферросилит-магнетит-вода-Н<sub>2</sub>, не учитывающая присутствие некоторых других фаз (форстерита и энстатита).

Ионы железа (Fe<sup>2+</sup>) в оливине восстанавливает Н<sub>2</sub> из Н<sub>2</sub>О следующим образом:

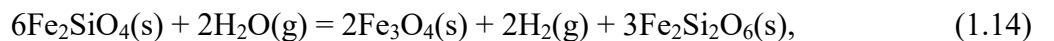


где символы «s», «aq» и «g» означают «твердая фаза», «водная фаза» и «газ» соответственно. Константа равновесия этой реакции выглядит следующим образом:

$$\log_{10}K(3) = 2\log_{10}f_{\text{H}_2} + 3\log_{10}a(\text{SiO}_2) - 2\log_{10}f_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.13)$$

и зависит от фугитивности Н<sub>2</sub>О и Н<sub>2</sub>, а также от активности кремнезема, выделяющегося при взаимодействии воды с оливином. Учитывая, что общее давление остается неизменным, а  $f_{\text{H}_2}$ , как ожидается, будет оставаться относительно низким, фугитивность воды приблизительно равна фугитивности чистой воды. Однако активность растворенного кремнезема в отсутствие прямых измерений оценить невозможно, что делает невозможным оценку летучести Н<sub>2</sub> для равновесия (12).

Однако было замечено, что в экспериментах с наименьшим количеством воды (и, предположительно, наибольшей концентрацией растворенного кремнезема) в продуктах опытов наблюдалось образование ферросилита Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, что свидетельствует о протекании следующей реакции:



с константой равновесия  $\log_{10}K(5) = 2\log_{10}f_{\text{H}_2} - 2\log_{10}f_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.15).$

Инициирование реакции (1-14) можно рассматривать как крайний случай существования реакции (1-12). Как следует из уравнения (1-13), для реакции (1-12) с ростом  $a(\text{SiO}_2)$ , должна уменьшаться  $f_{\text{H}_2}$ . Таким образом, летучесть Н<sub>2</sub>, соответствующая реакции (1-14), является минимальной  $f_{\text{H}_2}$  для реакции (1-12).

Термодинамические расчеты позволяют оценить летучесть  $H_2$ , соответствующую реакции (1-14). Для расчета термодинамических свойств кристаллических фаялита (Fa) ( $Fe_2SiO_4$ ), ферросилита ( $Fe_2Si_2O_6$ ) и магнетита ( $Fe_3O_4$ ), а также  $H_2O$  и  $H_2$  в состоянии идеального газа была использована база данных Holland and Powell (2011). Эта база данных также включает параметры модифицированного уравнения Тейта (The Tait Equation, TEOS), которое позволяет рассчитывать мольные объемы твердых фаз ( $V_g$ ) и интегралы  $\int V_g dP$  вплоть до очень высоких давлений (10 ГПа) при различных температурах. Значения летучести чистой воды были рассчитаны с использованием уравнения состояния (EoS) воды Wagner and Pruß (2002). Магнетит  $Fe_3O_4$  испытывает фазовый переход второго порядка (или лямбда, или порядок-беспорядок) при 848 К (Holland and Powell, 2011). Вклад лямбда-фазового перехода  $Fe_3O_4$  в энергию Гиббса был рассчитан, как описано в заметке Пауэлла и Холланда, которые исправили ошибку в термодинамической модели HP-98 (Holland and Powell, 1998). Эти вклады значительны для случая магнетита и превышают 5 кДж моль<sup>-1</sup> вблизи критической температуры 848 К, и они вызывают видимое искривление линий энергии Гиббса как функции обратной температуры.

В качестве примера мы достаточно подробно рассчитали равновесную летучесть  $H_2$  в присутствии минеральной ассоциации фаялит, ферросилит, магнетит и водного флюида (реакция 1-14) при 1473,2 К (1200 °С) и 500 МПа. В таблице 3 приведены энергии Гиббса компонентов/продуктов реакции (1-14) при температуре 1473,2 К и давлениях 0,1 МПа ( $P_r$ ) и 500 МПа ( $P$ ).

**Таблица 1.4.** Термодинамические свойства компонентов при 1473.2 К давлении 0.1 МПа ( $P_r$ ) и 500 МПа ( $P$ ), использованные для вычислений.

Компонент	Формула	$G^\circ(T, P_r)$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$G^\circ(T, P)$ , kJ mol <sup>-1</sup>
Фаялит	$Fe_2SiO_4(s)$	-1748.16	-1724.10
Ферросилит	$Fe_2Si_2O_6(s)$	-2720.12	-2685.64
Магнетит	$Fe_3O_4(s)$	-1424.81	-1401.35
$H_2O$	$H_2O(g)$	-493.209*	-386.385**
$H_2$	$H_2(g)$	-188.164*	

\*Для состояния идеального газа.

\*\*Для чистой воды  $G^\circ(T, P) = G^\circ(T, P_r) + RT \ln f_1^*/ P_r$ , где  $f_1^*$  обозначает фугитивность чистой воды (при 1473.15 К и 500 МПа  $f_1^* = 615.24$  МПа) (Wagner and Pruß, 2002).

Для реакции (1-5)  $\Delta_r G^\circ(T, P) = +95.07$  kJ·mol<sup>-1</sup>, константа равновесия равна

$$\log K^o = 2 \log f(H_2) - 2 \log f(H_2O) = -\frac{\Delta_r G^o(T,P)}{RT \ln 10} = -3.37,$$

где  $f(H_2)$  и  $f(H_2O)$  соответствуют фугитивности  $H_2$  и фугитивности  $H_2O$  в растворе. Если среда по составу близка к чистой воде, то  $f(H_2O)$  можно приравнять к  $f_1^* = 615.24$  МПа, исходя из уравнения состояния (EoS) для чистой воды (Wagner and Prueß, 2002) при 1473.15 К и 500 МПа. Далее, фугитивность водорода  $f_{H_2}$  можно оценить в растворе как  $\log_{10} f(H_2) = 2.10$  или  $f(H_2) \approx 12.7$  МПа.

Следующим шагом является преобразование значения летучести в мольную долю  $H_2$ ,  $x_2$ . Фугитивность компонента в смеси,  $f_2$ , определена по (Prausnitz et al., 1999) в следующем виде:

$$f_2 = P \varphi_2 x_2 \quad (1.16),$$

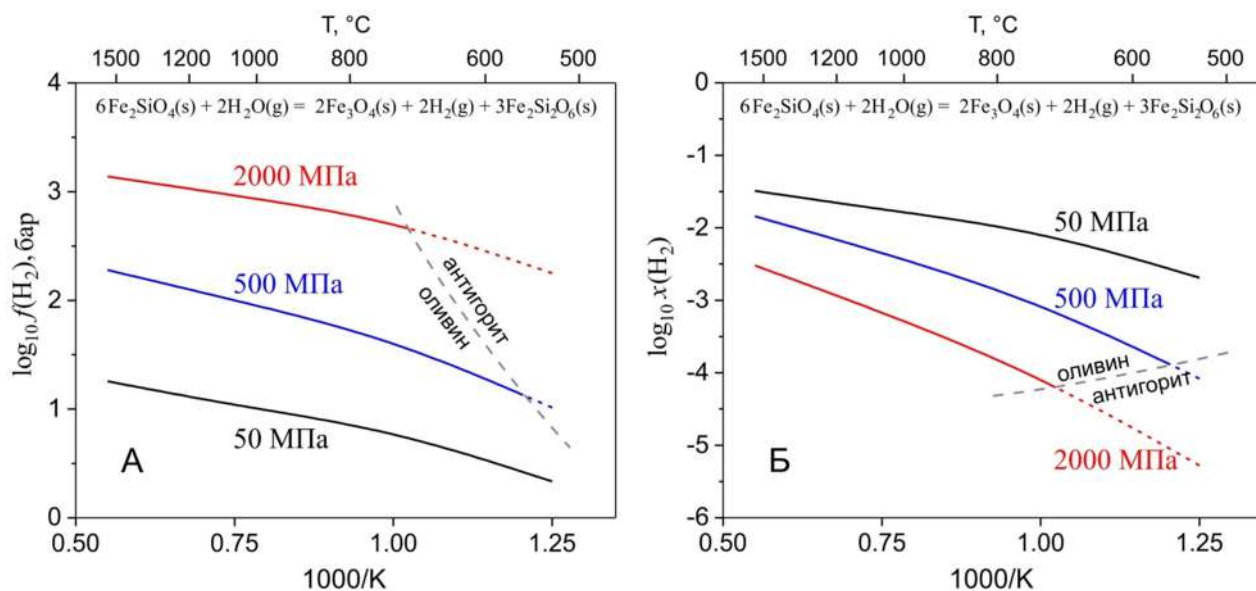
где  $P$  обозначает давление,  $\varphi_2$  и  $x_2$  обозначают соответственно коэффициент фугитивности и мольную фракцию компонента 2. Таким образом, переход от фугитивности к мольным долям  $H_2$  требует использования EoS для смеси  $H_2$ - $H_2O$ . Для этой цели мы использовали несколько EoS (Belonoshko et al., 1992; Duan et al., 1996; Churakov and Gottchalk, 2003; Plyasunov and Bazarkina, 2018; Plyasunov et al., 2019). Результаты расчетов даны в Таблице 1.5.

**Таблица 1.5.** Расчетные значения мольной доли  $H_2$  в воде,  $x(H_2)$ , при 1473.15 К, 500 МПа, и  $f(H_2) = 12.7$  МПа.

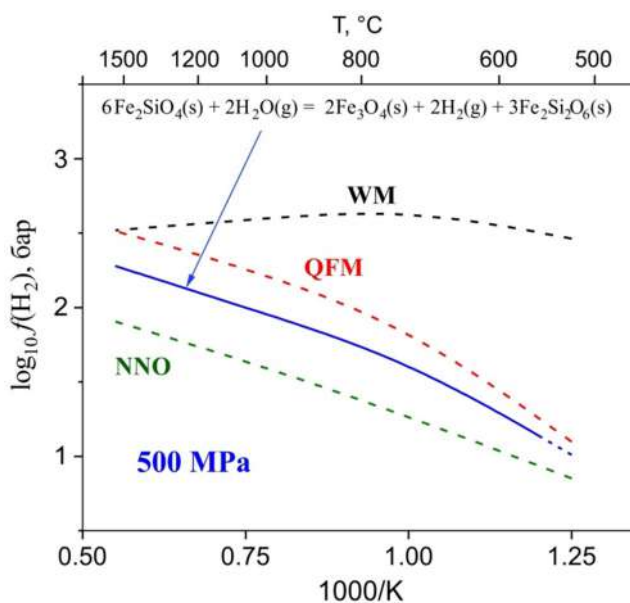
Источник	$x(H_2)$	$\log_{10} x(H_2)$
Belonoshko et al., 1992	0.0100	-2.00
Duan et al., 1996	0.0060	-2.22
Churakov and Gottchalk, 2003	0.0054	-2.27
Plyasunov and Bazarkina, 2018	0.0074	-2.13
Plyasunov et al., 2019	0.0071	-2.15
Среднее		-2.15

Аналогичные расчеты были проведены при  $T = 800.0, 1000.0, 1333$  и  $1818$  К и давлениях 50, 500 и 2000 МПа. Результаты всех EoS были усреднены, так как в большинстве случаев их результаты совпадают в пределах  $\sim 0,3$  логарифмических единиц или меньше. Результаты представлены на Рис. 1.12А, Б. Летучесть  $f_{H_2}$  увеличивается от нескольких бар при 50 МПа и низких температурах до  $\sim 1000$  бар при самых высоких P-T параметрах. Напротив, равновесная мольная доля  $H_2$  достигает  $\sim 0,03$  при самой высокой температуре и самом низком давлении, уменьшается с давлением и увеличивается с температурой. Отметим, что при низких давлениях значение  $\varphi_2$  (коэффициента летучести) в уравнении (1-

16) близко к единице, а при высоких давлениях может достигать очень больших значений (сотен и тысяч). Расчеты проводились без претензии на моделирование полной системы H-O-Si-Mg-Fe, включающей антигорит  $(\text{Mg,Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (группа серпентина), стабильный при температурах ниже 400-700 °С, в зависимости от давления, например, Ulmer and Trommsdorff (1995), и некоторые другие фазы.



**Рисунок. 1.12.** Температурная зависимость  $f(\text{H}_2)$  (А) и  $x(\text{H}_2)$  (Б) для реакции (1-14) при различных давлениях. Граница между полями стабильности оливина и антигорита показана в соответствии с Ulmer and Trommsdorff (1995).



**Рисунок. 1.13.** Температурная зависимость  $f(\text{H}_2)$  при давлении 500 МПа для реакции (1.14). Для сравнения, показаны несколько минеральных кислородных буферов.

Значения фугитивности  $H_2$  для реакции (14) с соответствующими значениями для нескольких распространенных кислородных буферов: NNO, QFM и вюстит-магнетит (WM). Расчетные значения для реакции (1-14) лежат между значениями NNO и QFM (рис. 15).

## 1.7. Обсуждение результатов

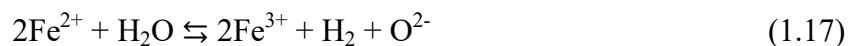
### 1.7.1. Масс-баланс диоксида кремния

В реакциях (1-9...1-11) на 2 моля  $H_2$  выделяется 3 моля  $SiO_2$ . Однако нам не удалось обнаружить выделение  $SiO_2$  в природных образцах, хотя другие признаки взаимодействия были очевидны. Кроме того, изучение природных объектов не позволяет определить механизм удаления  $SiO_2$  из зоны реакции. По данным Houlier et al. (1990), при 1300 °C коэффициент диффузии атомов кремния в оливине составляет всего  $10^{-21}$  м<sup>2</sup>/с. Это, например, означает, что атом Si из центра кристалла оливина размером 1 мм может достичь поверхности кристалла путем диффузии за 1 миллион лет. Учитывая столь медленную диффузию кремния, реакции (1-9...1-11) не могут протекать в реальности.

Таким образом, возникает фундаментальное противоречие между изученными природными образцами и предполагаемым механизмом реакции, а именно: отсутствие  $SiO_2$  во включениях и медленная диффузия  $SiO_2$  в окружающую среду. Это противоречие не было разрешено в данной работе путем изучения природных образцов. Экспериментальные работы, однако, позволили определить судьбу  $SiO_2$  и кинетику реакции.

### 1.7.2. Механизм и скорость высокотемпературного взаимодействия вода–оливин

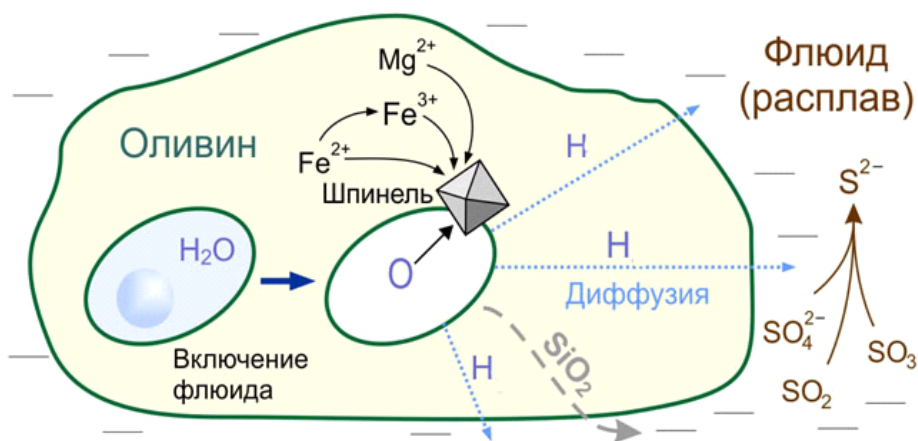
Совокупность наших данных (природные образцы, экспериментальные результаты и термодинамические расчеты) позволяет предположить, что взаимодействие оливина с водой при температурах, превышающих стабильность серпентина, происходит следующим образом. Двухвалентное железо оливина ( $Fe^{2+}$ ) восстанавливает  $H_2$  из водного флюида:



и образующееся железо  $Fe^{3+}$  консервируется в шпинели (твердый раствор магнезиоферрита-магнетита,  $(Mg,Fe^{2+})Fe_2^{3+}O_4$ ). Конечные продукты реакции различаются в зависимости от окислительно-восстановительных условий в системе. Реакция протекает до конца (окисление ~100%  $Fe^{2+}$  из оливина и образование почти чистого форстерита  $Mg_2SiO_4$ ) только в сильно окислительных условиях (внешний минеральный буфер MN). При  $fO_2$ , приблизительно соответствующем NNO, или в присутствии флюида, содержащего  $SO_4^{2-}$ , в реакцию вовлекается только 10-20% Fe, присутствующего в оливине, а Mg# нового оливина не превышает 92-94.

Флюидно-шпинелевые включения обычно образуют плоские рои, часто пересекающиеся друг с другом. Такая морфология похожа на рои флюидных включений, образующихся после залечивания трещин в кристаллах, и есть большой соблазн связать появление флюидно-шпинельных включений в оливине с образованием таких залеченных трещин, за которыми следует быстрая диффузия  $H_2$  из включений (например, Demouchy and Volfan-Casanova, 2016).

Рис. 1.14 демонстрирует разделение продуктов реакции (1-9), которое происходит за счет разных коэффициентов диффузии  $H$  и  $Fe^{3+}$  в оливине. Диффузия происходит за счет  $OH^-$ -дефектов решетки (Demouchy and Mackwell, 2006) по градиенту химического потенциала водорода  $\mu H_2$  между включением и внешней средой. Разница достигает 6 порядков –  $5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  для водорода против  $5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $Fe^{2+}$ ; данные по диффузии приведены для температуры  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , для направления вдоль оси  $[001]$  (Dohmen et al., 2007; Demouchy and Volfan-Casanova, 2016). Таким образом, диффузионные потоки водорода в мантийных условиях действительно могут существовать, но лишь в микромасштабе – в пределах одного кристалла.



**Рисунок 1.14.** Схема взаимодействия оливина и включения водного флюида. Вода (кислород воды) окисляет  $Fe^{2+}$  в оливине; окисленное железо  $Fe^{3+}$  консервируется в кристалле шпинелида – магнезиального магнетита (обычно, одиночном). Условиями диффузионного оттока водорода из зоны реакции является либо разность химических потенциалов ( $\mu H_2$ ) флюида внутри включения и снаружи кристалла, либо инкорпорация водорода в решетку оливина.

Однако мы полагаем, что, по крайней мере, для некоторых экспериментальных кристаллов оливина, механизм образования флюидно-шпинельных включений может быть иным. Второй возможный механизм, объясняющий распространение вновь образованных включений шпинели на весь кристалл – это растворение и кристаллизация оливина из водного флюида (Mibe et al., 2002).

Эксперименты показали, что диффузия не является ограничивающим фактором, поскольку исходные кристаллы оливина перекристаллизовывались из водного флюида в течение нескольких часов в ходе эксперимента, с частичным или полным замещением новым, более магнезиальным оливином (например, Рис. 1.10А, Б). Во время такой перекристаллизации флюид с растворенным  $\text{SiO}_2$  механически выталкивается из зоны реакции. В случае избытка флюида растворенный в нем кремнезем не реагирует с оливином (Рис. 1.11Г). В противном случае образуется ортопироксен (Рис. 1.10Г). Перекристаллизация сопровождается появлением на поверхности вмещающего оливина мелких дочерних кристаллов с той же кристаллографической ориентацией. Только рекристаллизацией можно объяснить быстрое (в течение нескольких часов) образование крупных пустот внутри исходных кристаллов оливина, заполненных флюидом, а также специфическую червеобразную форму новообразованных кристаллов шпинели (Рис. 1.11В). В последнем случае мы полагаем, что кристаллы шпинели такой формы могли образоваться в результате миграции флюидных включений, происходящей по механизму растворения-осаждения. Фронт роста кристалла шпинели, растущего в таком мигрирующем пузырьке флюида, постоянно смещается вслед за пузырьком, в результате чего образуется своеобразный шлейф.

**Таблица 1.6.** Сравнение серпентинизации и высокотемпературного взаимодействия вода–оливин.

Параметр	Серпентинизация	Высокотемпературное взаимодействие
Общая информация	Хорошо известный процесс	Не был ранее описан
Локализация	Ультраосновные породы, офиолитовые комплексы, дно океана	Верхняя мантия, фенокристаллы в магме, магматические кумуляты
Температура	< 400 °С	> 700 °С
Главная реакция	$\text{Fe}^{2+}$ восстанавливает $\text{H}_2$ из $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+}$ восстанавливает $\text{H}_2$ из $\text{H}_2\text{O}$
Исходные компоненты	Оливин, $\text{H}_2\text{O}$	Оливин, $\text{H}_2\text{O}$
Продукты реакции	Серпентин, магнетит, брусит, $\text{H}_2$	Оливин с магнезиальностью $\text{Mg}\#$ до 99.9, магнезиальный магнетит, $\text{SiO}_2$ , ортопироксен, $\text{H}_2$
Разделение продуктов реакций	$\text{H}_2$ диффундирует из реакционного объема или выводится с флюидом	Предполагается, что вокруг реакционной зоны существуют небольшие диффузионные потоки $\text{H}_2$
Геологический эффект	Локальные потоки $\text{H}_2$ ; мелкомасштабные восстановительные процессы (самородная медь, аварунит), вероятный abiогенный синтез углеводородов	Пока точно не известно; предположительно может влиять на редокс-потенциал магмы и водных флюидов, способствуя тем самым силикатно-сульфидной несмесимости

### **1.7.3. Сходства и различия между высокотемпературным взаимодействием воды с оливином и серпентинизацией**

Выделение газообразного и растворенного  $H_2$  при серпентинизации – признанный и широко распространенный процесс (Sleep et al., 2004; McCollom and Bach, 2009; Evans, 2010). Высокотемпературное взаимодействие вода–оливин по своему механизму сходно с серпентинизацией, но имеет ряд заметных отличий в механизме реакции и геологическом эффекте. Судя по нашим образцам (ультраосновные ксенолиты, магматический оливин из магнезиальных островодужных базальтов), это явление может происходить как в ультраосновных породах, предположительно мантийного происхождения, так и в магматическом оливине. В настоящее время мы не знаем, насколько широко распространен описанный процесс и каковы его геологические последствия. Мало что известно и про редокс-потенциал пород, затронутых высокотемпературным взаимодействием оливина и водного флюида. Сравнение низкотемпературной серпентинизации и высокотемпературного взаимодействия вода–оливин дано в Таблице 1.6.

### **1.7.4. Высокотемпературное взаимодействие вода–оливин: возникновение и масштабы явления и возможная связь с несмесимостью сульфидов**

Информация о флюидных включениях в мантийных ксенолитах обширна, но большинство из них относится к включениям, богатым  $CO_2$  (например, Roedder, 1979; Andersen and Neumann, 2001; Frezzotti and Touret, 2014, и ссылки на них). Гораздо меньше информации опубликовано о преимущественно водных включениях в мантийном оливине, и еще меньше - о флюидных включениях, которые связаны со шпинелью. Среди редких публикаций по теме можно отметить Frezzotti et al. (1994), которые показали изображения включений с флюидом низкой плотности, пространственно связанные с кристаллами шпинели. Однако в цитируемой работе включения шпинели называются магнетитом. Эти включения по внешнему виду очень похожи на флюидно-шпинелевые включения в изученных ксенолитах с острова Чиринкотан (Западные Курилы), которые заполнены  $CO_2$  низкой плотности.

Наличие обильных флюидных включений в оливине из камчатских ультраосновных ксенолитов известно давно. Например, Колосков и Хотин (1978) описали «черный оливин», содержащий до 20-30 % флюидных включений по объему. Такое обилие включений эти авторы связывают с возможным образованием оливина в результате десерпентинизации. Кристаллы шпинели в ассоциации с флюидными включениями в цитируемой работе не упоминаются, хотя авторы признали наличие «мелкой магнетитовой пыли» в оливине и ортопироксене из ультраосновных ксенолитов. Очевидно, исследователи не увидели связи

между флюидными включениями и включениями «магнетита» и не предложили гипотезы об их происхождении. Наши находки в ксенолитах с нескольких пространственно разделенных вулканов (Чиринкотан, Ключевской, Шивелуч, Гавайи) позволяют предположить, что флюидно-шпинелевые включения как следы высокотемпературного взаимодействия вода–оливин могут встречаться и в других местах.

Можно оценить потенциальное влияние высокотемпературного взаимодействия вода–оливин на окружающие породы. Соотношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  определяет окислительно-восстановительный (редокс) потенциал силикатного расплава и флюида, находящегося в равновесии с минералами и расплавами (например, Kilinc et al., 1983; Kress and Carmichael, 1991). Переход  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  и сохранение последнего в стабильных минералах, таких как шпинель, изменяет редокс-состояние расплава или равновесного флюида. Аналогичный процесс в эволюционировавших дуговых магмах был рассмотрен Jenner et al. (2010) как «магнетитовый кризис». Одним из путей перехода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  является высокотемпературное взаимодействие вода–оливин. Такое взаимодействие происходит при магматических температурах, и может приводить к восстановлению окисленных форм серы, присутствующих в водном флюиде в межзерновом пространстве или в силикатном расплаве.

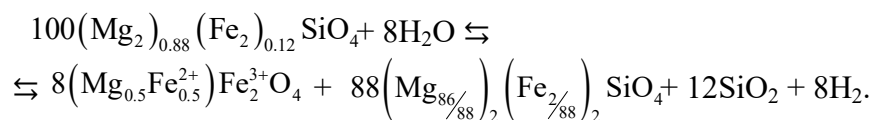
Массовое содержание новообразованной шпинели в большинстве изученных кристаллов оливина не превышает 0,1-0,2 %. Эффект взаимодействия вода–оливин наиболее значителен в редких ксенолитах, сложенных магнезиальным оливином с Mg# до 95-96. Если предположить, что высокая магнезиальность в таких ксенолитах полностью объясняется метасоматическими реакциями, такими как реакция (1-9), то можно оценить количество выделяющегося водорода в расчете на массу и магнезиальность оливина. Для оливина с Mg# 89 (обычный мантийный оливин), который в конечном итоге превращается в магнезиальный оливин Mg#=95, расчеты по реакции (1-9) показывают, что 1 моль оливина (148,3 г) может генерировать 0,08 моль  $H_2$  (0,16 г). Это количество, в свою очередь, способно восстановить 0,02 моль  $S^{6+}$  до  $S^{2-}$ , обеспечивая, таким образом, 0,02 моль моносульфида FeS (1,76 г). Как мы видим, оливин имеет довольно небольшую восстановительную способность. Для сравнения, 1 моль C (12 г) может восстановить 0,5 моля  $S^{6+}$  до  $S^{2-}$ , согласно реакции:



При этом образуется  $\approx 44$  г FeS. Таким образом, способность углерода вызывать образование сульфидов в окисленных магмах (например, Tomkins et al., 2012) примерно в 300 раз выше, чем у оливина, в пересчете на массу. Эти расчеты демонстрируют относительно ограниченную восстановительную способность оливина на единицу массы. Однако значительная абсолютная масса оливин-содержащих пород может компенсировать низкую восстановительную способность оливина.

## 1.8. Выводы

1. При давлениях ~50-2000 МПа, выше поля стабильности серпентина (>500-700 °С) фаялитовая молекула оливина в природных условиях реагирует со свободным водным флюидом по реакции (для оливина Mg#88):



Образующееся  $\text{Fe}^{3+}$  консервируется в шпинелиде специфического состава (магнезиальный магнетит  $(\text{Mg,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , тогда как оливин становится более магнезиальным.

2. Результаты высокотемпературного взаимодействия оливина и воды проявляются в виде роев флюидно-шпинельных включений, в которых отношение объема шпинели к объему флюида практически постоянно и не зависит от абсолютных размеров включений. Такие рои повсеместно встречаются в оливине из ультраосновных ксенолитов, связанных с островодужными вулканами, и спорадически - в магматическом оливине.

2. Степень преобразования возрастает с увеличением степени окисления флюида, и вторичный оливин может достигать Mg#=99,9 при  $f\text{O}_2$  характерных для буфера МН. В присутствии обычного флюида ( $f\text{O}_2 \sim \text{NNO}$ ) только 10-20 %  $\text{Fe}^{2+}$  из оливина реагирует с водой, в результате чего магнезиальность вторичного оливина достигает Mg#92-95.

3. Выделяющийся  $\text{SiO}_2$  растворяется во флюиде и механически выталкивается в межзерновое пространство при перекристаллизации оливина; или, при малой активности воды, образует ортопироксен:  $6\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 + 3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ .

4. Скорость процесса не ограничивается медленной твердофазной диффузией  $\text{Fe}^{2+}$  или Si в оливине, поскольку кристаллы исходного оливина подвергаются быстрой и полной перекристаллизации.

5. Термодинамические расчеты показывают, что парциальное давление свободного водорода при взаимодействии вода – оливин достигает ~12,7 МПа при температуре 1200 °С и общем давлении в системе 500 МПа. Масс-балансовые расчеты показывают, что восстановительная способность оливина в ~300 раз ниже, чем у углерода, в пересчете на массу, но все же может быть значительной, учитывая большой объем оливин-содержащих пород.

## Глава 2. Реакции в системе «оливин – Н–О–S флюид» и экстракция никеля из оливина

### 2.1. Введение

Оливин, доминирующий минерал перидотитов мантийного клина, практически инертен к водному флюиду, не содержащим иных компонентов, при температурах выше поля стабильности серпентина ( $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и давлениях ниже 3 ГПа (при отсутствии оттока водорода во внешнее пространство). В условиях более высоких давлений ожидается образование плотных гидратированных силикатов магния (фаза 10-Å, фазы А, В, С и D; Liu, 1987; Kohlstedt et al., 1996). При  $T >700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P < 3$  ГПа оливин может инкорпорировать лишь следовые количества воды (например, Smyth et al., 2006) и подвергается ограниченному растворению в водном флюиде (Mibe et al., 2002). Однако слэб-флюиды в зонах субдукции состоят не только из воды и содержат иные реакционноспособные компоненты, включая серу. Поведение оливина при контакте с Н–О–S флюидом может заметно отличаться от взаимодействия оливина с чистой водой.

Известен ряд работ, в которых исследовались метасоматические изменения оливина под действием серосодержащих агентов, таких, как элементарная сера или дисульфид железа (пирит,  $\text{FeS}_2$ ). Эксперименты при коровых давлениях ( $< 0.5$  ГПа) показали, что элементарная сера легко реагирует с оливином, мобилизуя Fe и Ni и образуя сульфиды и оксиды (Kullerud and Yoder, 1963, 1964; Papike et al., 1995; Fleet and MacRae, 1987). Bataleva et al. (2016) и Bataleva et al. (2018) экспериментально исследовали реакции в системах оливин – элементарная сера и оливин – пирит в условиях мантийных давлений и температур ( $\sim 6,3$  ГПа,  $1050\text{--}1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Однако все предыдущие работы в системах «оливин–сера» или «оливин–сульфид» были выполнены для безводных и сильно восстановленных систем, существование которых маловероятно в условиях реального (сильно гидратированного) мантийного клина. Для восполнения этого пробела, мы исследовали метасоматическое взаимодействие оливина с геологически реалистичными Н–О–S флюидами. Наш подход:

- Начинается с изучения природных флюидных включений в магматическом оливине;
- подтверждается высокобарными экспериментами, выполненными на установке высокого давления с внутренним нагревом ( $0,5\text{--}0,55$  ГПа,  $900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и поршень-цилиндр ( $2,7\text{--}2,8$  ГПа,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- данные по природным и экспериментальным системам верифицированы при помощи упрощенного термодинамического моделирования (в модели были использованы

конечные члены твердых растворов, без учета активностей реальных компонентов в твердых растворах).

Ниже мы покажем, что в диапазонах давлений 0.5–2.8 ГПа и температур 900–1200 °С, т.е. в P-T условиях, характерных для нижней коры и верхней мантии, окисленные H–O–S флюиды инициируют замещение оливина на агрегат вторичных силикатов (форстерит, тальк, ортопироксен) и Fe–Ni сульфидов. Модифицированный флюид становится восстановленным и обогащается кремнеземом (SiO<sub>2</sub>) и сероводородом (H<sub>2</sub>S). Совокупность фаз «тальк–ортопироксен–сульфид» является более легкоплавкой, чем оливин, и способна образовывать силикатный расплав, обогащенный никелем, уже при небольших степенях частичного плавления метасоматизированного перидотита. Образующийся при реакции сульфат магния (MgSO<sub>4</sub>) легко растворим в водном флюиде, и может мигрировать из зоны реакции с продолжающими поступать водными флюидами. На основе данных результатов формулируется второе защищаемое положение диссертационной работы.

## **2.2. Методы**

### **2.2.1. Работа с природным образцом**

Для исследования был отобран природный кристалл магматического оливина, содержащий многофазные флюидные и расплавные включения. Кристалл имеет происхождение из базальтового шлака конуса извержения 1941 года, вулкан Толбачик, Камчатка (55,794 °N, 160,333 °E, Kamenetsky et al., 2018). Отбор кристалла проводился под бинокулярным микроскопом из измельченного шлака, фракция размером 0,4–2,0 мм в иммерсии под слоем спирта, после чего образец был отполирован. В результате полировки обнажились природно-закаленные расплавные включения (РВ) и несколько флюидных включений (ФВ).

Кристалл был сфотографирован под оптическим микроскопом Nikon Eclipse LV100 с использованием метода мультифокуса для увеличения глубины резкости, и детально изучен при помощи электронного микроскопа с локальным микроанализом. Идентификация фаз во флюидных включениях проводилась методом рамановской спектроскопии (спектрометр JY Horiba XPlora в сочетании с оптическим микроскопом Olympus BX41) в Московском государственном университете им. Использовали лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 25 мВ, объективы с увеличениями 100x и 50x, размер щели детектора 100 мкм и диаметр конфокальной апертуры 300 мкм. Спектры комбинационного рассеяния были получены в диапазоне 50–3900 см<sup>-1</sup> с использованием спектральной решетки 1800T и общим временем накопления спектра 120 с. Спектральное разрешение составляло ~1 см<sup>-1</sup>. Такое разрешение

обеспечивает точность положения пиков около  $\pm 1$  см<sup>-1</sup>. Калибровка системы по длине волны проводилась по известным эмиссионным линиям неоновой лампы.

Образец исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (Vega Tescan II XMU + EDS, ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия), при следующих условиях: ускоряющее напряжение: 20 кВ; ток пучка: 0,3-10 нА; время сбора данных (без учета мертвого времени): 50-200 с. Летучие компоненты (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S, F, Cl) в расплавных включениях измеряли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на приборе CAMECA IMS 1270 E7 в ионно-микронзондовой лаборатории CRPG-Nancy, CNRS, Нанси, Франция. Подробное описание аналитической процедуры на SIMS можно найти в работе Gurenko (2021).

### 2.2.2. Методы эксперимента с Н-О-S флюидами и оливином

#### *Исходные материалы для опытов и загрузка ампул*

Для проведения экспериментов был отобран оливин из гарцбургитовых ксенолитов вулкана Авачинский на Камчатке (Юпов, 2010). Содержание магниевой составляющей (Mg#) в исходном оливине варьировалось от 89,0 до 90,4, при этом концентрации микроэлементов составляли 0,011–0,09 мас.% для кальция и 0,0005–0,005 мас.% для алюминия (таблицы 2.1, 2.2). Эти показатели соответствуют значениям, характерным для оливина мантийного происхождения (De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013).

**Таблица 2.1.** Составы оливина, использованного для экспериментов. Составы были определены при помощи электронного микронзонда (МГУ).

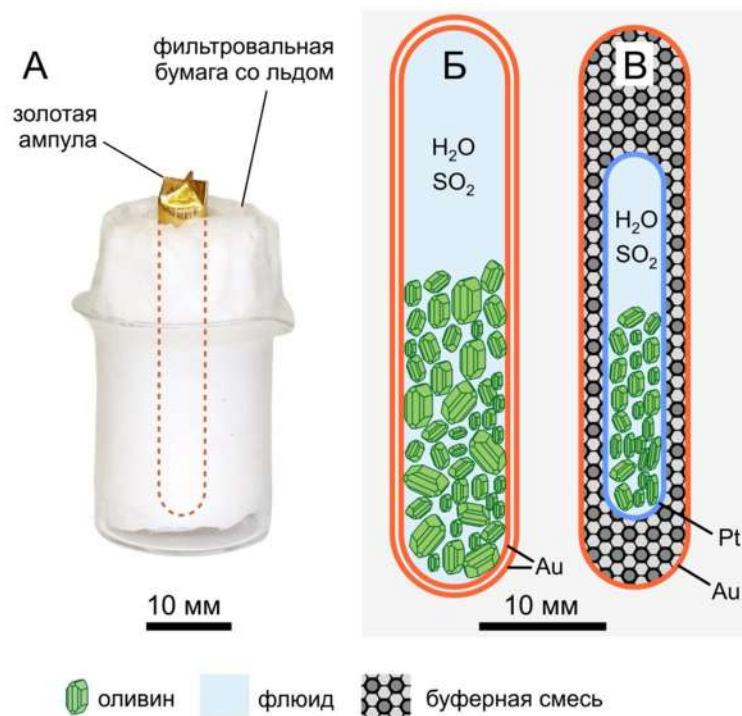
Концентрация, весовые %								
#	Mg	Si	Ca	Fe	Ni	O	Сумма	Mg#
1	29.00	19.24	0.03	7.76	0.54	43.36	99.93	89.5
2	28.81	19.04	0.09	7.34	0.37	42.95	98.60	90.0
3	28.84	19.05	0.00	7.49	0.42	43.04	98.84	89.9
4	28.91	19.03	0.09	7.71	0.31	43.10	99.15	89.6
5	28.97	18.91	0.03	7.56	0.15	43.01	98.63	89.8
6	29.20	19.26	0.00	7.89	0.30	43.52	100.17	89.5
7	29.05	18.93	0.05	7.77	0.33	43.09	99.22	89.6
8	29.07	18.97	0.00	7.57	0.24	42.95	98.80	89.8
9	29.02	19.22	0.01	8.14	0.36	43.46	100.21	89.1
10	29.25	19.44	0.00	7.99	0.38	43.84	100.90	89.4

**Таблица 2.2.** Составы оливина, использованного для экспериментов, микроэлементы. Составы были определены при помощи метода ICP-MS с лазерной абляцией (ИЗК СО РАН).

#	1	2	3	4	5	6	7	8	Average
Концентрация, весовые, мг/кг									
<b>Na</b>	31	11	26	27	30	29	30	29	27
<b>Mg</b>	303895	306641	307669	314241	311908	309971	310940	308471	309217
<b>Al</b>	38		42	44	43	41	41	42	36
<b>Si</b>	195573	193777	193120	189115	190500	191680	191086	192614	192183
<b>P</b>	38	38	37	39	45	44	41	42	41
<b>Ca</b>	218	236	246	204	199	217	205	216	218
<b>Sc</b>	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<b>Ti</b>	15.3	2.7	13.9	17.6	15.1	13.2	13.2	16.7	13.5
<b>V</b>	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.9	1.7
<b>Cr</b>	32	35	33	33	32	31	30	30	32
<b>Mn</b>	1094	1067	1062	1042	1047	1018	1008	1060	1050
<b>Fe</b>	73284	74089	71435	70293	71130	69385	68211	72082	71239
<b>Co</b>	142	143	139	135	138	136	133	142	139
<b>Ni</b>	3106	3107	2985	2931	2993	2952	2901	3085	3007
<b>Cu</b>	0.63	0.64	0.60	0.62	0.64	0.63	0.58	0.66	0.62
<b>Zn</b>	41	42	40	39	40	39	38	40	40

Использовались кристаллы и фрагменты кристаллов оливина размером от 0,4 до 1,5 мм. Каждая экспериментальная ампула заполнялась оливином примерно на 1/2 или 2/3 объема, после чего осуществлялась загрузка флюида.

В качестве окисленного H-O-S флюида использовали 4–10 мас.% раствор SO<sub>2</sub> (диоксида серы) в дистиллированной воде. Раствор готовили непосредственно перед загрузкой пропусканием газообразного SO<sub>2</sub> через пробирку с водой при комнатной температуре. Концентрация определялась измерением прироста массы раствора. Перед добавлением флюида в ампулу загружали оливин и взвешивали. Далее, ампулы с оливином герметизировали методом электроискровой сварки, оставляя лишь небольшое отверстие для введения иглы шприца диаметром 0,4 мм. Затем ампулы предварительно охлаждались до -20 до -25 °С в небольшом контейнере, заполненном льдом, при этом открытой оставалась только 5–10% длины ампулы (Рис. 2.1.А). После этого в предварительно охлажденную ампулу вводился отмеренный объем раствора SO<sub>2</sub>, который немедленно герметизировался сваркой, не извлекая ампулу из контейнера со льдом. Такой метод позволил минимизировать потери SO<sub>2</sub> при загрузке ампул.



**Рисунок 2.1.** Экспериментальная конструкция ампулы и детали загрузки. (А) Ампула с оливином и водным раствором  $\text{SO}_2$ , предварительно охлажденная и поддерживаемая при температуре  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  во время сварки. (Б) Двойная золотая ампула с внешним диаметром 10 мм, длиной 50 мм и общей толщиной стенок 0,4 мм (0,2 мм + 0,2 мм). (В) Двойная ампула, состоящая из внешней золотой и внутренней платиновой ампул, с экспериментальной нагрузкой внутри и минеральным буфером в межампульном пространстве.

Описанная процедура загрузки ампул исключила необходимость использования дополнительных серосодержащих соединений (например,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; Mavrogenes and Blundy, 2017), которые могли бы изменить элементный состав системы и внести экспериментальные погрешности. Однако низкая стабильность раствора  $\text{SO}_2$ , даже с применением охлаждения, не позволяет загрузить в ампулу абсолютно точное количество  $\text{SO}_2$ . Это не влияет на фазовый состав экспериментальных продуктов, но создает сложности при расчете баланса серы, поскольку неизбежно теряется несколько %  $\text{SO}_2$  в процессе загрузки ампул.

#### *Загрузка безводной системы оливин– $\text{SO}_2$*

Загрузка ампул для безводной системы «оливин–жидкая  $\text{SO}_2$ » проводилась по аналогичной процедуре, как и для загрузки раствора  $\text{SO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Двуокись серы получали путем реакции сухого метабисульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) с концентрированной серной кислотой (98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Полученный газ пропускали через осушительную колонку с 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления влаги, затем конденсировали в U-образной трубке, поддерживаемой при температуре  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Экспериментальную ампулу, предварительно заполненную оливином, охлаждали до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем в вытяжном шкафу шприцем вводился точно отмеренный объем жидкой  $\text{SO}_2$ . Ампула немедленно герметизировалась методом искровой сварки. Несмотря на то, что температура кипения жидкой  $\text{SO}_2$  составляет  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , высокая энтальпия испарения препятствует вскипанию жидкости при комнатной температуре. Вместо этого происходит относительно медленное испарение с поверхности, что позволяет точно дозировать объем с помощью шприца.

*Техника эксперимента: установка высокого давления с внутренним нагревом*

Эксперименты проводились в сосудах высокого давления с внутренним нагревом (УВД), оборудованном устройством быстрого закаливания (Holloway et al., 1992), в Институте экспериментальной минералогии, Черноголовка, Россия. Однако в большинстве случаев охлаждение осуществлялось путем простого отключения системы нагрева, в результате чего скорость охлаждения составляла приблизительно  $3^{\circ}/\text{с}$  на начальном этапе. В качестве среды, передающей давление, использовался чистый аргон. Для минимизации неиспользуемого внутреннего объема и подавления конвекции газа все внутреннее пространство сосуда было заполнено порошком прокаленного оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Эксперименты проводились при  $0,5\text{-}0,55\text{ ГПа}$  и  $900\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  как в золотых ампулах без буфера, так и в двойных ампульных сборках с различными внешними буферами, при минимизации потерь водорода. Для экспериментов при  $900\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  использовались двойные золотые ампулы с внешним диаметром  $4\text{-}10\text{ мм}$ , длиной  $25\text{-}50\text{ мм}$  и общей толщиной стенок  $0,4\text{ мм}$  ( $0,2\text{ мм} + 0,2\text{ мм}$ ) (Рис. 2.1Б). Несколько опытов при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  были выполнены в платиновых ампулах. Продолжительность экспериментов без буферизации составляла от одного до семи дней, в то время как эксперименты с буферизацией или быстрым закаливанием длились, как правило, один день.

*Техника эксперимента: установка поршень-цилиндр*

Два эксперимента при  $2,8\text{ ГПа}$  и  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  были проведены в аппарате «поршень-цилиндр» диаметром  $12,6\text{ мм}$ . В качестве среды, передающей давление, использовался пирофиллит или хлористый натрий, а в качестве нагревателя - графитовая трубка. Температура измерялась термопарой  $\text{W}(5\% \text{ Re})\text{-W}(20\% \text{ Re})$  с точностью  $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для экспериментов использовались золотые ампулы. Оба эксперимента проводились по схеме «ампула в ампуле» с внешней ампулой  $5\times 12\text{ мм}$  с толщиной стенки  $0,2\text{ мм}$  и внутренней ампулой  $4\times 9\text{ мм}$  с толщиной стенки  $0,2\text{ мм}$ . В первом эксперименте междуампульное пространство было пустым, и внешняя ампула служила лишь защитой для внутренней

ампулы при надавливании. В этом эксперименте в качестве среды, передающей давление, использовался пирофиллит. Второй эксперимент проводился на буфере NNO, для чего в междуампульное пространство было помещено 100 мг NiO. Во втором эксперименте в качестве среды передающей давление использовался NaCl. Внутренние ампулы загружались с соблюдением мер предосторожности, чтобы минимизировать потери SO<sub>2</sub>, аналогично тому, как это было описано выше для ампул в экспериментах с использованием УВД.

После окончания экспериментов ампулы вскрывали таким же образом, как и в экспериментах с использованием МГПВ. Эксперименты с буфером (NiO в межаппульном пространстве) проводились для того, чтобы исключить возможное снижение экспериментальной нагрузки из-за диффузии углерода из графитового нагревателя в ампулу.

#### *Контроль фугитивности кислорода*

В зависимости от цели каждого эксперимента использовались различные схемы загрузки (табл. 2.3, Рис. 2.1Б, В). Для экспериментов по изучению влияния летучести кислорода ( $fO_2$ ) на реакции использовали сборку из двух ампул с внешним буфером во внешней ампуле (Рис. 2.1В). Этот экспериментальный метод основан на диффузии водорода, образующегося в результате буферной реакции, через стенки ампулы. Например, для буфера Ni-NiO (NNO), буферная реакция будет следующая:  $Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$ . Обычно предполагается, что за счет обмена водородом  $fO_2$  внутри ампулы уравнивается с  $fO_2$  в буферном пространстве (например, Kohlstedt and Mackwell, 1998). Буфер остается эффективным до тех пор, пока один из его компонентов - например, металлический никель, оксид никеля или вода в буфере NNO - не истощится. Время жизни твердых буферов в наших экспериментах составляло от 1 до 1,5 дней.

Мы использовали три буферные смеси: (1) Fe-FeO-H<sub>2</sub>O (железо-вюстит, буфер IW); (2) Ni-NiO-H<sub>2</sub>O (буфер NNO); (3) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (магнетит-гематит, буфер MH). В экспериментах с буфером внешняя ампула была изготовлена из золота для предотвращения газообмена с внешней средой, а внутренняя - из платины для облегчения диффузии водорода и улучшения газообмена с буферной средой (Рис. 2.1В). При температуре 980 °С скорость диффузии водорода в золоте приблизительно в семь раз медленнее, чем в платине (Ebisuzaki et al., 1968; Chou, 1986; Verbetsky and Mitrokhin, 2000).

#### *Эксперименты без внешнего буфера*

Эксперименты без внешнего буфера проводились при собственной фугитивности кислорода для данной установки (Berndt et al., 2002), которая зависит, с одной стороны, от материала УВД, с другой стороны, от ряда случайных факторов, таких как следы O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в

аргоне. Чтобы минимизировать зависимость результатов опыта от случайных величин, было использовано несколько приемов:

1. Толстостенные ампулы (двойная ампула, Рис. 2.1Б), поскольку диффузионный поток приблизительно обратно пропорционален толщине стенок (например, Scaillet et al., 1992).

2. Увеличение диаметра ампулы, что увеличивает отношение объема жидкости к диффузионному потоку водорода, уменьшая влияние внешней среды.

3. Золотые ампулы, которые обладают значительно меньшей водородной проницаемостью, чем платиновые (при температуре опыта 1000 °С скорость диффузии водорода в золоте в семь раз меньше, чем в платине; ).

4. Сокращение продолжительности эксперимента (как правило, сутки, минимальная длительность 4 часа).

5. Подавление конвекции внутри УВД путем заполнения внутреннего объема инертным порошком  $Al_2O_3$ .

Данные процедуры минимизировали кинетику газообмена между ампулой и камерой УВД, обеспечивая воспроизводимые окислительно-восстановительные условия. Окислительно-восстановительные условия в экспериментах без буферизации проверялись путем сравнения с результатами экспериментов с внешней буферизацией.

Таблица 2.3. Условия и детали экспериментов.

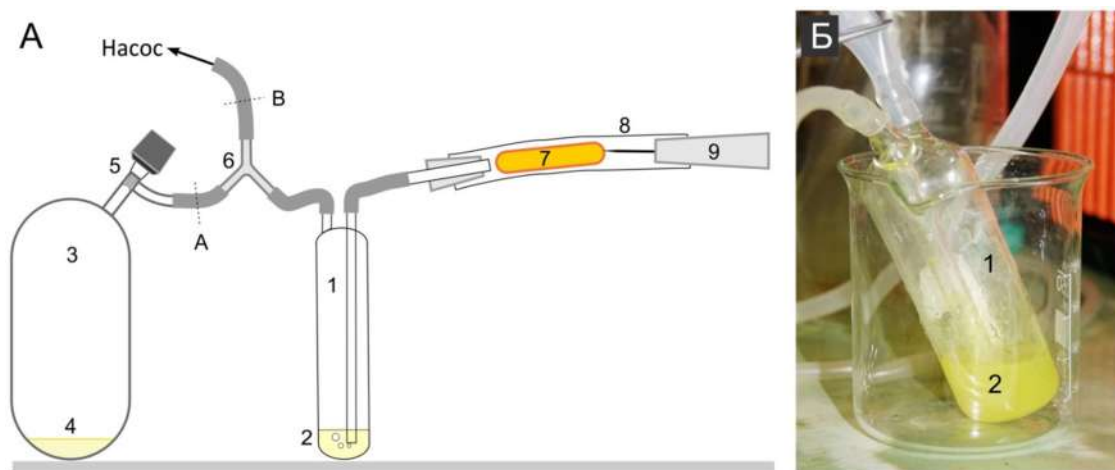
№	P, ГПа	T, °C	Время, сутки	Диаметр ампул и толщина стенки, мм	Состав ампул	Редокс буфер	Загрузка, мг			Миллимоли			ол/SO <sub>2</sub> , моли	Особенность	Среда, передающая давление
							оливин	флюид	% SO <sub>2</sub>	оливин	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>			
1	0.5	1000	1	7 x 0.2	Au		1054	248	10	7.3	12.4	0.39	18.7		
2	0.5	1000	1	10 x 0.2	Au		7529	2050	10	51.8	102.5	3.2	16.2	закалка	
3	0.5	1000	1	5 x 0.2	Au		256	83	10	1.8	4.2	0.1	13.6		
4	0.5	1200	1	8 x 0.2	Pt		1255	587	5	8.6	31	0.5	18.8	1200° C	
5	0.5	900	3	10 x 0.4	Au		4093	1150	5	28.2	60.7	0.9	31.4	900° C	
6	0.55	1000	3	10 x 0.2	Au		5670	2100	10	39	105	3.3	11.9	закалка	
7	0.55	1000	5	10 x 0.4	Au		1846	540	10	12.7	27	0.8	15.1	5 суток	
8	0.5	1000	7	10 x 0.4	Au		1277	539	10	8.8	27	0.8	10.4	7 суток	
9	0.55	1000	1	8 x 0.2	Pt	NNO	464	526	10	3.2	26.3	0.8	3.9	Внешний буфер	
				4 x 0.2	Pt										
10	0.5	1000	1	8 x 0.2	Pt	NNO	216	50	10	1.5	2.5	0.1	19	Внешний буфер	Аргон
				4 x 0.2	Pt										
11	0.5	1000	1	10 x 0.2	Au	MH	320	143	10	2.2	7.2	0.2	9.9	Внешний буфер	
				5 x 0.2	Pt										
12	0.5	900	1	10 x 0.2	Au	IW	89.3	60.6	9	0.62	3.06	0.085	7.2	Внешний буфер	
				4 x 0.2	Pt										
13	0.5	1000	1	4 x 0.2	Pt	IW	162.3	60.2	9	1.12	3.04	0.085	13.2	Внешний буфер	
				10 x 0.2	Au										
14	0.5	1000	1	5 x 0.2	Au	IW	336	120	10	2.3	6	0.2	12.3	Внешний буфер	
				10 x 0.4	Au										
15	0.5	1000	4	7 x 0.4	Au		1944	289	5	13.4	15.3	0.2	59.3	Баланс соединений серы	
16	0.5	1000	3	10 x 0.4	Au		2900	2681	4	20	143	1.7	11.9		
17	0.5	1000	3	10 x 0.4	Au		7756	1651	5	53.4	87.1	1.3	41.4		
18	2.7	1000	1	5 x 0.2	Au		75.7	38.0	8	0.52	1.94	0.047	11.1	Mantle pressure	Пирофиллит
19	2.8	1000	4 часа	5 x 0.2	Au	NNO	104.0	46.2	9	0.72	2.34	0.065	11.1		
				4 x 0.2	Au										
20	0.5	1000	1	5 x 0.2	Au		136.9	120.8	100	0.974		1.89	0.52	Без воды	Аргон

### 2.2.3. Обработка ампул после эксперимента и анализ

#### Вскрытие ампул

После проведения экспериментов ампулы прокалывали под вакуумом для отбора сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), который осаждали в виде сульфида кадмия ( $\text{CdS}$ ). Процедура извлечения газа показана на Рис. 2.2. Сначала удаляли воздух из объемов 1 и 3 и соединительных трубок из силиконовой резины, которые затем зажимали в точках А и В. Ампулу прокалывали иглой, позволяя газу проходить через барботер 1, где  $\text{H}_2\text{S}$  поглощался в 10%-ном растворе нитрата кадмия ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ). После завершения поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ , зажим А и запорный кран Rotaflo 5 были открыты, что позволило диоксиду серы ( $\text{SO}_2$ ), если он присутствовал, поступить в сосуд для отбора газа 3. Затем запорный кран 5 закрывали, и в систему напускали воздух.

После экстракции  $\text{H}_2\text{S}$  ампулу открывали на воздухе, и твердые и жидкие продукты экстрагировали на часовое стекло. Продукты обычно состояли из раствора сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ) и кристаллических фаз с различной степенью уплотнения. В зависимости от цели исследования твердые продукты либо: (1) промывались для удаления водорастворимых сульфатов, высушивались и исследовались как неполированные образцы, либо (2) встраивались в эпоксидную смолу и полировались в керосине для предотвращения потери водорастворимых фаз.



**Рисунок 2.2.** Отбор проб газа из ампулы после окончания эксперимента. (А) Схематическое изображение установки для отбора проб. Основные элементы: (1) барботер; (2) 10% раствор нитрата кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; (3) сосуд для сбора газа; (4) 0,01% раствор йода для качественного определения диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ); (5) вакуумный кран Rotaflo; (6) тройник; (7) экспериментальная ампула; (8) силиконовая трубка; (9) игла, используемая для прокалывания ампулы. (В) Фотография барботера, где жидкость выглядит желтой из-за образования суспензии  $\text{CdS}$  при поглощении сероводорода раствором нитрата кадмия.

### *Определение баланса серы*

Для определения соотношения (баланса) различных соединений серы после проведения экспериментов, твердые экспериментальные продукты промывали водой для растворения остатков  $MgSO_4$ . Полученную жидкость объединяли с жидкой фазой из ампулы, и содержание сульфатов определяли гравиметрически путем осаждения сульфата бария ( $BaSO_4$ ). Ввиду заметной растворимости  $BaSO_4$  использовали минимальные объемы растворов, кроме этого, растворимость  $BaSO_4$  понижали, разбавляя раствор спиртом (Бусев и Симонова, 1975). Сульфиды из твердых продуктов экстрагировали кипячением в 6N HCl + 1N Cr(II) хлориде при 108 °C с обратным холодильником (Labidi et al., 2012; Liebmann et al., 2018). Выделившийся  $H_2S$  осаждали в ловушке с нитратом кадмия. Полученный CdS переводили в сульфид серебра ( $Ag_2S$ ) обменной реакцией с  $AgNO_3$ , высушивали и взвешивали. Использование  $Ag_2S$  для гравиметрического анализа предпочтительнее за счет большей молекулярной массы. Кроме того, CdS имеет склонность к образованию коллоидных растворов. Однако, непосредственное осаждение сероводорода в раствор  $AgNO_3$  нежелательно из-за высокого расхода дорогостоящего нитрата серебра. Сероводород, отобранный при вскрытии ампулы, рассматривался отдельно от твердых сульфидов.

Описываемые методы позволяли определить минимальное количество сульфидной и сульфатной серы около 0,1 мг, с точностью  $\pm 0,1$  мг. Наличие остаточного диоксида серы определяли качественно, используя реакцию обесцвечивания 0,01% водного раствора йода в воде.

### *Идентификация ионов железа в жидкой фазе*

Присутствие Fe(III) в экспериментальной жидкости из ампулы определяли качественно, смешивая каплю жидкости с каплей раствора роданида калия (KSCN) на часовом стекле. В присутствии сульфата трехвалентного железа ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) раствор окрашивался в красный цвет. Присутствие Fe(II) в виде  $FeSO_4$  в жидкости определяли, смешивая раствор KSCN с жидкостью и оставляя смесь открытой на воздухе на несколько часов. Под воздействием кислорода воздуха Fe(II) окисляется до Fe(III), а последний проявляет красное окрашивание с роданидом.

### *Инструментальные методы анализа*

Природные и экспериментальные образцы анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (Vega Tescan II XMU + EDS, ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия), при следующих условиях: ускоряющее напряжение: 20 кВ; ток пучка: 0,3-10 нА; время сбора данных (без учета мертвого времени): 50-200 с. Летучие компоненты ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , S, F, Cl) в

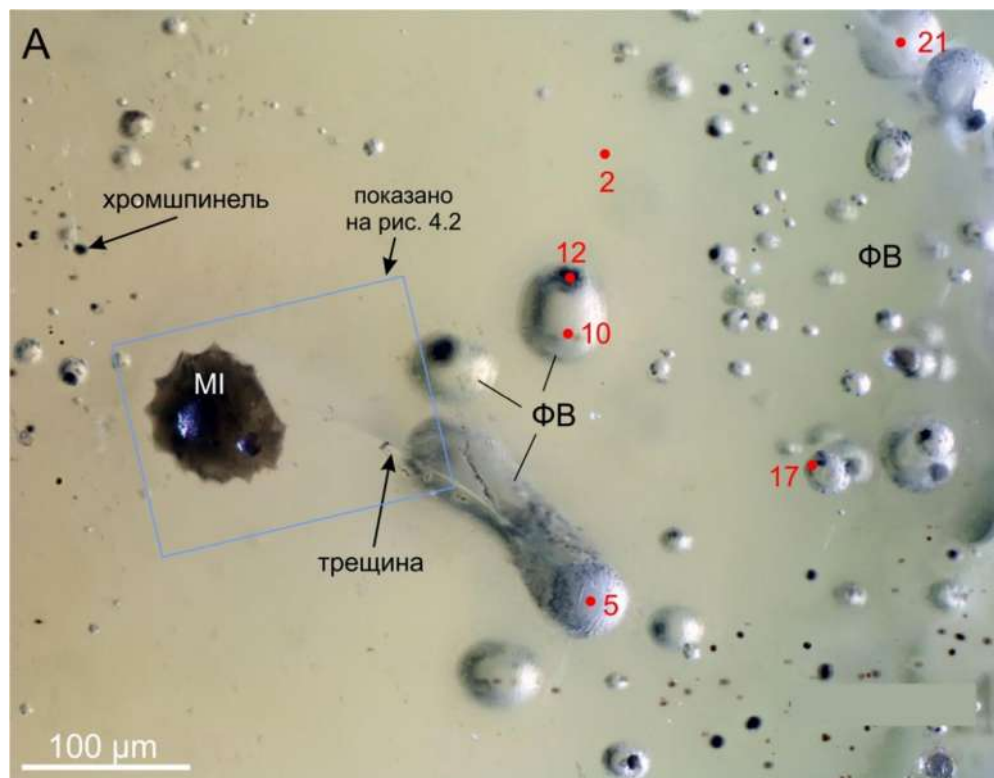
расплавных включениях измеряли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на приборе CAMECA IMS 1270 E7 в ионно-микронной лаборатории CRPG-Nancy, CNRS, Нанси, Франция. Подробное описание аналитической процедуры на SIMS можно найти в работе Gurenko (2021). Спектры рентгеновской дифракции (XRD) были получены для отдельных экспериментальных образцов на приборе Bruker D8 Advance (ИЭМ РАН, Черноголовка). Составы кристаллов оливина, использованных для экспериментов, определены методом EDS (ИЭМ РАН, Черноголовка) и LA-ICP-MS (Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия) и их составы были сопоставлены с опубликованными данными по ксенолитам Авачинского вулкана (Ionov, 2010).

Идентификация фаз во флюидных включениях проводилась методом рамановской спектроскопии (спектрометр JY Horiba XPlora в сочетании с оптическим микроскопом Olympus BX41) в Московском государственном университете им. Использовали лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 25 мВ, объективы с увеличениями 100x и 50x, размер щели детектора 100 мкм и диаметр конфокальной апертуры 300 мкм. Спектры комбинационного рассеяния были получены в диапазоне 50-3900 см<sup>-1</sup> с использованием спектральной решетки 1800T и общим временем накопления спектра 120 с. Спектральное разрешение составляло ~1 см<sup>-1</sup>. Такое разрешение обеспечивает точность положения пиков около ±1 см<sup>-1</sup>. Калибровка системы по длине волны проводилась по известным эмиссионным линиям неоновой лампы.

### **2.3. Сульфиды в природных флюидных включениях: преобразование после захвата**

Исследование было инициировано находкой фенокристалла магматического оливина с роем флюидных включений, предположительно захваченных на этапе роста кристалла в магматическом очаге на глубинах 10-15 км (давление 0,3–0,5 ГПа). Кристалл ~1,5 мм в поперечнике, Mg# = 90,05, с флюидными включениями, был отобран из вкрапленников примитивного магнезиального базальта, вулкан Плоский Толбачик, Камчатка, извержение 1941 года, (55,794 °N, 160,333 °E; Kamenetsky et al., 2018). Кристалл содержит плотный рой многофазных флюидных включений (ФВ) (Рис. 2.3), которые на полированной поверхности под электронным микроскопом выглядят как небольшие темные ямки (Рис. 2.4А). Включения были сфотографированы под оптическим микроскопом и исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Кроме того, были выведены на полированную поверхность и проанализированы два расплавных включения (РВ) (Рис. 2.3, 2.4), присутствие которых подтверждает магматическое происхождение исследуемого кристалла.

КР-спектроскопия выявила пять различных фаз внутри флюидных включений: карбонат магния ( $MgCO_3$ ), элементарную серу,  $CO_2$  (плотность  $\sim 0,2 \text{ г/см}^3$ ), раствор сульфата магния ( $MgSO_4$ ) и сульфид (Рис. 2.5). Электронная микроскопия подтвердила наличие  $MgSO_4$  и Fe-Ni сульфида. Во время анализа непосредственно под вакуумом в камере электронного микроскопа произошла самопроизвольная декрепитация двух флюидных включений, в результате чего флюид через трещины (Рис. 2.3) вышел на поверхность, где образовал капли (Рис. 2.4В).

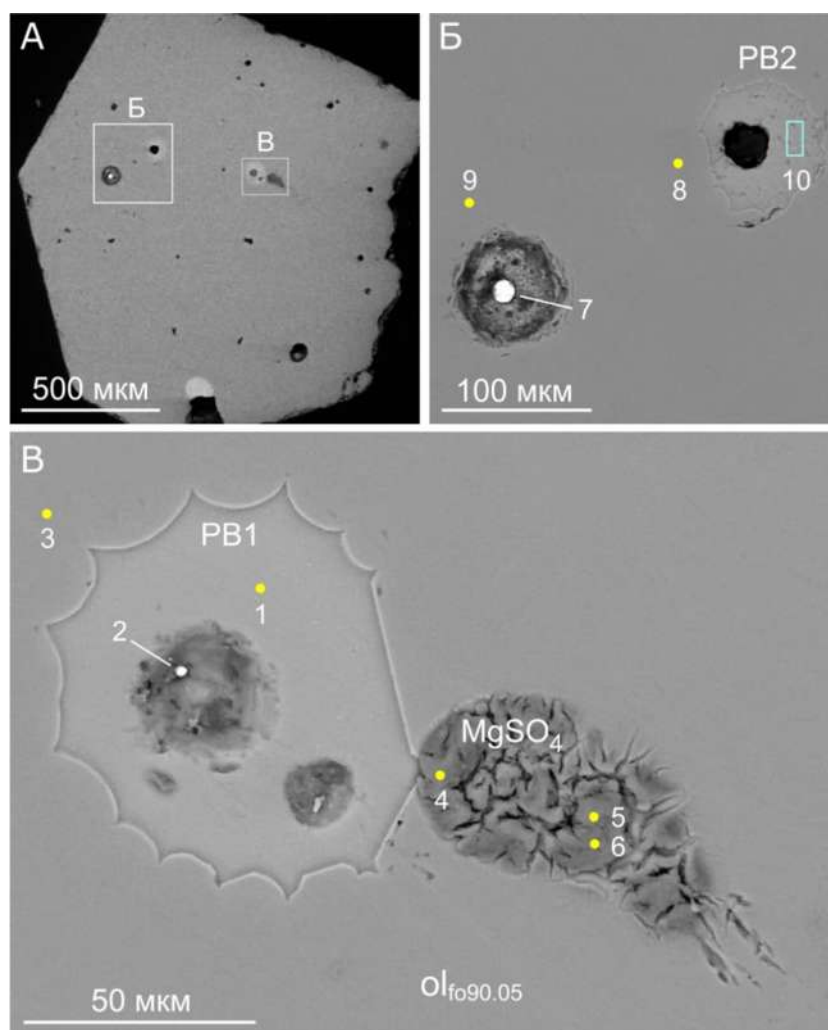


**Рисунок 2.3.** Кристалл магматического оливина с роем многофазных флюидных включений и расплавленным включением на полированной поверхности. Прямоугольником выделена область, показанная на Рис. 2.4В; пронумерованные точки указывают места отбора спектров КР. Фотография выполнена в рассеянном свете; для увеличения глубины резкости изображения использовалась технология сложения фокусов (Мультифокус).

Анализ высохших в вакууме капель выявил безводный  $MgSO_4$  с небольшими примесями хлора и калия (Табл. 2.4). В одном из вскрытых флюидных включений присутствовала сульфидная глобула (Рис. 2.4Б), анализ которой показал 36,7 мас.% Fe, 21,0 мас.% Ni и 0,48 мас.% Cu, остальное – сера.

Для расплавленных включений из исследуемого кристалла была выполнена коррекция состава на кристаллизацию оливина на стенках включений с помощью программы Petrolog3 (Danyushevsky and Plechov, 2011), предполагая начальное содержание FeO 9,2 мас.% (содержание  $FeO_{total}$  во вмещающей породе, Kamenetsky et al., 2018) и окислительно-

восстановительные условия  $\sim\text{NNO}+1$ . Составы двух расплавных включений довольно близки и в целом совпадают с составом вмещающего магнезиального базальта: 49,2–51,3 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 10,5–10,7 мас.%  $\text{MgO}$  и 0,69–0,83 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . Концентрации летучих компонентов, определенные методом SIMS и скорректированные на кристаллизацию оливина, включает:  $\text{H}_2\text{O}$  – 4,3–4,8 мас.%,  $\text{CO}_2$  – 910 ppm, S – 7100–7900 ppm, F – 493–540 ppm и Cl – 1370–1380 ppm. Скорректированные данные по составам расплавных включений и вмещающей породы приведены в Табл. 2.5. Концентрации летучих компонентов согласуются с предыдущими измерениями расплавных включений Толбачика (Kamenetsky et al., 2018), за исключением серы, концентрация которой в исследуемых включениях оказалась в три раза выше.



**Рисунок 2.4.** Флюидные и расплавные включения на полированной поверхности кристалла оливина. Электронно-микроскопические изображения, режим обратно-рассеянных электронов. (А) Общий вид кристалла оливина. Вскрытые флюидные включения выглядят как темные лунки. (Б) Увеличенный вид выделенной области «Б», показывающий флюидное включение, которое содержит глобулу Fe-Ni сульфида. Также присутствует расплавное включение PB2. (В) Увеличенный вид выделенной области «В», на котором изображены расплавное включение PB 1 и высохшая капля раствора  $\text{MgSO}_4$ . Капля образовалась в результате спонтанной декрепитации флюидного включения в камере электронного микроскопа по трещине (Рис. 2.3). Контрационный пузырь в расплавном включении PB1

содержит маленькую глобулу Fe-Cu сульфида. Пронумерованные точки указывают места анализов EDS, которые приведены в Табл. 2.4.

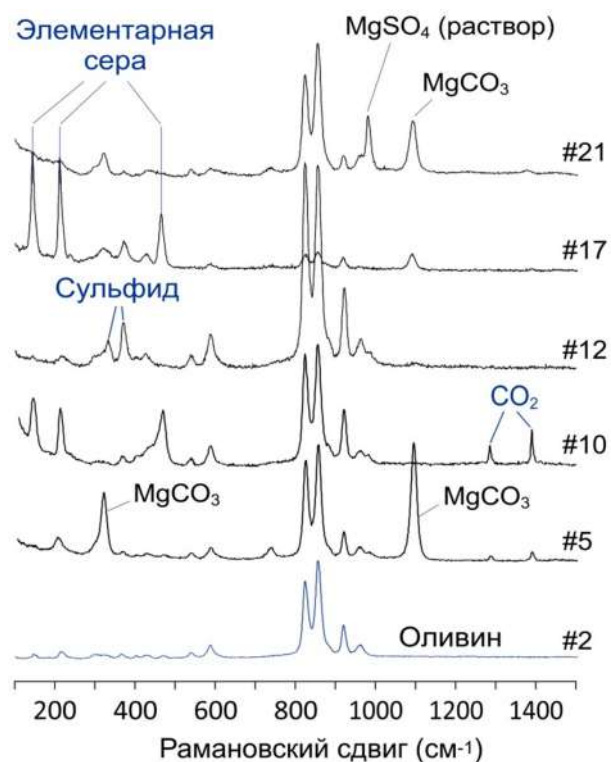
Фенокристаллы оливина кристаллизовались при температуре ~1170 °C и давлении 300-500 МПа (Kamenetsky et al., 2018), что соответствует среднекоровым глубинам 10-15 км. Летучесть кислорода в расплаве была определена на уровне QFM +1,1 ... +1,34 (Kamenetsky et al., 2018). Высокие концентрации серы в РВ предполагают, что расплав в момент захвата РВ мог быть несколько более окисленным по сравнению с расчетными данными (например,  $fO_2$  на уровне QFM +1,5), что необходимо для достижения концентраций серы ~7000–8000 ppm S без возникновения силикатно-сульфидной несмесимости (Jugo et al., 2010).

**Таблица 2.4.** Составы оливина, расплавных включений и некоторых фаз из флюидных включений, данные энерго-дисперсионного анализа.

##	Объект	Элемент, мас.%													
		Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	O	Total
1	РВ1	1.25	4.47	7.55	21.37	0.64	0.18	0.72	8.64	0.94	7.42	0.04		45.80	99.02
2	РВ1	1.47	4.05	7.18	21.06	0.56	0.17	0.61	8.27	0.93	6.85	0.07		51.45	102.67
3	Сульфид		3.3	2.44	5.63	26.84		0.66	1.01	0.10	34.32	0.35	9.20	13.36	97.21
4	Оливин		27.66		18.65				0.04		7.93	0.9		42.60	97.78
5	MgSO <sub>4</sub>		19.65	0.34	4.33	15.98	0.11	0.37	0.32		2.68	0.22		48.96	92.96
6	MgSO <sub>4</sub>	0.08	16.72	0.1	1.2	17.58	0.24	0.22	0.08		1.19	0.03		41.04	78.48
7	MgSO <sub>4</sub>	0.01	19.07	0.26	1.22	19.3	0.59	0.43	0.11		0.81			46.68	88.48
8	Сульфид		1.19	0.39	1.47	36.99	0.38	0.18	0.82	0.25	34.33	19.66	0.36		96.02
9	Оливин		29.43		19.47				0.47		7.67	0.32		44.32	101.68
10	Оливин		29.74		19.48						8.54			44.43	102.19
11	РВ2	1.52	3.44	6.9	22.41	0.63	0.01	0.4	8.86	0.60	6.29	0.06		50.69	101.81
12	РВ2	1.8	4.08	7.09	22.34	0.58	0.24	0.76	7.58	0.77	6.71			51.44	103.39

Примечание. 1. Ввиду малых размеров сульфидных капель, область анализа может превышать диаметр капли. В этом случае неизбежно включение в состав анализа окружающих минералов. 2. Некоторые анализы были выполнены на неполированной поверхности. Точность таких анализов понижена, их можно считать полуколичественными.

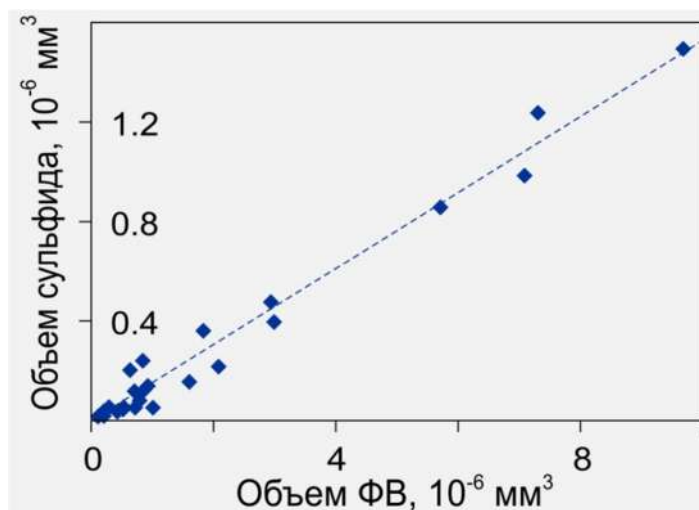
Одно из вскрытых ФВ содержало каплю сульфида (Рис. 2.4Б). Состав этой капли соответствует высоконикелевому MSS (Monosulfide Solid Solution – моносульфидный твердый раствор), с небольшой примесью меди (Табл. 2.4). Вторая капля сульфида, расположенная в контракционном пузыре в расплавном включении (Рис. 2.4В) имеет иной состав с высоким содержанием меди и низким – никеля (Табл. 2.4).



**Рисунок 2.5.** Рамановские спектры фаз во флюидных включениях, показывающие присутствие сульфида, раствора сульфата магния ( $MgSO_4$ ), элементарной серы, карбоната магния ( $MgCO_3$ ) и  $CO_2$  с плотностью  $\sim 0,2$  г/см<sup>3</sup>.

**Таблица 2.5.** Составы расплавных включений, скорректированные на кристаллизацию оливина на стенках, и состав вмещающей породы (Толбачик, извержение 1941 г.)

Компонент	PB1	PB2	Порода
			С, мас.%
$SiO_2$	49,2	51,3	50,4
$TiO_2$	1,6	1,1	1,25
$Al_2O_3$	14,4	13,1	14,6
$Fe_2O_3$	2,1	2,2	
$FeO$	7,3	7,2	9,19
$MgO$	10,5	10,7	8,51
$MnO$			0,17
$CaO$	12,2	11,4	9,75
$Na_2O$	1,9	2,2	2,85
$K_2O$	0,83	0,69	1,34
$P_2O_5$			0,38
Total	100,0	100,0	98,44
$H_2O$ , мас.%	4,31	4,79	
$CO_2$ , ppm	-	908	
F, ppm	493	540	
S, ppm	7101	7893	
Cl, ppm	1370	1382	
T, °C (Ford'83)	1255	1267	
T, °C (Almeev'07)	1140	1143	



**Рисунок 2.6.** Объем сульфидных глобул внутри флюидных включений хорошо коррелирует с объемом включений, корреляция прослеживается на два порядка величины. Объемы были оценены на основе анализа изображений с учетом формы и размеров объектов.

Примечательной особенностью рассматриваемых ФВ является не только присутствие сульфида внутри флюидных включений, но и существенная корреляция между объемом ФВ и объемом сульфида (Рис. 2.6). Объем вторичных продуктов во включениях может быть пропорционален объему захваченного флюида, только если после захвата протекает реакция между материалом кристалла-хозяина и веществом флюида, и эта реакция идет до конца.

Предположительный механизм происхождения сульфида во включениях следующий. Растущий кристалл оливина захватывает пузырьки магматического флюида, состоящего в основном из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , с незначительным содержанием  $\text{HCl}$ , что характерно для магматических флюидов при давлении 0,1-0,5 ГПа, или глубины 3-15 км (Witham et al., 2012; Ding et al., 2023). После образования флюидного включения, серосодержащие компоненты флюида реагируют с оливином, извлекая из силиката катионы и образуя пару «Fe-Ni сульфид – Mg сульфат». При закалке кристалла остаточные серосодержащие компоненты флюида реагируют между собой с образованием элементарной серы.

Альтернативная гипотеза предполагает, что сульфид во включениях образовался вследствие изначально высокой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в магматическом флюиде. Сульфат мог образоваться в результате внешнего окисления уже захваченного во включения флюида во время подъема магмы или остывания кристалла оливина на дневной поверхности. Внешнее окисление флюидных включений весьма вероятно с учетом быстрой диффузии водорода через решетку оливина (Portnyagin et al., 2019). Для проверки гипотезы о формировании пары «сульфид-сульфат» *in situ* (т.е., после захвата включений непосредственно на глубине), мы провели серию высокотемпературных экспериментов.

## 2.4. Эксперименты в системе Н–О–S флюид – оливин

Серия экспериментов была выполнена в диапазоне температур 900–1200 °С при давлении 0,5–0,55 ГПа на установках высокого давления с внутренним нагревом (УВД) и при давлении 2,7–2,8 ГПа на установке «поршень-цилиндр» в Институте экспериментальной минералогии, Черноголовка. В качестве исходных материалов мы использовали мантийный оливин, фракция 0,4–2,0 мм; и раствор 4–10 мас.% SO<sub>2</sub> в дистиллированной воде. Составы оливина даны в Табл. 2.1 и 2.2 в разделе 2.2. Методы. Эксперименты проводились в ампулах из золота при температурах до 1000 °С и в ампулах из платины при температурах до 1200 °С. Также платиновые ампулы применялись в опытах с использованием внешнего буфера. Условия и детали экспериментов приведены в Табл. 2.3 в разделе 2.2. Методы. Результаты были стабильными и воспроизводимыми (Табл. 2.6), независимо от диаметра ампулы (4–10 мм) и продолжительности эксперимента (4 часа – 7 суток). Полное описание методики экспериментов см. в разделе Методы.

**Таблица 2.6.** Экспериментальные продукты в системе оливин – флюид Н–О–S.

Состав флюида Давление	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O				SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
	0.5 ГПа	0.5-0.55 ГПа				2.8 ГПа
Фаза	Без буфера	IW	NNO	Без буфера	MH	Без буфера/ NNO
Оливин Mg#99		+++				
Оливин Mg#93-97		+++			++	+++
Оливин Mg#89	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Ортопироксен	+++		++	++	++	
Тальк		+	+++	+++	+++	++
SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		+	+++	+++	+++	++
Шпинель			+	++	+++	
Пирит			+++	+++	+	++
Пирротин	+++		+++	+++	+	+++
MSS	+++	+++				+++
Пентландит			+	+		
Полидимит				+		
MgSO <sub>4</sub>	+++		+++	+++	+++	+++
(MgSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub>			++	++		
FeSO <sub>4</sub>	++		+	+		
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					++	
H <sub>2</sub> S (газ)		+++	+++	+++		+++
SO <sub>2</sub> (газ)	+++		+	+		
H <sub>2</sub> O (жидкость)		+++	+++	+++	+++	+++
Элементарная сера	+++		+	+		

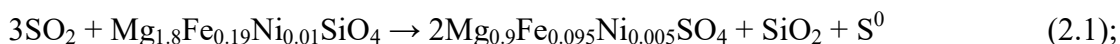
Количество: + единичные кристаллы или низкие концентрации, ++ среднее количество, +++ главные фазы.

#### 2.4.1. Безводная система оливин-SO<sub>2</sub> при 0,5 ГПа и 1000 °С

Безводную систему «оливин-SO<sub>2</sub>» можно рассматривать как частный случай системы «Н-O-S флюид – оливин», из которой исключены водородсодержащие соединения, а среда является сильно окислительной. С безводной системой был выполнен один эксперимент.

По окончании эксперимента продолжительностью 24 часа, оливин оказался практически полностью замещен на агрегат вторичных минералов. Сохранились лишь реликты первичных кристаллов. Анализ (Рис. 2.7; Табл. 2.6) выявил ортопироксен (Mg# ≈ исходный оливин), безводный сульфат ((Mg,Fe,Ni)SO<sub>4</sub>), сульфиды (MSS, пирротин), элементарную серу и некоторое количество непрореагировавших оливина и SO<sub>2</sub>. Глобулы MSS (до 30-40 мкм в поперечнике) содержали до 10 мас.% Ni, в то время как в пирротине Ni оставался ниже 1-1,5 мас.%.

Наблюдаемой фазовой совокупности соответствует диспропорционирование SO<sub>2</sub>, протекающее по двум основным механизмам (модифицировано из Renggli and King, 2018):



где (Mg<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.19</sub>Ni<sub>0.01</sub>)SiO<sub>4</sub> представляет реальный мантийный оливин с составом Mg# = 90.5; 0.4 мас.% Ni.

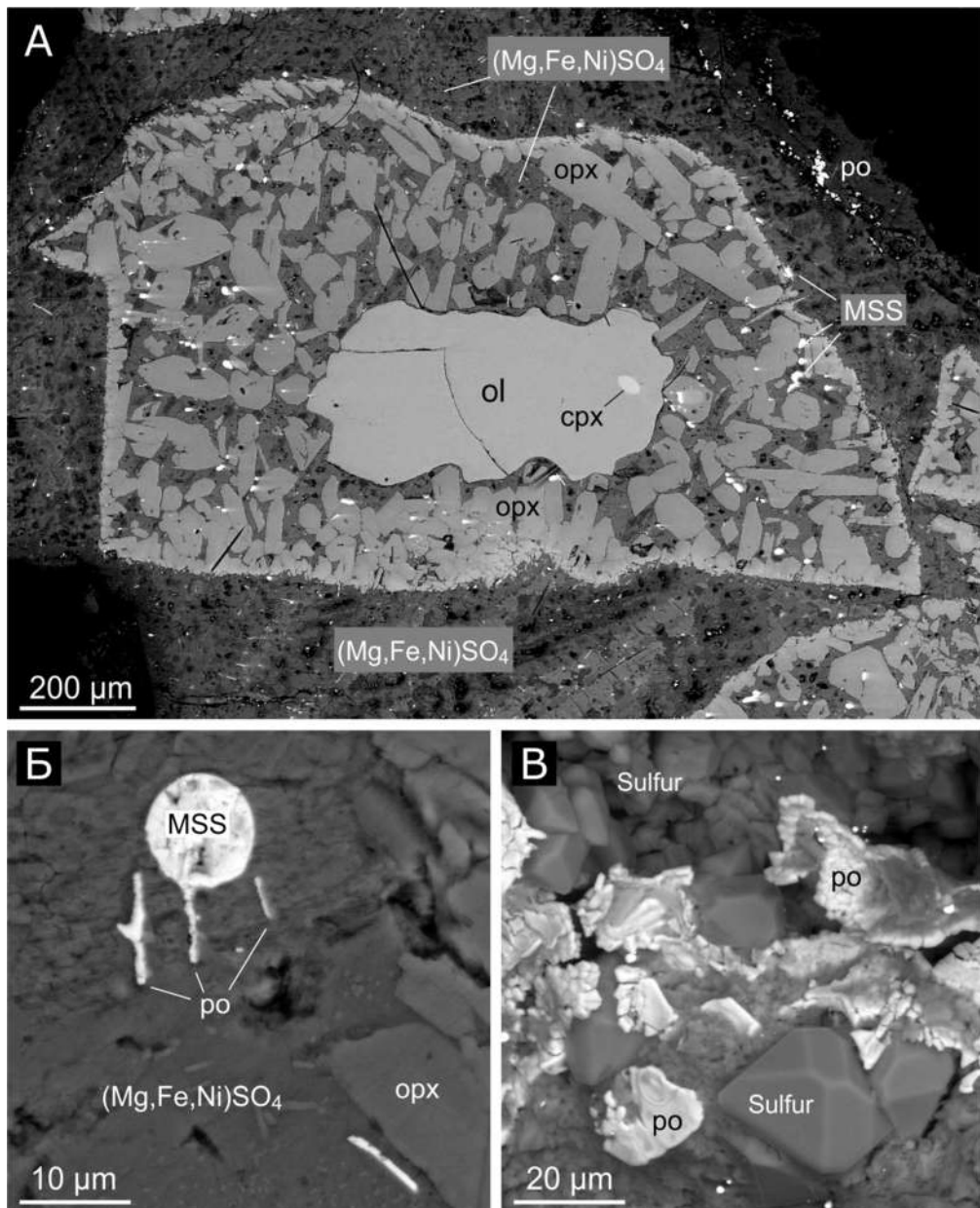
В реакции (2.1) четырехвалентная сера диспропорционирует по механизму  $3\text{S}^{4+} \rightarrow 2\text{S}^{6+} + \text{S}^0$ ; в реакции (2.2), соответственно,  $4\text{S}^{4+} \rightarrow 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$ . Исходя из соотношения Mg/(Mg+Fe) = 94 ат.% в сульфатном продукте, по сравнению с исходным оливином Mg#~90, можно сделать вывод, что замещение оливина протекает преимущественно по механизму (2.1) (~60%) и в меньшей степени по механизму (2.2) (~40%).

Элементарная сера, образующаяся в результате реакции (2.1), далее действует как самостоятельный агент и может реагировать с силикатами, как описано в предыдущих работах (например, Kullerud and Yoder, 1963, 1964):



Выделившийся SiO<sub>2</sub> реагирует с исходным оливином, образуя ортопироксен:





**Рисунок 2.7.** Эксперимент в безводной системе оливин– $\text{SO}_2$ , 0,5 ГПа, 1000 °С, 24 часа. (А) Кристаллы оливина, частично замещенный агрегат ортопироксена, Mg-Fe-Ni сульфата и MSS (monosulfide solid solution). В центре сохранился фрагмент исходного оливина. (Б) Глобула MSS и кристаллы пирротина в матрице Mg-Fe-Ni сульфата. (В) Агрегат пирротина и элементарной серы на стенках экспериментальной ампулы. Электронные микрофотографии, режим обратно-рассеянных электронов. (А) и (Б) - полированный срез; (В) - неполированный образец. Обозначения минералов: срх - клинопироксен, MSS - моносльфидный твердый раствор, ol - оливин, орх - ортопироксен, ро - пирротин.

**Таблица 2.7.** Выход серы после опыта и баланс соединений серы в продуктах, небуферированные опыты.

№ эксперимента*	13	14	15	16
<b>Загрузка</b>				
Оливин, мг	1368	1667	2900	7756
Флюид, мг	329	289	1581	1651
SO <sub>2</sub> во флюиде, мас.%	10	10	4	5
Общая сера S, мг	16.46	14.5	31.6	41.3
<b>Измерено после опыта</b>				
H <sub>2</sub> S, мг	3.26	0.53	2.37	3.8
SO <sub>4</sub> , мг	8.34	10.4	17.5	22.43
Сульфид, мг	2.71	2.9	4.58	9.4
Общая сера S, мг	14.31	13.83	24.45	35.63
Выход серы, %	86.9	95.4	77.3	86.3
SO <sub>4</sub> /(H <sub>2</sub> S+S <sup>2-</sup> ), моли*	1.4	3	2.5	1.7
H <sub>2</sub> S/S <sup>2-</sup> , моли*	0.55	0.15	0.34	0.29

\*Номер эксперимента по Табл. 2.3. \*\*H<sub>2</sub>S – газовая фаза; S<sup>2-</sup> – твёрдые фазы.

#### 2.4.2. Система оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub> при давлении 0,5-0,55 ГПа и температуре 900-1200 °С

Серия опытов была выполнена в системе оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub> в диапазоне «средне-коровых» давлений 0,5-0,55 ГПа (глубина ~15 км) и температур 900-1200 °С, с продолжительностью опытов от 1 до 7 суток, с внешним буфером и в небуферированных ампулах. Экспериментальные продукты слабо зависели от температуры (в исследуемом диапазоне) и продолжительности опытов, но показали сильную зависимость от летучести кислорода ( $fO_2$ ).

Каждая ампула после опыта содержала газовую и жидкую фазы и несколько твердых фаз (Рис. 2.8 – 2.12; Табл. 2.6). Результаты экспериментов без буфера оказались близкими к экспериментам, которые проводили с редокс-буфером Ni-NiO (NNO). Мольное отношение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> для небуферированных опытов ( $fO_2 \sim NNO$ ) в среднем составило ~2:1 (диапазон: 1,4-3:1; Табл. 2.7). Пирит, присутствующий в большинстве капсул, скорее всего, является закалочной фазой, так как нестабилен выше 700–800°C (Kullerud and Yoder, 1959).

*I. Восстановительные условия: внешний буфер IW (железо-вюстит).* Среди результатов опытов с внешним восстановительным буфером IW были обнаружены магнезиальный оливин (вплоть до Mg#=99.4), Fe-Ni сульфиды (MSS), небольшое количество талька и остатки исходного оливина (Табл. 2.6, Рис. 2.8). Флюид содержал H<sub>2</sub>S и растворенный кремнезем (SiO<sub>2</sub>), который выпадал при закаливании ампул в виде хлопьев. SO<sub>2</sub> в составе флюида обнаружено не было.

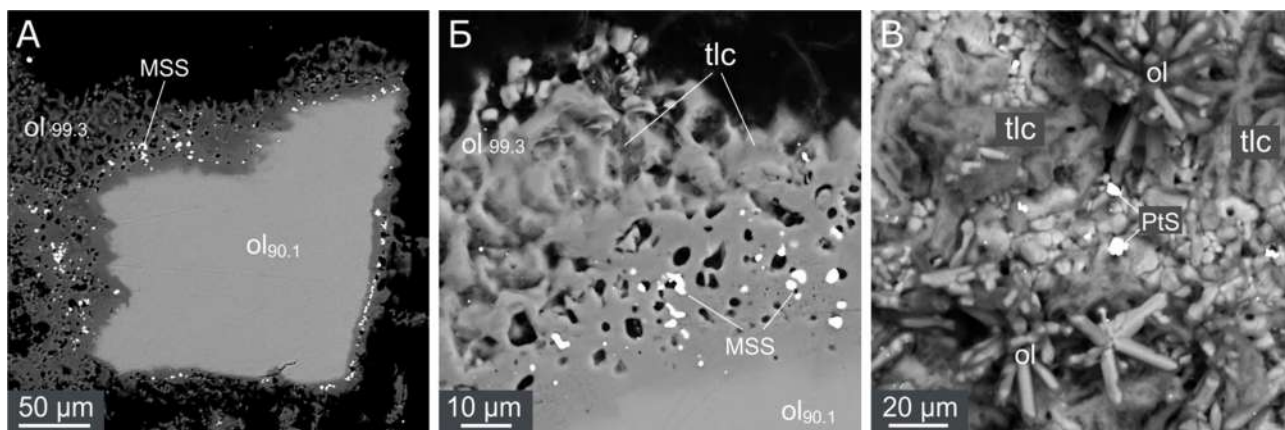
Процессы, происходящие в экспериментальных ампулах в данных условиях, предположительно, следующие. Водород из внешнего буферного пространства (Fe–FeO–H<sub>2</sub>O) диффундирует сквозь стенки внутренней ампулы (Рис. 2.1В) и восстанавливает SO<sub>2</sub> во флюиде до сероводорода:



Оливин частично растворяется в водном флюиде (Mibe et al., 2002). Далее, присутствующий во флюиде сероводород (H<sub>2</sub>S) осаждает Fe и Ni из флюида, образуя сульфид, близкий по составу к MSS (Рис. 2.8 А, Б). Оливин кристаллизуется из флюида с увеличением Mg# (до 99,3 в наших экспериментах, Рис. 2.8А–В). Одновременно образуется небольшое количество талька (Рис. 2.8Б, В), а часть растворенного SiO<sub>2</sub> остается во флюиде и выпадает в виде хлопьев или глобул при закалке ампулы. Чтобы перекристаллизация оливина происходила наблюдаемым образом, растворимость чистого форстерита в водном флюиде должна быть ниже, чем растворимость оливина с магнезиальностью Mg#~90. Для реального мантийного оливина с Mg# = 90,5; 0,4 мас.% Ni общая реакция может выглядеть следующим образом:



где (Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)S соответствует сульфиду MSS, содержащему 3-5 мас.% Ni. Данная реакция показывает начальное и конечное состояния системы и не отражает реальный (более сложный и многостадийный) механизм взаимодействия.



**Рисунок 2.8.** Эксперимент в системе оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub>, 0,5 ГПа, 1000 °С; внешний буфер IW. (А) Оливин (Mg# 90,1), частично замещенный по периферии агрегатом кристаллов магнезиального оливина (Mg# 93,0–99,3) и талька, с глобулами MSS (моносulfидный твердый раствор) в межзерновых пустотах. (Б) Участок из (А) при большем увеличении. (В) Агрегат удлинённых кристаллов магнезиального оливина и талька, изображенный на (Б), неполированный образец. Присутствуют также кристаллы сульфида платины (PtS), образованные из материала ампулы.

II. Промежуточные редокс-условия: внешний буфер NNO (Ni–NiO–H<sub>2</sub>O) или небуферированные опыты (~NNO). Минеральные равновесия в небуферированных

экспериментах при полной изоляции от внутреннего пространства УВД должны соответствовать реальным (глубинным) условиям. К сожалению, на практике полная изоляция в эксперименте невозможна, поскольку всегда в той или иной степени происходит обмен водородом и в меньшей степени другими элементами за счет диффузии сквозь стенки экспериментальной ампулы (например, Scaillet et al., 1992). Нами были предприняты меры для уменьшения газообмена между ампулой и сосудом высокого давления (см. Методы). Сравнительный анализ результатов экспериментов показал, что для системы «оливин – Н–О–S флюид» фугитивность кислорода ( $fO_2$ ) в небуферированных ампулах, при условии подавления газообмена через стенки ампулы, стремится к минеральному буферу NNO.

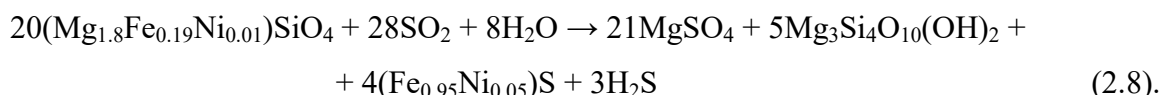
В промежуточных ( $\sim$ NNO) редокс-условиях сульфиды были представлены пиритом или пирротинном (Рис. 2.9) с небольшим содержанием Ni < 1,5–2,0 мас.%. Иногда вместо пирита появлялся марказит, идентифицированный по характерной форме кристаллов (Рис. 2.9В) и всегда нарастающий на высокотемпературном гексагональном пирротине. Крайне редко наблюдались высоконикелевые сульфиды – пентландит  $(Ni,Fe)_9S_8$  (Рис. 2.9Б) и полидимит  $(Ni,Fe)Ni_2S_4$  (Рис. 2.12В, Г), представленные единичными кристаллами. Относительно высоконикелевый MSS (6–8 мас.% Ni) в опытах с  $fO_2 \sim$ NNO обнаружен не был.

Вторичные фазы, содержащие кремний, были представлены тальком  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  (Рис. 2.9А, 2.10, 2.11А) и ортопироксеном  $(Mg,Fe)SiO_3$  (Рис. 2.9Б, Г; 2.11В), а также аморфным кремнеземом  $SiO_2 \cdot nH_2O$  (Рис. 2.9А, В; 2.11Б). Последнее соединение формально относится к оксидам/гидроксидам, и, по-видимому, является закалочной фазой, выпадающей из флюида при остывании ампулы в виде хлопьев или сферических глобул. Оливин в условиях буфера NNO не формировал новых кристаллов, и часто демонстрировал формы травления и растворения (Рис. 2.11В, Г).

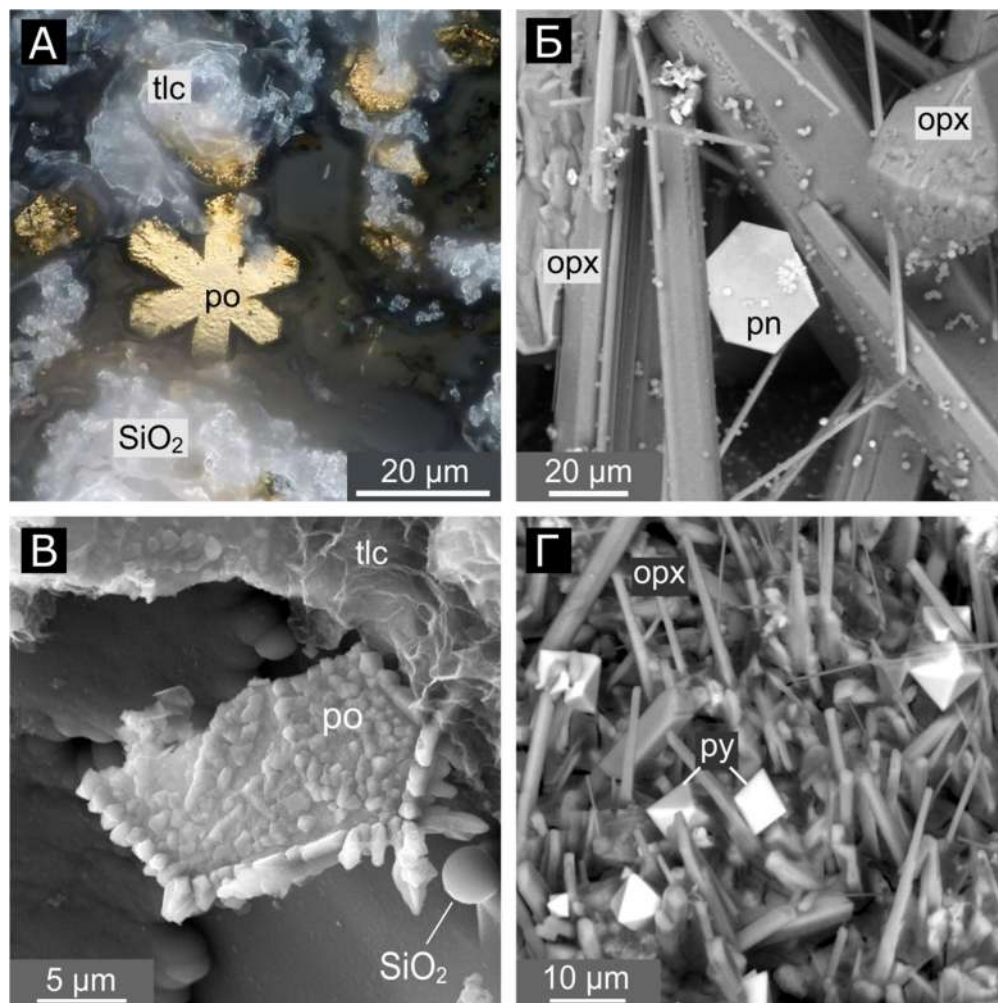
Фазами, которые отсутствовали в более восстановительной обстановке, но появились в опытах при  $fO_2 \sim$ NNO, оказались сульфаты магния. По результатам микроанализа на электронном микроскопе был установлен безводный  $MgSO_4$ , иногда в виде довольно крупных кристаллов и агрегатов в матрице из талька (Рис. 2.10), что свидетельствует о его высокотемпературном (не закалочном) происхождении. Рентгенофазовый анализ позволил выявить еще один сульфат состава  $(MgSO_4)_2 \cdot Mg(OH)_2$  (Табл. 2.6). Сульфат магния также всегда присутствовал в растворенном виде в жидкой фазе.

Газовая фаза в опытах при  $fO_2 \sim$ NNO всегда содержала то или иное количество сероводорода ( $H_2S$ ). В то же время, остаточный  $SO_2$  отсутствовал во всех экспериментах. Это важное наблюдение свидетельствует о том, что реакция взаимодействия оливина и Н–О–S флюида протекает при избытке оливина до конца, т.е. до полного расходования  $SO_2$ .

Общая реакция H–O–S флюида с реальным оливином в условиях буфера NNO, с образованием талька может быть записана следующим образом:

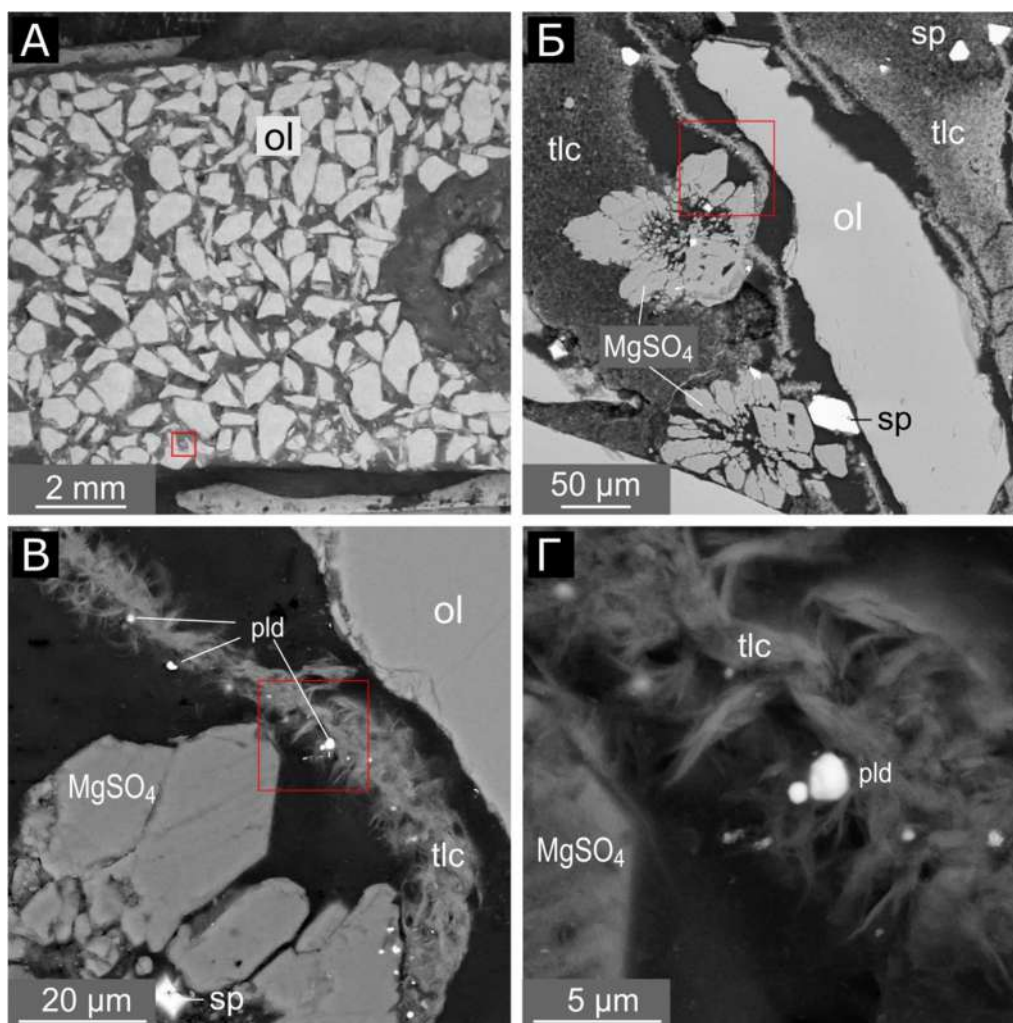


Коэффициенты реакции (2.8) являются ориентировочными, так как стехиометрия зависит от исходного состава минералов и соотношения флюид – порода. Серпентин не образуется из-за высокой температуры экспериментов ( $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ ).

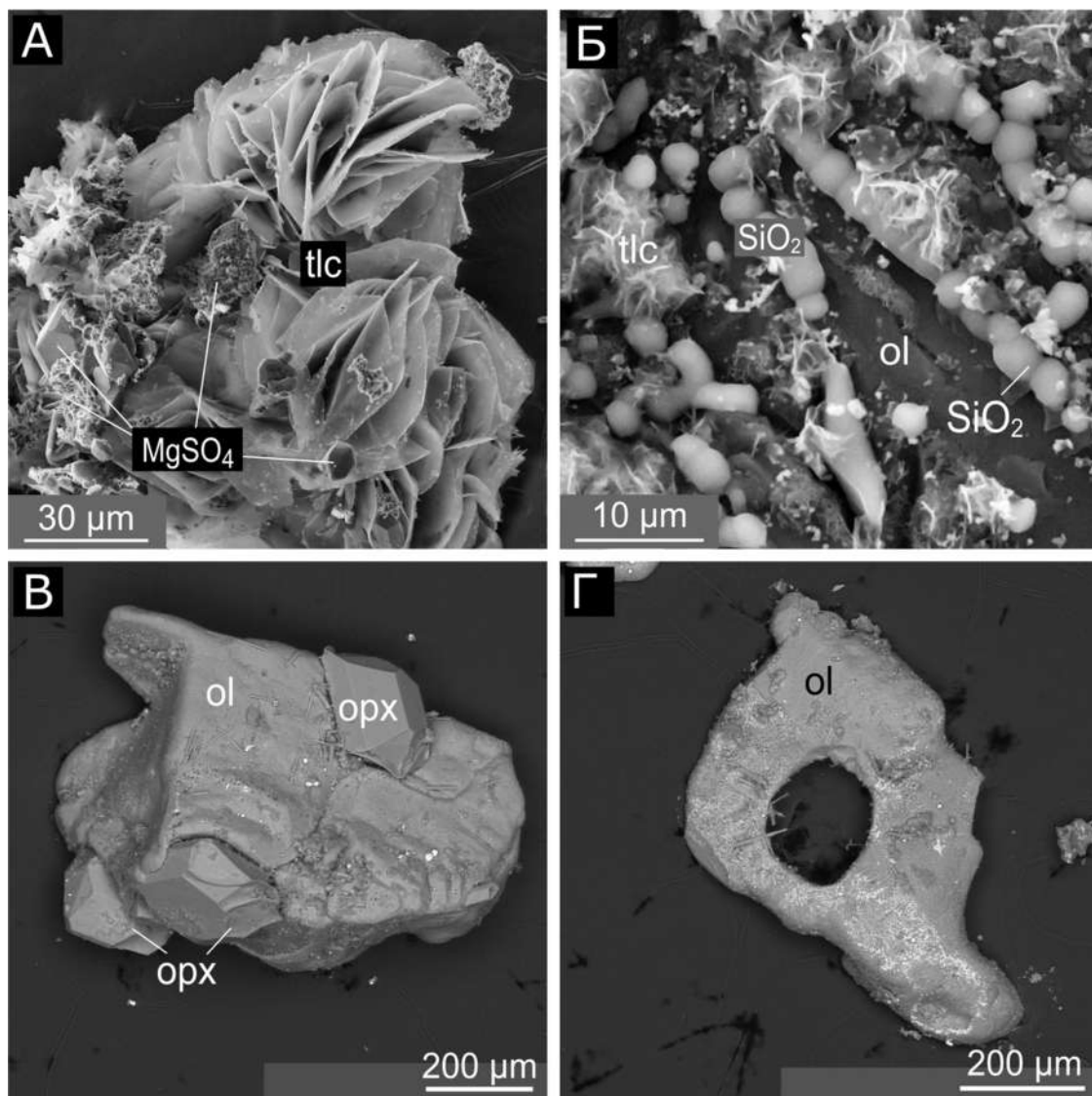


**Рисунок 2.9.** Формы выделения сульфидов в опытах, система оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub>, 0,5 ГПа, 1000 °С; без редокс-буфера ( $f_{\text{O}_2}$ –NNO). (А) Гексагональный циклический двойник пирротина (Fe<sub>1-x</sub>S) в окружении агрегатов талька и аморфного кремнезема, также видны гексагональные кристаллы пирротина. (Б) Гексагональный кристалл пентландита состава Ni<sub>4.1</sub>Fe<sub>4.9</sub>S<sub>8</sub>, в окружении удлиненно-призматических или игольчатых кристаллов ортопироксена ((Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>). (В) Кристалл пирротина, покрытый мелкими закалочными кристаллами пирита (FeS<sub>2</sub>, изометричные) и марказита (FeS<sub>2</sub>, копьевидные). (Г) Закалочные кристаллы октаэдрического пирита на матрице из ортопироксена. (А) – фотография в рассеянном свете; (Б), (Г) – электронные микрофотографии, режим обратно-рассеянных электронов; (В) – (Г) – электронные микрофотографии, режим вторичных электронов.

Неполированные образцы. Обозначения минералов: орх - ортопироксен, рп – пентландит, ро – пирротин ру – пирит, тlc - тальк.



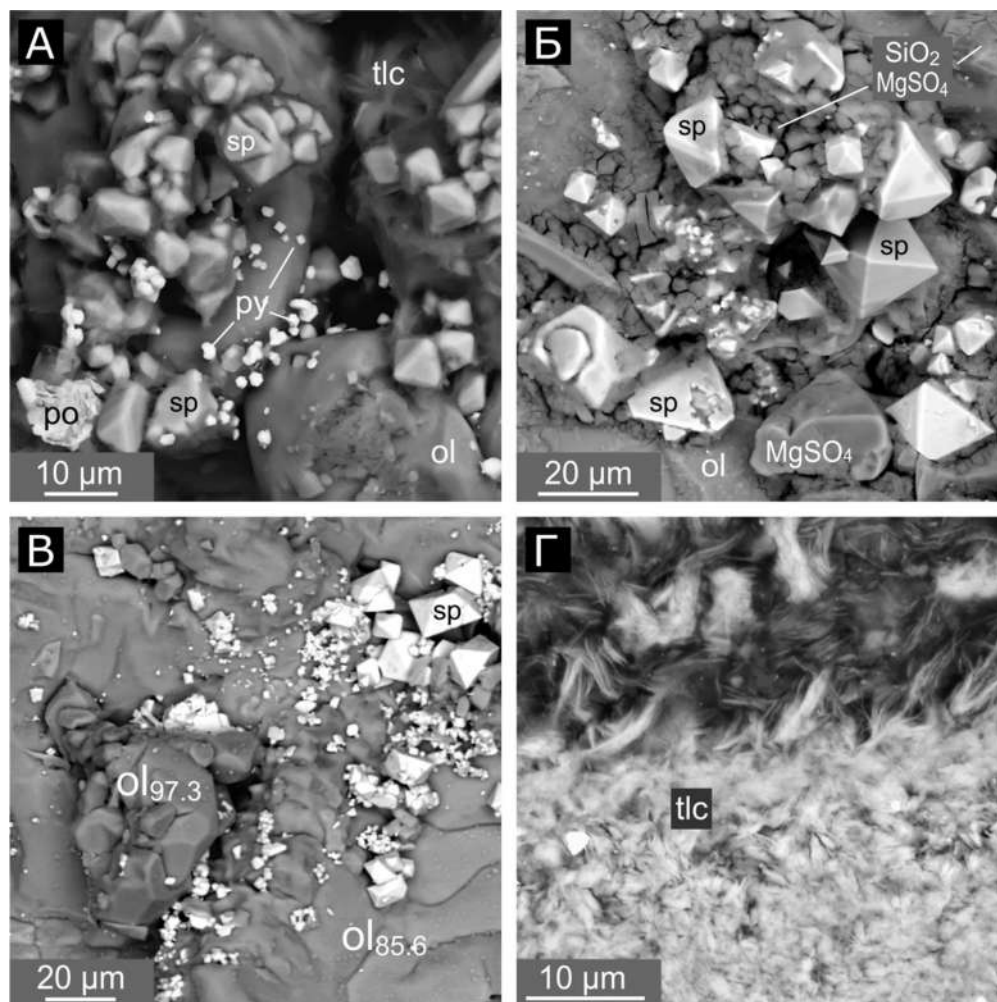
**Рисунок 2.10.** Эксперимент в системе оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub>, 0,5 ГПа, 1000 °С, без редокс-буфера ( $f_{O_2} \sim NNO$ ). (А) Угловатые фрагменты измельченного оливина (фракция 0,4-1,4 мм), сцементированные волокнистым агрегатом талька и безводного сульфата магния (MgSO<sub>4</sub>). (Б) Увеличенный вид (А), показывающий агрегаты кристаллов безводного MgSO<sub>4</sub> и фрагмент исходного кристалла оливина. Присутствуют также кристаллы новообразованной шпинели ((Fe,Mg,Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). (В) Увеличенный вид (Б) с безводными кристаллами MgSO<sub>4</sub>, волокнистым тальком и небольшими кристаллами сульфида с высоким содержанием Ni, идентифицированных как полидимит ((Ni,Fe)Ni<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). (Г) Увеличенный вид (В), на котором крупным планом показаны волокнистый тальк и кристаллы полидимита. Полированный образец, один и тот же участок при разных увеличениях. Электронные микрофотографии, режим обратно-рассеянных электронов. Обозначения: ol - оливин, sp - шпинель, тlc - тальк, pld - полидимит.



**Рисунок 2.11.** Формы выделения Si-содержащих фаз в опытах, система оливин–H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub>, 0,5 ГПа, 1000 °С; внешний буфер NNO или небуферированная система. (А) Агрегаты листоватого талька в сочетании с кристаллами безводного MgSO<sub>4</sub>. (Б) Глобулярный аморфный кремнезем (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, n=1...1.5) и тальк на поверхности непрореагировавшего оливина. (В) Агрегат исходного кристалла оливина с формами растворения и кристаллов вторичного ортопироксена. (Г) Исходный кристалл оливина с формами растворения. Электронные микрофотографии, режим вторичных электронов. Неполированные образцы. Обозначения: ol - оливин, tlc – тальк.

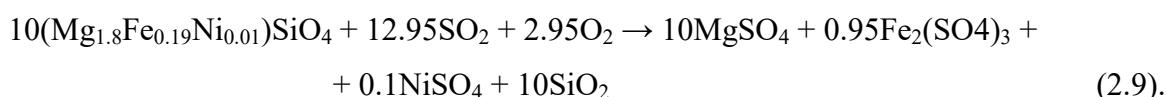
*III. Окислительные условия: внешний буфер магнетит-гематит (МН, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O).* Использование внешнего окислительного буфера МН приводит к оттоку водорода через стенки ампулы экспериментальной в буферное пространство (Рис. 1В), где водород восстанавливает трехвалентное железо:  $H_2 + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$ . Сероводород в опытах с внешним МН буфером обнаружен не был, но редкие зерна пирита и пирротина все еще присутствуют (Рис. 2.12А). Fe<sup>3+</sup> наблюдается в растворе в виде сульфата, наряду с MgSO<sub>4</sub> и аморфным кремнеземом (Табл. 2.6). На поверхности исходных кристаллов оливина часто

встречаются кристаллы шпинели состава  $(\text{Fe,Mg,Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , кристаллы и агрегаты магнезиального оливина ( $\text{Mg}\#$  до 97,3) и кристаллы  $\text{MgSO}_4$  (Рис. 2.12Б, В). Содержание никеля в шпинели достигает 3,5 мас.%. Пространство между исходными кристаллами оливина может быть заполнено агрегатом талька (Рис. 2.12Г).



**Рисунок 2.12.** Система оливин– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SO}_2$ , 0,5 ГПа, 1000 °С; внешний буфер МН. (А) Агрегат кристаллов шпинели и сульфидов (пирит, пирротин) на оливине. (Б) Агрегат кристаллов шпинели  $(\text{Fe,Mg,Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$  и сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ) на оливине. Шпинель содержит до 3,5 мас.% Ni. (В) Кристаллы вторичного магнезиального оливина ( $\text{Mg}\#=97,3$ ) и шпинели на исходном оливине ( $\text{Mg}\#=85,6$ ). (Г) Плотный агрегат талька. Электронные микрофотографии, режим вторичных электронов. Неполированные образцы. Обозначения минералов: ol – оливин, po – пирротин, py – пирит, sp – шпинель, tlc – тальк.

Реакцию реального оливина с  $\text{SO}_2$ -содержащим флюидом для окислительных условий можно записать в следующем виде (реакция отражает лишь начальное и конечное состояние системы):



В уравнении (2.9) все катионы выводятся в сульфаты, причем железо образует сульфат в трехвалентном состоянии ( $\text{Fe}^{3+}$ ); образование шпинели в уравнении не учитывается. Однако в реальности часть  $\text{Fe}^{2+}$ , высвобождаемая из оливина, окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$  и входит в состав шпинели (см. глава 1 настоящей работы; Zelenski et al., 2022a). Выделяющийся кремнезем реагирует с оливином с образованием талька. Стехиометрия реакции может варьировать в зависимости от состава и соотношения исходных фаз.

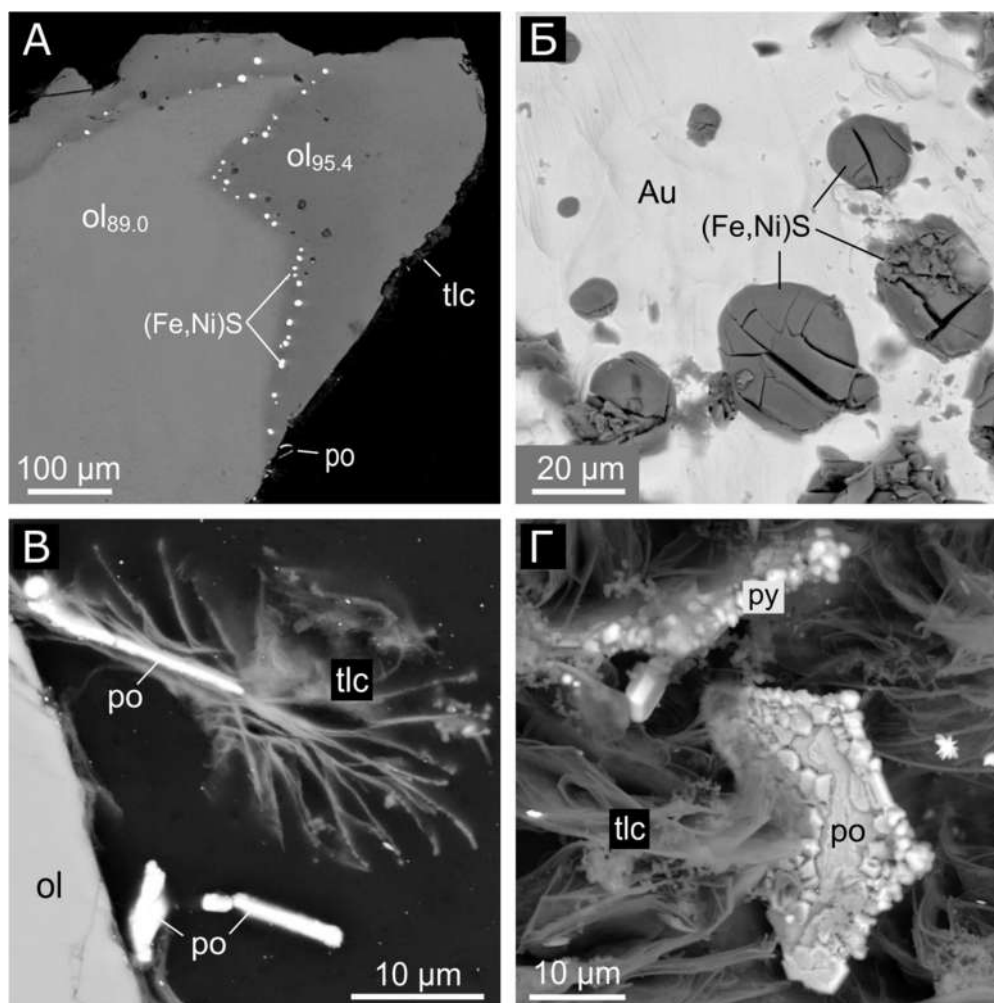
#### 2.4.3. Система оливин– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SO}_2$ при 2,7–2,8 ГПа и 1000 °С

Экспериментальные условия на установке «поршень-цилиндр» имитируют инфильтрацию флюидов из слэба в перидотиты мантийного клина на глубине  $\sim 100$  км. Эксперименты с внешним буфером (NNO) и без буфера дали практически идентичные результаты, которые оказались сопоставимы с результатами экспериментов при давлении  $\sim 0,5$  ГПа с буферами IW и NNO (Табл. 2.6; Рис. 2.13). Флюидная фаза содержала  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{MgSO}_4$ . Глобулы MSS с 6-8 мас.% Ni располагались внутри кристаллов оливина (Рис. 2.13А), а также на внутренних стенках ампул (Рис. 2.13Б), в то время как пирротин с низким содержанием Ni ( $< 2$  мас.% Ni) формировался на поверхности кристаллов оливина (Рис. 2.13В). Магнезиальный номер (Mg#) оливина возрастал с 89,0 в центре кристалла до 95,4 на периферии. Вторичные фазы включали тальк (Рис. 2.13В, Г) и аморфный кремнезем. Несмотря на высокую скорость закалки  $\sim 100$  °/сек, наблюдалось образование низкотемпературного пирита, в основном в виде обрастания более высокотемпературного пирротина (Рис. 2.13Г).

Сходство результатов буферированного (NNO) и небуферированного опытов на установке «поршень-цилиндр» указывает на то, что внутренние окислительно-восстановительные условия установки близки к минеральному буферу NNO (Matjuschkin et al., 2015), несмотря на наличие графитового нагревателя в непосредственной близости от экспериментальной ампулы. Из этого вытекает, что возможная миграция углерода (сильный восстановитель!) на реальной установке слабо влияет на внутренние окислительно-восстановительные условия в экспериментальных ампулах.

Результаты экспериментов при 2.8 ГПа повторяют результаты, полученные при более низких давлениях  $\sim 0,5$  ГПа, где присутствие  $\text{SO}_2$  во флюиде не вызывает сомнений (Ding et al., 2023; Farsang and Zajacz, 2025). Это позволяет предположить, что механизмы взаимодействия оливина с H–O–S флюидами могут быть одинаковыми как при давлениях верхней мантии, как и на меньших глубинах. Альтернативная интерпретация экспериментальных результатов состоит в том, что другие соединения серы (не  $\text{SO}_2$ ), характерные для более плотных водных флюидов при высоких давлениях, например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HS}^-$  (He et al., 2024; Maffei et al., 2024), могут при взаимодействии с оливином вызывать метасоматический эффект, аналогичный взаимодействию  $\text{SO}_2$  с оливином при более низких давлениях.



**Рисунок 2.13.** Экспериментальные продукты при 2,8 ГПа и 1000 °С,  $f_{\text{O}_2} \sim \text{NNO}$ . (А) Частичное замещение оливина (Mg# 89,0) более магнезиальной фазой (Mg# 95,4), при этом глобулы MSS занимают пустоты вдоль границы между высоко- и низкомагнезиальным оливином. (Б) Глобулы MSS, содержащие 6-8 мас.% Ni, на внутренней поверхности золотой ампулы. (В) Кристаллы пирротина и листоватый тальк на поверхности кристаллов исходного оливина. Содержание Ni в пирротине не превышает 2 мас.%. (Г) Гексагональные кристаллы пирротина, покрытые при закалке более мелкими кристаллами пирита; листоватый тальк и мелкие глобулы аморфного  $\text{SiO}_2$  на заднем плане. Электронные микрофотографии, режим вторичных электронов. Неполированные образцы. Обозначения минералов такие же, как на Рис. 2.12.

#### 2.4.4. Реальные высокотемпературные фазы или закалочные осадки?

Несколько линий доказательств подтверждают наличие в результатах опытов стабильных высокотемпературных фаз, а не артефактов охлаждения.

- Размер. Крупные кристаллы, такие как пирротин, резко контрастируют с мелкозернистыми закалочными текстурами (например, наростами пирита; Рис. 2.9В; 2.13Г).
- Пространственный контекст. Фазы, заключенные в плотные минеральные агрегаты, такие как MSS в оливине (Рис. 2.13А) или ортопироксене и  $MgSO_4$  в тальке (Рис. 2.10), указывают на образование в высокотемпературных условиях.

Мы пришли к выводу, что MSS и пирротин являются высокотемпературными фазами, а пирит - продуктом закалки. Что касается  $MgSO_4$ , то в экспериментальных результатах присутствуют как высокотемпературные кристаллы и включения безводного сульфата, так и раствор  $MgSO_4$ . Крупные, хорошо образованные кристаллы ортопироксена, также как и листоватые или плотные агрегаты талька являются высокотемпературными фазами. Напротив, глобулярные агрегаты водного  $SiO_2 \cdot nH_2O$ , очевидно, образуются в процессе охлаждения ампулы после эксперимента.

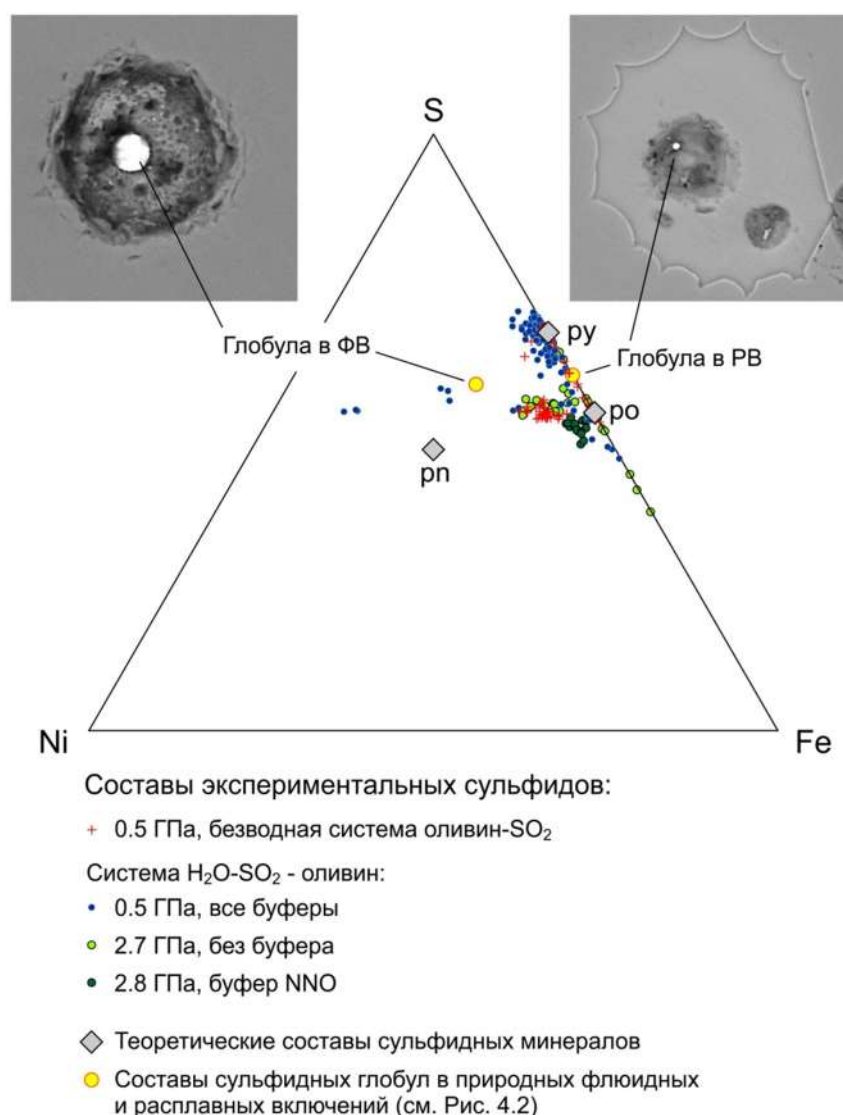
#### 2.4.5. Составы экспериментальных сульфидов

На треугольной диаграмме «Fe–S–Ni» (Рис. 2.14) показаны составы сульфидов, полученных в результате экспериментов в системе «оливин – H–O–S флюид». К этим данным следует относиться с осторожностью. Составы измерены методом EDS, кроме того, значительная часть анализов получена для неполированных образцов, что может вносить значительную погрешность. Тем не менее, основные особенности распределения составов уверенно прослеживаются на диаграмме.

Составы сульфидов группируются в два кластера, тяготеющие к составам пирита и системы «пирротин – MSS». Составы сульфидов «пиритового кластера» характеризуются низкими концентрациями никеля, не более 1,5–2,0 мас.%. Сульфиды «пирротинового кластера» показывают большее обогащение никелем, от 6-8 до 10–15 мас.%, что соответствует MSS – «моносульфидному твердому раствору» (monosulfide solid solution). MSS является одной из наиболее распространенных сульфидных фаз, присутствующих в магматических сульфидных месторождениях. Температурная стабильность пирита ограничена ~800 °C при давлении 0,5 ГПа (Kullerud and Yoder, 1959), и, по-видимому, весь наблюдаемый в экспериментальных продуктах пирит является закалочной фазой (см. раздел 4.3.5).

Небольшое количество измеренных составов соответствует пентландиту  $((Ni, Fe)_9S_8$ , Рис. 2.9Б) и полидимиту  $((Ni, Fe)Ni_2S_4$ , Рис. 2.10В, Г). Повышенные концентрации серы в части анализов по сравнению с теоретическими составами мы относим к особенностям анализа неполированных фаз и, возможно, к появлению закалочного тонкозернистого пирита

(FeS<sub>2</sub>) на поверхности кристаллов с относительно менее высокими концентрациями серы. Повсеместное присутствие закалочного пирита свидетельствует о значительной концентрации катионов железа во флюиде в условиях опыта (0,5–2,8 ГПа, 1000 °С).



**Рисунок 2.14.** Составы сульфидов на тройной диаграмме Fe-S-Ni. Показаны экспериментально полученные фазы, составы сульфидных глобул из естественного флюидного (ФВ) и расплавного (РВ) включений в оливине и теоретические составы некоторых сульфидных минералов. Символы: рп – пентландит, ро – пирротин, ру – пирит.

## 2.5. Термодинамическое моделирование и механизмы реакций

### 2.5.1. Подход к моделированию в системе «Н–О–S флюид – оливин»

С целью верификации эмпирических данных, мы выполнили равновесное термодинамическое моделирование для системы «Н–О–S флюид – оливин» с использованием упрощенного подхода. Равновесные фазовые составы рассчитывали с помощью программы HSC-7 (A. Roine, 2007, HSC Chemistry, [www.outotec.com](http://www.outotec.com)) методом

минимизации свободной энергии Гиббса. Моделируемая система, состоящая из шести элементов H, O, S, Mg, Fe и Ni была аппроксимирована, в первом приближении, с помощью стехиометрической смеси монокатионных силикатов (форстерит, фаялит, силикат никеля), а не сложного трехкомпонентного твердого раствора (оливин). Также, программа использует при расчете для флюидной фазы уравнение состояния идеального газа, несмотря на существенные отклонения от идеальности, превышающие десятки процентов при давлениях выше 0,2 ГПа, даже при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Все летучести газообразных компонентов были приняты равными единице, хотя фактические отклонения могут быть значительными. Возможность данных допущений при моделировании подтверждается существенным соответствием между модельными составами и измеренными составами твердых продуктов эксперимента и экспериментального флюида.

Модель состояла из 19 твердых фаз и газообразного флюида из 9 компонентов (Табл. 2.8). Были включены все фазы, наблюдаемые в экспериментальных результатах, а также водосодержащие силикатные фазы, такие как брусит, антигорит и амфиболы (антофиллит, куммингтонит). Попытки включить в систему водные заряженные частицы, такие как  $\text{HSO}_4^-$ , успеха не имели, поскольку итоговое содержание таких частиц в расчетной модели оказывалось пренебрежимо малым. Исходный состав модельной системы включал:

- Два моля оливина с составом  $(\text{Mg}_{1.75}\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.05})\text{SiO}_4$  (Mg#  $\sim 89.7$ ).
- Два моля флюида с составом 10 мол. %  $\text{SO}_2$  и 90 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Моделировались два условия. (1) При температуре  $1000^\circ\text{C}$  рассчитывали модель при изменении давления от 0,1 до 1,0 ГПа с шагом 0,05 ГПа; (2) при давлении 0,5 ГПа, рассчитывали модель при изменении температуры от  $400$  до  $1200^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ .

### 2.5.2. Результаты моделирования

Хорошее совпадение между экспериментальными и модельными фазовыми составами (Рис. 2.15, 2.16) указывает на то, что термодинамическая модель, даже с учетом упрощенного подхода, дает надежные результаты. Вместе с тем модель позволяет оценить фазовый состав системы «оливин – H–O–S флюид» при параметрах, не охватываемых экспериментом. Повышение давления (Рис. 2.15) способствует диспропорционированию  $\text{SO}_2$  и увеличению мольных долей  $\text{FeS}$ ,  $\text{NiS}$  и  $\text{MgSO}_4$  за счет разложения оливина. Молярная концентрация сульфидов (пирротина,  $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ ; миллерита,  $\text{NiS}$ ) увеличивается примерно вдвое при повышении давления от 0,1 до 1,0 ГПа. Стабильность ортопироксена также увеличивается с ростом давления, что согласуется с эмпирическими данными (например, Stolper, 1980), в то время как количество оливина в системе уменьшается. Повышение температуры (Рис. 2.16) производит противоположный эффект.

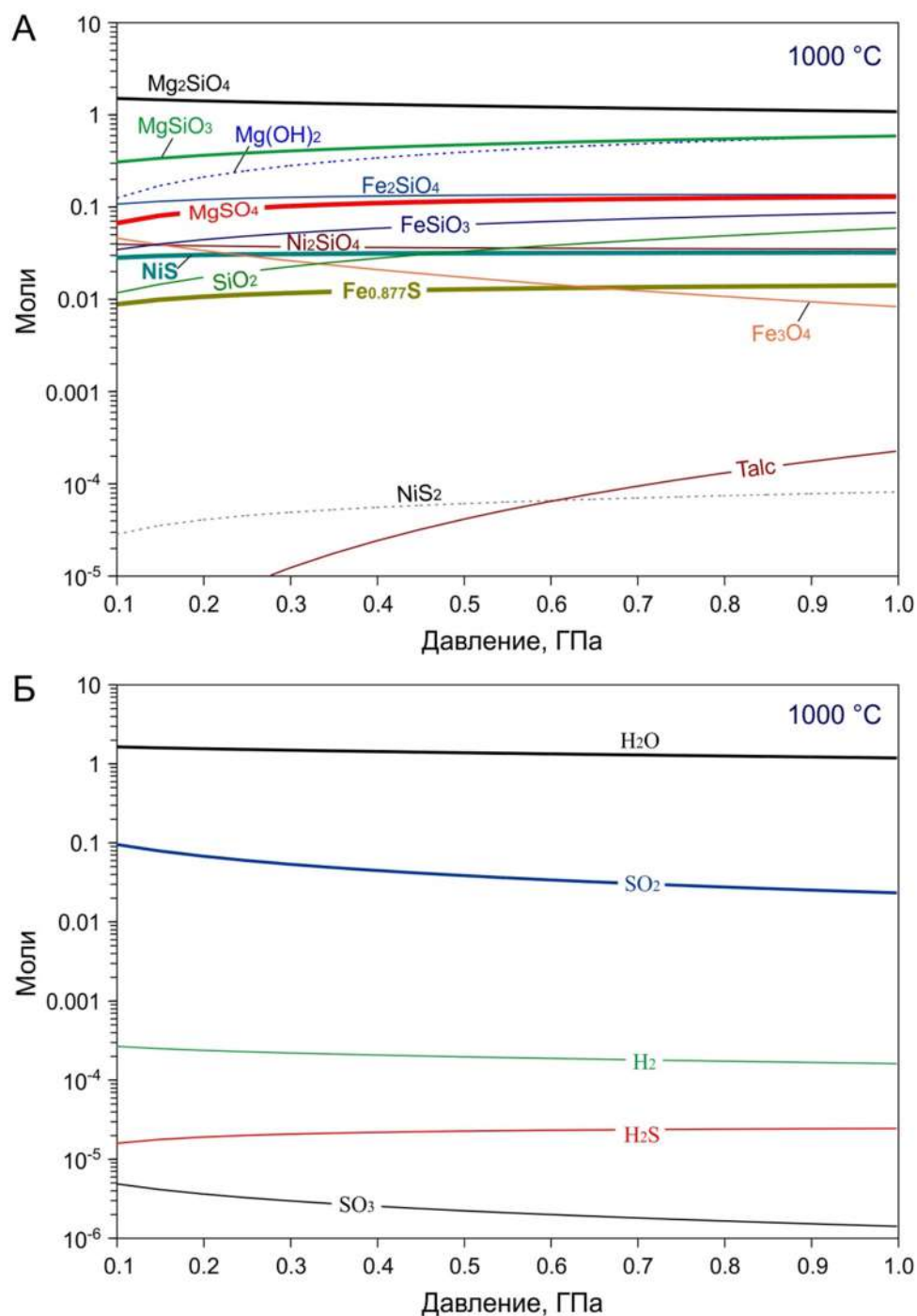
Некоторые фазы, например брусит ( $Mg(OH)_2$ ), появляются в модели, но отсутствуют в эксперименте. Во флюидной фазе сера присутствует в основном как  $SO_2$ . Концентрация серы во флюиде уменьшается с ростом давления, так как сера включается в сульфиды, и растет с повышением температуры. При температурах ниже  $500^\circ C$  флюидная фаза в модели полностью исчезает из-за образования водных минералов, таких как брусит, тальк и антигорит, а также из-за включения серы в сульфат магния.

Термодинамические расчеты показывают, что в метасоматизированных мантийных перидотитах рост давления приводит к увеличению концентрации сульфидов в равновесных минеральных агрегатах.

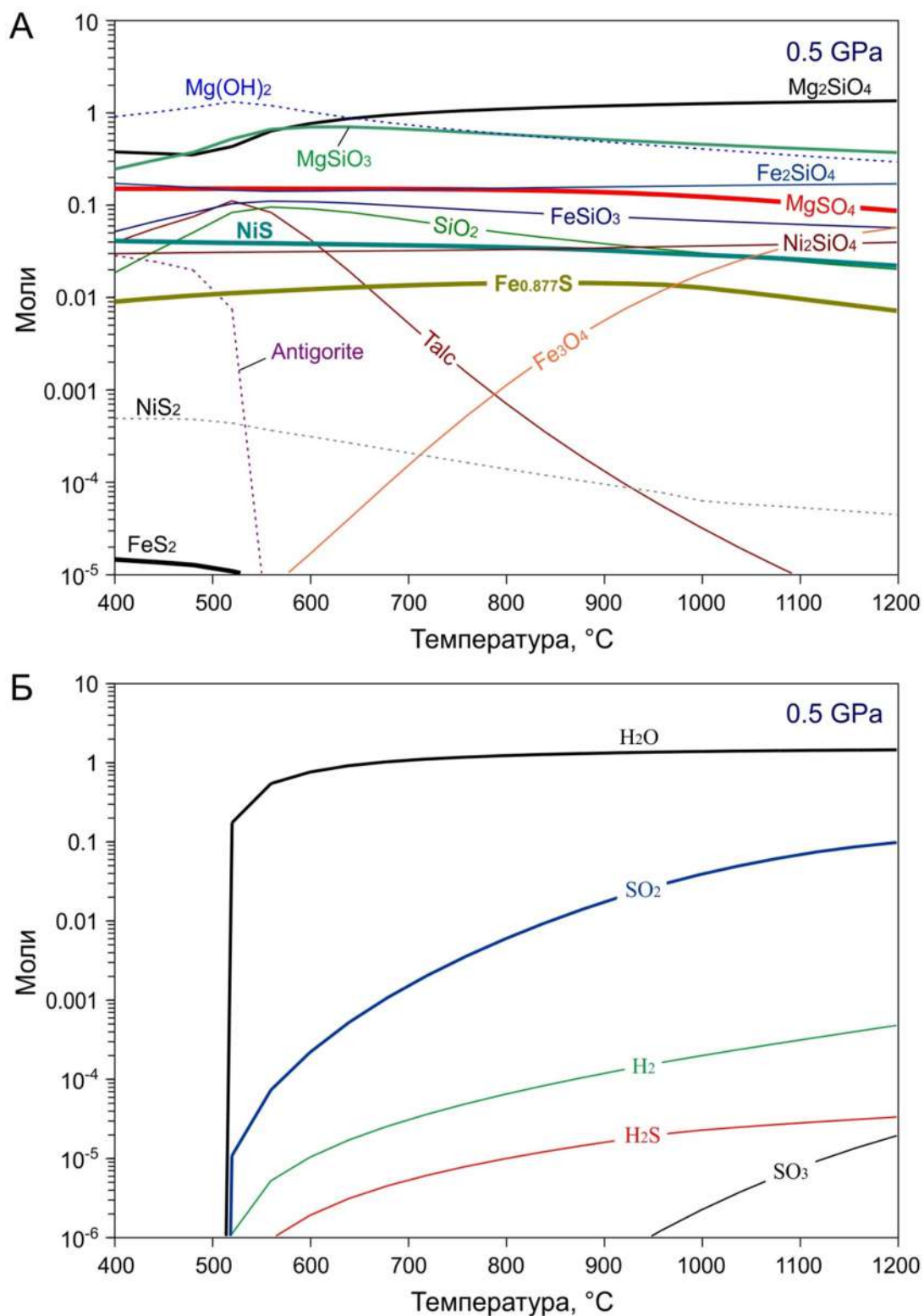
**Таблица 2.8.** Исходный состав модели для термодинамических расчетов

Химический состав фазы*	Название	Количество, моли	%
<b>Твердые фазы</b>		2,00	100,00
*2FeO*SiO <sub>2</sub>	фаялит	0,20	10,00
*2NiO*SiO <sub>2</sub>	Ni-оливин (либенбергит)	0,05	2,50
*3MgO*4SiO <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	тальк		
Mg <sub>48</sub> Si <sub>34</sub> O <sub>85</sub> (OH) <sub>62</sub>	антигорит		
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	форстерит	1,75	87,50
SiO <sub>2</sub>	кремнезем		
Fe <sub>0,877</sub> S	пирротин		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (H)	магнетит		
FeSiO <sub>3</sub>	ферросилит		
*7MgO*8SiO <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	антофиллит		
MgS	нинингерит		
Mg <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	куммингтонит		
Mg(OH) <sub>2</sub>	брусит		
MgSiO <sub>3</sub>	энстатит		
NiS	миллерит		
MgSO <sub>4</sub>	сульфат магния		
FeS <sub>2</sub>	пирит		
NiS <sub>2</sub>	ваэсит		
S	сера		
<b>Флюид</b>		2,00	100,00
H(g)			
O <sub>2</sub> (g)			
H <sub>2</sub> (g)			
H <sub>2</sub> O(g)		1,8	90,00
SO <sub>2</sub> (g)		0,2	10,00
H <sub>2</sub> S(g)			
SO <sub>3</sub> (g)			
S(g)			
S <sub>2</sub> (g)			

\* Состав фаз приведен согласно базе термодинамических данных программы HSC



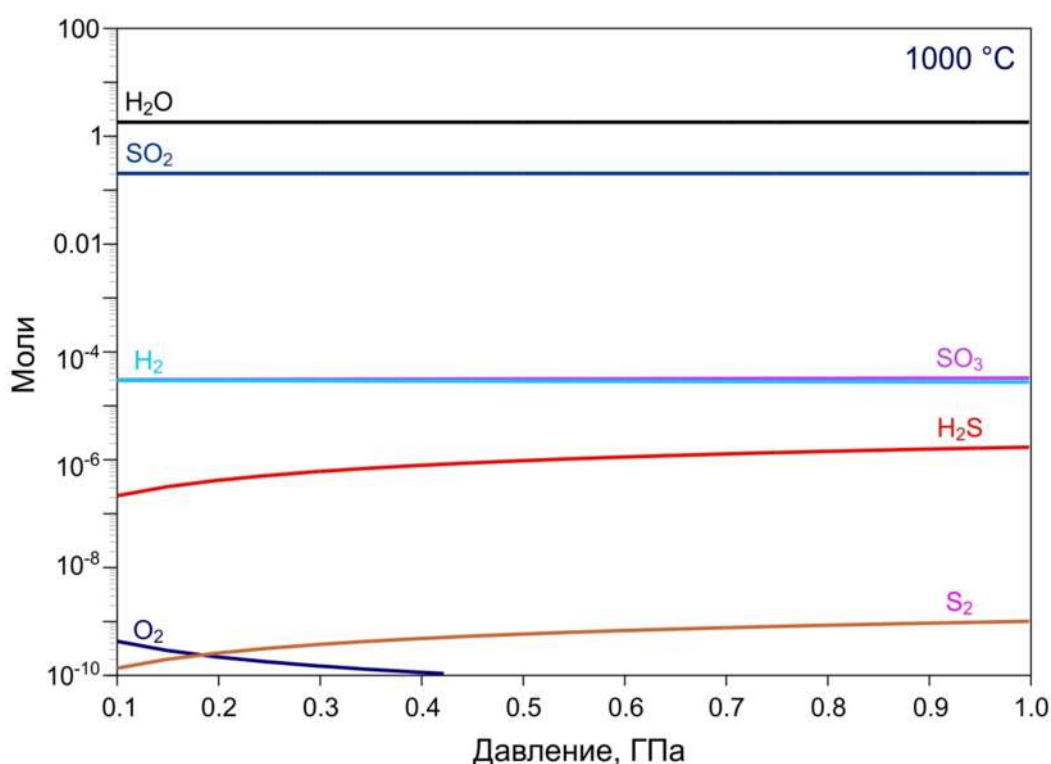
**Рисунок 2.15.** Равновесные фазовые составы системы оливин- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_2$ , полученные в результате термодинамического моделирования. Температура поддерживается постоянной на уровне 1000 °C, а давление увеличивается от 0,1 до 1,0 ГПа. На графике представлены твердые (А) и газообразные (В) компоненты. Модельная система состоит из двух молей оливина ( $\text{Mg}_{1.75}\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$  ( $\text{Mg}\# \sim 89.7$ ) и двух молей флюида (10 мол.%  $\text{SO}_2$ , 90 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Экспериментально наблюдаемый фазовый состав близко совпадает с моделируемым равновесием, за исключением нескольких расхождений. Предсказанные, но не наблюдаемые фазы ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ) представлены пунктирными линиями. Равновесные количества сульфидов (пирротин  $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ , миллерит  $\text{NiS}$ ) увеличиваются примерно вдвое при увеличении давления в десять раз. Мольная доля ортопироксена также увеличивается с ростом давления.



**Рисунок 2.16.** Равновесные фазовые составы системы «оливин – Н–О–S флюид», полученные в результате термодинамического моделирования. Давление остается постоянным на уровне 0,5 ГПа, а температура ступенчато повышается от 400 до 1200 °C. На графике представлены твердые (А) и газообразные (В) компоненты. Модельная система состоит из двух молей оливина ( $Mg_{1.75}Fe_{0.20}Ni_{0.05}SiO_4$  ( $Mg\# \sim 89.7$ ) и двух молей флюида (10 мол.%  $SO_2$ , 90 мол.%  $H_2O$ ). Предсказанные, но не наблюдаемые фазы ( $Mg(OH)_2$ ,  $NiS_2$ ) представлены пунктирными линиями. Равновесные количества сульфидов (пирротин  $Fe_{0.877}S$ , миллерит  $NiS$ ) и ортопироксена уменьшаются при самых высоких температурах.

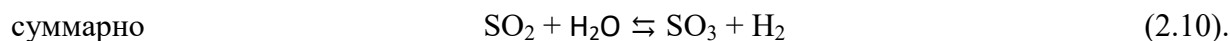
### 2.5.3. Поведение SO<sub>2</sub> в Н–О–S флюиде и механизмы реакций

Помимо моделирования системы «оливин – Н–О–S флюид», было проведено моделирование поведения диоксида серы в водном флюиде без оливина. В исходном состоянии (например, в момент загрузки в ампулу) система состоит только из двух соединений: H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub>. Согласно модели (Рис. 2.17), после достижения равновесия в системе при температуре 1000 °С и в диапазоне давлений 0,1–1,0 ГПа появляются новые равновесные компоненты. Это SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>, которые присутствуют в количестве, почти на 4 порядка (в 6–7 тысяч раз) меньше, чем SO<sub>2</sub>. Еще в меньшем количестве (на 1,5–2 порядка меньше) обнаруживается сероводород (H<sub>2</sub>S). В совсем небольших концентрациях присутствует также кислород и димер серы.



**Рисунок 2.17.** Равновесные составы флюида H<sub>2</sub>O–SO<sub>2</sub>, полученные в результате термодинамического моделирования.

Появление в системе новых компонентов может быть вызвано следующими реакциями:



Реакции (2.10a) и (2.10b) соответствуют диссоциации воды и окислению диоксида серы выделяющимся при диссоциации кислородом. Результат реакции (2.10) отражается на

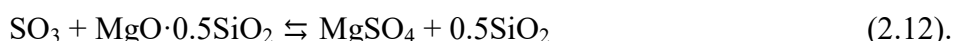
диаграмме (Рис. 2.17) в том, что молярные доли  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2$  в системе практически одинаковы. Равновесие в реакции (2.10) сильно смещено влево, тем не менее,  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2$  в равновесной системе присутствуют, хотя и в небольшом количестве ( $\sim 0.015\%$  от концентрации  $\text{SO}_2$  при  $1000^\circ\text{C}$  и  $0,5$  ГПа).

Появление небольших количеств сероводорода можно объяснить восстановлением  $\text{SO}_2$  водородом, который образуется при диссоциации воды (реакция 2.10а):



Однако равновесие в реакции (4.11) смещено влево еще намного сильнее, чем в реакции (4.10). Согласно термодинамической модели, равновесные молярные концентрации  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  различаются при  $1000^\circ\text{C}$  и  $0,5$  ГПа в 30 раз. Из этого следует, что в газовой среде диспропорционирование  $\text{SO}_2$  происходит не полностью, несимметрично и идет до конца только при условии образования твердой пары «сульфид-сульфат», например,  $\text{FeS-MgSO}_4$ .

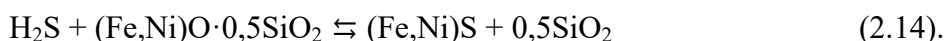
Дальнейшие преобразования в системе могут быть выведены из наблюдаемых экспериментальных и модельных составов. В присутствии оливина,  $\text{SO}_3$  вступает с ним во взаимодействие с образованием термодинамически устойчивого  $\text{MgSO}_4$ :



Судя по результатам экспериментов, равновесие в реакции (2.12) сильно смещено вправо: реакция идет практически до конца. При расходовании  $\text{SO}_3$  водород, образующийся по реакции (4.10), оказывается в избытке и может реагировать с диоксидом серы:



Железо и никель, присутствующие в оливине, теоретически могут вступать во взаимодействие с  $\text{SO}_3$ , но гораздо охотнее реагируют с присутствующим в системе сероводородом с образованием устойчивых сульфидов:



По мере расходования триоксида серы, его присутствие в системе восполняется за счет реакций (2.10а, б).

Из модели следует, что для образования значительных количеств сероводорода необходимо, чтобы присутствующий во флюиде  $\text{SO}_3$  связывался в сульфат. Таким образом,  $\text{SO}_2$  в присутствии воды реагирует с оливином (реакции 2.10 – 2.14), и в качестве продуктов образуются  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{Fe,Ni})\text{S}$  и  $\text{SiO}_2$  (кремнезем). Последний может в дальнейшем вступать во взаимодействие с неизрасходованным оливином с образованием талька или ортопироксена, или оставаться в водном флюиде в виде раствора:



Некоторое количество кремнезема может оставаться растворенным во флюиде, особенно в условиях высокой активности  $S^{6+}$ .

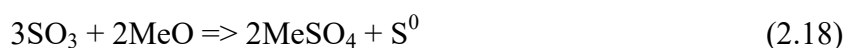
Реакции (2.10) – (2.11) не соответствуют «классическому» определению диспропорционирования, известному из химии. Согласно этому определению, диспропорционирование представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в которой один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем, при этом одно соединение с промежуточной степенью окисления превращается в два соединения, одно с более высокой, а другое с более низкой степенью окисления. При «классическом» диспропорционировании  $SO_2$ , результирующие концентрации  $S^{6+}$  и  $S^{2-}$  должны иметь отношение 3:1, тогда как предсказанное термодинамической моделью отношение  $SO_3$  и  $H_2S$  составляет 30:1.

Термодинамическое моделирование показывает, что пара  $SO_3-H_2S$  в  $H-O-S$  флюиде образуется преимущественно не за счет диспропорционирования диоксида серы (т.е. непосредственного обмена электронами между атомами серы), а по более сложному механизму: (1) термическая диссоциация воды производит водород и кислород; (2) кислород окисляет  $SO_2$  до  $SO_3$ ; (3) водород восстанавливает  $SO_2$  до  $H_2S$ .

В безводной системе «оливин –  $SO_2$ » механизм реакций может быть принципиально иным:



В реакции (2.17) один атом серы восстанавливается за счет окисления двух других атомов серы, т.е. это классическая реакция диспропорционирования элемента:  $3S^{4+} = S^0 + 2S^{6+}$ . В присутствии оксидов металлов реакция (2.17) идет дальше с образованием сульфатов:



Для реакции в присутствии оливина реакция (2.17) может быть записана в виде



что соответствует реакции (2.1).

Как было установлено в опыте (раздел 2.3.1), приблизительно 40%  $SO_2$  в безводной среде диспропорционирует по схеме  $3S^{4+} \rightleftharpoons S^{2-} + 3S^{6+}$ , образуя Mg-сульфат и Fe-Ni сульфид:



Реакция (2.20) соответствует ранее рассмотренной реакции (2.2). Выделившаяся при реакциях (2.18 и 2.19) сера может далее реагировать с оливином с образованием сульфида и некоторого количества  $SO_2$  (реакция 2.3, Kullerud and Yoder, 1963, 1964). Однако присутствие безводного  $SO_2$  в природных условиях маловероятно, и эксперимент в системе «оливин –  $SO_2$ » имеет чисто теоретическое значение.

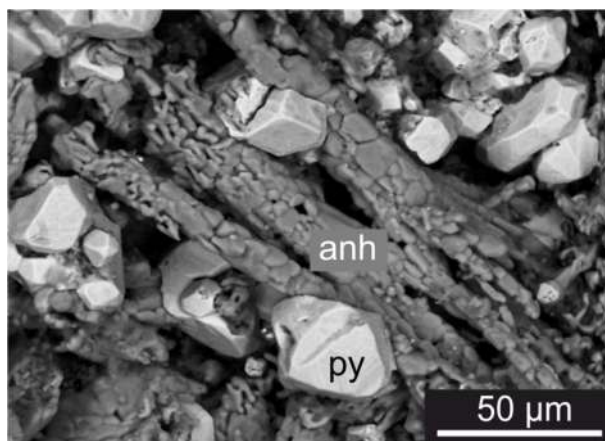
Полное отсутствие  $\text{SO}_2$  в экспериментальных продуктах при избытке оливина свидетельствует о том, что продукты метасоматоза  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{Fe,Ni})\text{S}$  и  $\text{SiO}_2$  ( $\pm$ талек, ортопироксен) намного более термодинамически устойчивы при температурах и давлениях экспериментов, чем исходные оливин,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$ , и реакции с образованием этих продуктов идут практически до конца.

Электронный баланс требует, чтобы при окислении 3 молей  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  с последующим образованием  $\text{MgSO}_4$ , один моль  $\text{SO}_2$  должен восстанавливаться тем или иным способом до сульфидной серы ( $\text{H}_2\text{S}$  или сера в составе сульфида):  $4\text{S}^{4+} \rightleftharpoons 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$ . Однако молярное отношение  $\text{Mg}:(\text{Fe}+\text{Ni})$  в мантийном и примитивном магматическом оливине составляет примерно 8-10:1. Поэтому только часть (около  $\frac{1}{3}$ ) образующейся при диспропорционировании сульфидной серы расходуется на образование Fe-Ni сульфида; избыток в виде  $\text{H}_2\text{S}$  остается во флюиде. Генерация  $\text{H}_2\text{S}$  и образование гидратированных кремнийсодержащих фаз – две отличительные особенности взаимодействия оливина и  $\text{SO}_2$  в составе водного флюида.

## **2.6. Сульфат магния в мантийных перидотитах и реакция с Са-содержащими силикатами**

### **2.6.1. Взаимодействие оливина с Н–О–S флюидом и проблема сульфата магния**

Существующие Fe-сульфиды и Са-сульфаты (Рис. 2.18) представляют собой явление, обычное для фумарольных полей и гидротермальных систем. Этот минеральный парагенезис обычно объясняют диспропорционированием диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). В присутствии Са-содержащих минералов (кальцит, Са-плагиоклаз), диспропорционирование  $\text{SO}_2$  в водной среде при высоких Р-Т параметрах приводит к образованию сульфата кальция (ангидрит,  $\text{CaSO}_4$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Этот процесс хорошо известен и рассматривается как один из возможных путей генерации больших объемов  $\text{H}_2\text{S}$ , что важно для формирования сульфидных месторождений, включая гигантские медно-порфировые месторождения (Henley et al., 2015; Mavrogenes and Blundy, 2017).



**Рисунок 2.18.** Гидротермальный пирит ( $\text{FeS}_2$ ) в сочетании с ангидритом ( $\text{CaSO}_4$ ) как результат взаимодействия  $\text{SO}_2$  – порода. Фумарольные поля вулкана Мутновский. Электронная микрофотография, режим вторичных электронов. Неполированный образец. Обозначения минералов: py – пирит, anh – ангидрит.

Значительно меньше известно о поведении  $\text{SO}_2$  в составе водного флюида в присутствии магнезиальных силикатов (оливин). Наши эксперименты, описанные в разделе 4.3 данной главы, показали, что взаимодействие водного H–O–S флюида и оливина при давлении 0.5–2.8 ГПа и температуре 900–1200 °C приводит к растворению оливина и образованию  $\text{MgSO}_4$  и Ni-содержащих сульфидов, талька и ортопироксена, а также модификации флюида, который обогащается кремнеземом и сероводородом.

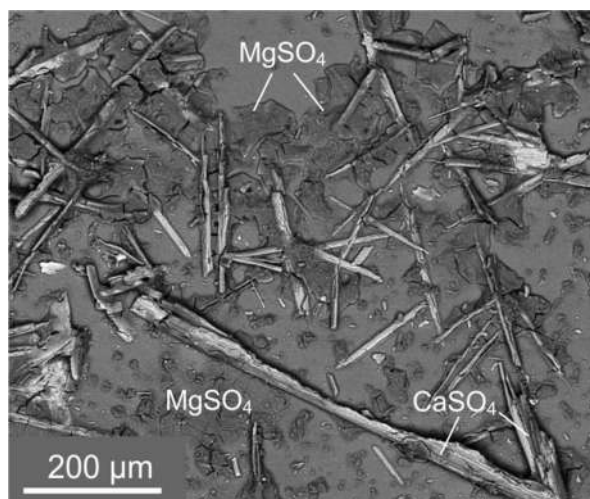
Ключевой побочный продукт взаимодействия, сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ ), постоянно наблюдался среди экспериментальных продуктов. Однако данное соединение не описано ни в метасоматизированных мантийных перидотитах, ни в магматических породах и крайне редко присутствует в гидротермальных флюидах. Это поднимает важный вопрос: если гипотеза о взаимодействии водного H–O–S флюида и оливина верна, то куда исчезает из системы  $\text{MgSO}_4$ ?

Мы предполагаем, что сульфат магния может вступать в реакцию с Ca-содержащими минералами с образованием ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ), стабильного сульфатного минерала. Пироксены, в частности диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) и ортопироксен ( $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ; ~ 0.5% вес. Ca, являются распространенными минералами мантийных перидотитов и представляют потенциальный источник кальция для ангидрита. Кроме того, мы выполнили тест на присутствие свободного  $\text{MgSO}_4$  в мантийных перидотитах.

### 2.6.2. Присутствие $\text{MgSO}_4$ в мантийных перидотитах: качественный тест

Сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ ) может присутствовать в породе в виде безводной соли или одного из кристаллогидратов. Как безводный сульфат, так и кристаллогидраты хорошо растворимы в воде. Мы приготовили водные вытяжки из ксенолитов метасоматизированных

мантейных перидотитов (ксенолиты вулкана Шивелуч, метасоматизированный гарцбургит, образцы № 220723-5а, 220723-17 и 210729-8а; Zelenski et al., 2024). Навески породы ~20 г для пяти образцов были истерты в порошок с размером частиц 20 мкм. Порошки были залиты деионизированной водой в течение суток, при непрерывном перемешивании шейкером. Далее, суспензия была подвергнута центрифугированию и фильтрованию сквозь фильтр из ацетата целлюлозы с размером пор 0,22 мкм.



**Рисунок 2.19.** Высушенная водная вытяжка из метасоматизированных перидотитовых ксенолитов вулкана Шивелуч показала присутствие растворимого  $MgSO_4$  и  $CaSO_4$  в материале породы.

По несколько капель полученного раствора были высушены на стекле; сухой остаток исследован под электронным микроскопом. Три из пяти образцов водной вытяжки показали одновременное присутствие сульфата кальция (гипс) и сульфата магния (Рис. 2.19). Таким образом, качественный тест показал присутствие небольшого, но детектируемого количества  $MgSO_4$  в ксенолитах метасоматизированных мантейных перидотитов. Форма присутствия  $MgSO_4$  в породе неизвестна, но вполне вероятно, что  $MgSO_4$  заключен в многочисленных флюидных включениях.

### 2.6.3. Обменная реакция между $MgSO_4$ и Са-содержащими силикатами

Чтобы проверить гипотезу о возможности обменной реакции между  $MgSO_4$  и Са-содержащими силикатами мантейных перидотитов, мы провели высокотемпературные эксперименты с использованием 3,5–7% водного раствора  $MgSO_4$  и кристаллов клинопироксена (1-1,5 мм). В качестве клинопироксена для опытов мы использовали (1) хромдиопсид  $Ca(Mg,Cr)Si_2O_6$  из гранатовых лерцолитов кимберлитовой трубки Удачная (например, Ionov et al., 2010) и (2) Cr-содержащий клинопироксен из образцов авачита

(магнезиальный пикробазальт, Портнягин и др., 2005). Эксперименты проводились при следующих условиях:

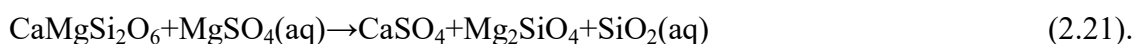
\* 7%  $MgSO_4$ , 1000 °С, 0,5 ГПа, длительность 24 часа;

\* 3,5%  $MgSO_4$ , 900 °С, 0,5 ГПа, длительность в течение 120 часов.

Эксперименты были выполнены в золотых ампулах размером 7x30x0,2 мм на установках высокого давления с внутренним нагревом (УВД) в Институте экспериментальной минералогии, Черноголовка.

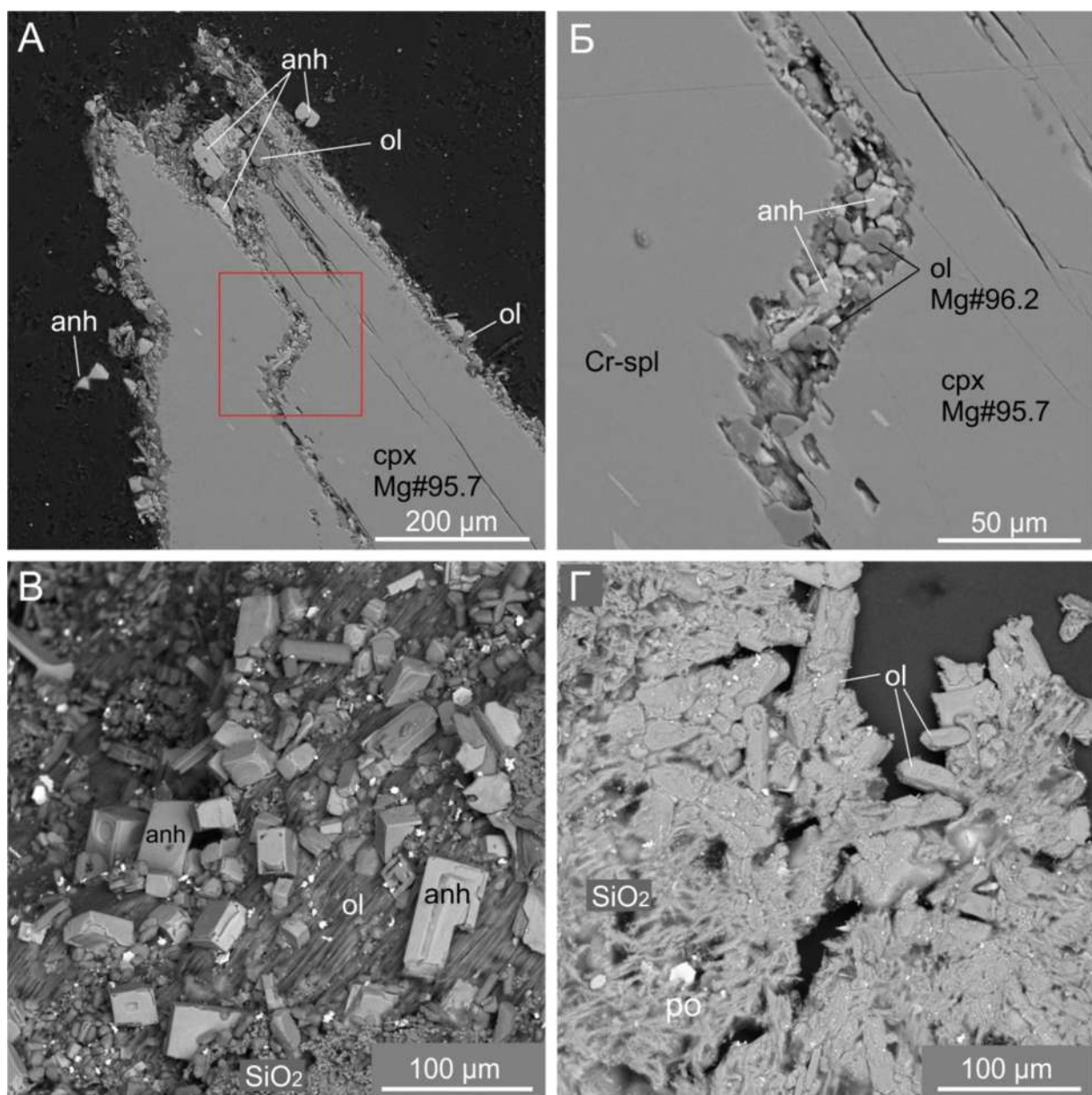
По результатам экспериментов были сделаны следующие выводы (Рис. 2.20):

1. Происходит быстрая реакция (первые часы) клинопироксена с раствором  $MgSO_4$ .
2. В результате реакции образовался минеральный агрегат, состоящий из:
  - Ангидрит ( $CaSO_4$ ) - стабильный сульфатный минерал.
  - Магнезиальный оливин ( $Mg_2SiO_4$ ) - образуется как вторичная фаза, причем магнезиальность ( $Mg\#$ ) оливина равна магнезиальности исходного клинопироксена.
  - Гидратированный кремнезем ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ).
  - Тальк  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ .
  - Незначительное количество пирротина ( $Fe_{1-x}S$ ) - встречается в виде мелких кристаллов (Рис. 2.20В, Г).
3. Общая реакция может быть описана в виде уравнения:



При других условиях (более высокое давление, более низкая концентрация  $MgSO_4$  и более низкая температура) вместо пары  $Mg_2SiO_4 + SiO_2$ , наблюдаемой в нашем эксперименте, ожидается образование ортопироксена ( $MgSiO_3$ ).

Данный эксперимент подтверждает, что сульфат магния, образовавшийся в результате метасоматического изменения оливина, не обязательно сохраняется в перидотитах. Вместо этого он может быть конвертирован в ангидрит в результате обменной реакции с Са-содержащими минералами. Соединение легко растворимо в воде, и может вымываться с водными флюидами из зоны метасоматических реакций (если не захвачено во флюидные включения). В том числе, не исключено выщелачивание любых растворимых компонентов из ксенолитов с метеорными водами в период наземной экспозиции.



**Рисунок 2.20.** Продукты экспериментального взаимодействия в системе  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -клинопироксен при 0,5 ГПа и  $1000^\circ\text{C}$ . (А) Кристалл оливина, частично замещенный смесью вторичного ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) и магнезиального оливина ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), преимущественно по периферии кристалла и по трещине. (Б) Увеличенный вид (А) с выделением продуктов реакции по трещине. (В) Хорошо сформированные кристаллы ангидрита на поверхности вытравленного оливина, сопровождаемые глобулярным гидратированным кремнеземом ( $\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ ). (Г) Агрегат вторичных кристаллов магнезиального оливина и волокнистого гидратированного кремнезема. На фотографиях (В) и (Г) также видны мелкие кристаллы пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) в виде белых гранул и гексагональных пластинок. В (А) и (Б) представлены полированные образцы, а в (В) и (Г) - неполированные. Электронные микрофотографии в обратно рассеянных электронах.

## 2.7. Обсуждение результатов: эксперименты, расчеты и реальная мантия

Флюидный режим в зонах субдукции к настоящему времени досконально исследован с точки зрения баланса летучих компонентов. В таких работах рассматриваются валовые потоки летучих компонентов на «входе» с погружающимся слэбом и «на выходе» с магматическими флюидами, вулканическими газами и гидротермальными системами (Eiler, 2003; Tatsumi, 2005). Значительное количество исследований также рассматривает формы транспорта летучих компонентов (“fluid speciation”; Witham et al., 2012; Ding et al., 2023), в том числе условия отделения летучих компонентов от слэба (Schmidt and Poli, 1998; Stern, 2002) и транспортированию их с магмами к поверхности (Carroll and Holloway, 1994).

Поведение надсубдукционного флюида и его отдельных компонентов, после проникновения флюида в породы мантийного клина изучено гораздо слабее. Роль флюида в мантийном клине обычно сводят к понижению температуры солидуса перидотита с последующим частичным плавлением и генерацией надсубдукционных магм (Tatsumi, 1989; Stern, 2002; Leeman, 2020), а также к переносу флюид-мобильных элементов, которые модифицируют составы магм. Ряд работ (Davies and Stevenson, 1992; Stern, 2002) рассматривает гидратацию изначально безводного перидотита как необходимый этап переноса флюида в зону генерации магм. Возможное воздействие серы, как важного компонента надсубдукционных флюидов, на минералы мантийного перидотита после проникновения флюида в мантийный клин остается малоизученным. Существующие работы по взаимодействию силикатов с серой и сульфидами в диапазоне коровых и мантийных давлений (Kullerud and Yoder, 1963, 1964; Papike et al., 1995; Fleet and MacRae, 1987). Bataleva et al. (2016) и Bataleva et al. (2018) ситуацию проясняют слабо, поскольку цитируемые исследования были выполнены в безводной и восстановительной обстановке.

В настоящей работе мы постарались восполнить этот пробел. Мы исследовали взаимодействие соединений серы в составе H–O–S флюида, и оливина, который является главным минералом верхней мантии. В качестве исходных материалов были использованы мантийный оливин ( $Mg\# \sim 90$ ) и 4–10% раствор  $SO_2$  в воде, не содержащий иных компонентов. В силу технических причин, основной объем экспериментов проводили в диапазоне давлений 0,5–0,55 ГПа, а термодинамические расчеты в диапазоне 0,1–1,0 ГПа. В диапазоне давлений 2,7–2,8 ГПа, соответствующих глубинам около 100 км, было выполнено два эксперимента. Однако сопоставление результатов опытов при разных давлениях, а также использование термодинамических расчетов позволило предположить, что равновесные минеральные парагенезисы в системе «оливин – H–O–S флюид» слабо зависят от давления в исследованном диапазоне, постепенно смещаясь в сторону более низких значений  $fO_2$  и

большой роли сульфидных минералов с возрастанием давления. Это позволило нам более подробно изучить реакции в системе «оливин – Н–О–S флюид» с использованием установок УВД с внутренним нагревом (давления 0,5–0,55 ГПа), как более удобных в обращении и позволяющих вести исследования с большим объемом экспериментального материала.

По результатам исследования системы «оливин – Н–О–S флюид» в диапазонах температур 900–1200 °С и давлений 0,5–2,8 ГПа можно сделать следующие выводы:

- Оливин в присутствии водного Н–О–S флюида быстро (первые часы) замещается на агрегат вторичных фаз, состоящий из Fe-Ni сульфидов, водных и безводных вторичных силикатов и сульфата магния. Сам флюид в ходе реакции обогащается растворенным кремнеземом и H<sub>2</sub>S.
- Нерастворимые Fe-Ni сульфиды могут сохраняться в зоне реакции Н–О–S флюида с оливином, а растворимые MgSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>S транспортироваться далее с модифицированными флюидами.
- В присутствии Ca-содержащих минералов (например, клинопироксена), MgSO<sub>4</sub> может быть конвертирован в малорастворимый сульфат кальция (CaSO<sub>4</sub>), а H<sub>2</sub>S остается подвижным. Это приводит к «расщеплению» восстановленной флюидной (подвижной) части с сероводородом и окисленной минеральной части с сульфатом. Стабильность и поведение MgSO<sub>4</sub> в условиях реальной мантии требуют дальнейшего изучения.
- Неясно, могут ли Fe-Ni сульфиды, CaSO<sub>4</sub> и восстановленные флюиды, обогащенные H<sub>2</sub>S, образоваться после взаимодействия окисленных Н–О–S флюидов с лерцолитом (оливин-ортопироксен-клинопироксен), или для взаимодействия по исследованной схеме необходимы пространственно разделенные литологии, обогащенные оливином и клинопироксеном.

Доказательства взаимодействия Н–О–S флюида с оливином можно найти в мантийных ксенолитах, где сосуществуют ангидрит (CaSO<sub>4</sub>) и Fe-Ni сульфиды. Долгое время считалось, что ангидрит отсутствует в мантийных породах, если только он не заключен в расплавных включениях (например, Benard et al., 2018). Лишь в одной из недавних работ сообщается о сосуществовании многочисленных включений и агрегатов ангидрита с Fe-Ni сульфидами в метасоматизированных гарцбургитовых ксенолитах вулкана Шивелуч, Камчатка (Zelenski et al., 2024).

## **2.8. Преобразование оливина и рудообразование**

Магматические сульфидные руды с высоким содержанием никеля обычно связаны с магмами мантийного происхождения (например, Barnes et al., 2017). Никель, восьмой по распространенности элемент в деплетированной мантии (Workman and Hart, 2005), в

мантийных породах в основном содержится в оливине ( $(\text{Mg,Fe,Ni})_2\text{SiO}_4$ ) в количестве ~0.2–0.4 мас.% (Sobolev et al., 2007; Ishimaru and Arai, 2008). Из-за своей умеренной совместимости с оливином (Hart and Davis, 1978) никель сохраняется в тугоплавком гарцбургите и дуните и обогащает мантийные расплавы только при высокой степени частичного плавления мантийного перидотита. Это требует повышенных температур, типичных для источников, связанных с мантийными плюмами, или архейских никеленосных провинций (Naldrett, 2011; Barnes et al., 2016; Blanks et al., 2025).

Метасоматизированные мантийные перидотиты могут содержать никель в фазах, отличных от оливина, таких как вторичные сульфиды (Zelenski et al., 2024), или амфибол и флогопит (Foley and Ezad, 2024; Blanks et al., 2025). В некоторых метасоматизированных перидотитах, классифицируемых как «гибридные пироксениты» (Sobolev et al., 2007), оливин может отсутствовать полностью. Такие породы могут возникать при метасоматическом замещении богатых оливином пород на пироксениты под влиянием богатых  $\text{SiO}_2$  расплавов (Kelemen et al., 1992), возникающих, например, при плавлении эклогитов (Sobolev et al., 2005; 2007). При частичном плавлении таких «гибридных» пород никель мобилизуется в расплав, что приводит к образованию высоконикелевых магм, которые могут служить источником никеля для магматических сульфидных месторождений (Naldrett, 2013) и для богатых никелем зональных основных-ультраосновных комплексов, которые впоследствии формируют никеленосные коры выветривания (например, Elias, 2002).

По нашим данным, замещение оливина на комплекс вторичных силикатов (талк, ортопироксен) и Ni-содержащих сульфидов (Ni-пирит, Ni-пирротин, пентландит), может происходить под воздействием одного лишь водного флюида, богатого диоксидом серы ( $\text{SO}_2$ ), даже в отсутствие привноса  $\text{SiO}_2$ . Образующаяся в результате подобного взаимодействия минеральная совокупность является более легкоплавкой, чем оливин, и может образовывать силикатный расплав, обогащенный никелем, уже при небольших степенях частичного плавления метасоматизированного перидотита. Подобные преобразования могут происходить в нижних частях мантийного клина вблизи границы раздела со слэбом и под влиянием обогащенных серой слэб-флюидов. Теоретически, аналогичные процессы могут протекать и в нижнекоровых оливиновых кумулятах под влиянием магматических флюидов, богатых  $\text{SO}_2$ .

Вторым важным следствием из данного исследования является генерация сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), который является важным фактором формирования гидротермальных сульфидных руд, включая медно-порфиновые месторождения. Генерация восстановленного  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащего флюида происходит после взаимодействия окисленного H–O–S флюида с

оливином и «расщепления» восстановленного флюида с  $H_2S$  и окисленной сульфатной части, предположительно за счет осаждения малорастворимых кальциевых сульфатов.

## 2.9. Выводы

1. В диапазоне давлений 0,5–2,8 ГПа и температур 100–1200° С оливин реагирует с первоначально окисленным водным флюидом, содержащим диоксид серы ( $SO_2$ ) с образованием агрегата вторичных силикатов (тальк, ортопироксен, более магнезиальный оливин), Fe–Ni сульфидов, а также богатых  $SiO_2$  и  $H_2S$  восстановленных флюидов. При повышении давления равновесие смещается в пользу образования большего количества сульфидов.

2. Флюиды, содержащие серу, не только ускоряют преобразование оливина, но и способствуют мобилизации никеля из тугоплавких силикатов в легкоплавкие сульфидные фазы.

3. Одним из продуктов реакции является сульфат магния ( $MgSO_4$ ), который, будучи легко растворимым соединением, может мигрировать с водными флюидами из зоны реакции. В дальнейшем  $MgSO_4$  может реагировать с Ca-содержащими минералами (например, клинопироксен) с образованием устойчивого нерастворимого сульфата – ангидрита.

4. Данная работа основана на комплексном исследовании природных объектов, результатов высокобарных экспериментов и термодинамического моделирования.

## Глава 3. SiO<sub>2</sub>-индуцированный метасоматоз оливиновых пород в присутствии серы

### 3.1. Введение

Субдукция литосферных плит оказывает существенное влияние на фазовый и химический состав мантийных пород. При дегидратации и плавлении субдуцируемой литосферы выделяются флюиды и расплавы, проникающие в вышележащую мантию и изменяющие ее. Эти изменения проявляются, в том числе, в виде мантийного метасоматоза (Menzies and Hawkesworth, 1987; Maury et al., 1992; McInnes et al., 2001; Stern, 2002; O'Reilly and Griffin, 2013). Метасоматические процессы в мантии могут приводить к изменению химического состава ранее существовавших мантийных фаз (“cryptic” – скрытый метасоматоз), образованию вторичных фаз, таких как амфибол и/или флогопит (“modal” – модальный метасоматоз), или фаз, неотличимых от обычных фаз мантийного перидотита (“stealth” – незаметный метасоматоз); терминология взята из O'Reilly and Griffin (2013). Мантийный метасоматоз предшествует частичному плавлению пород в зоне субдукции (Schmidt and Poli, 1998; Tatsumi, 1989; Stern, 2002; Leeman, 2020) и обуславливает формирование источников типичных магм, которые в дальнейшем формируют континентальную кору (Sobolev and Chaussidon, 1996; Tatsumi and Kogiso, 2003; Stracke, 2012).

В пределах мантийного клина трансформация перидотитов, связанная с субдукционными процессами, интерпретируется как результат реактивного взаимодействия между перидотитами и метасоматическими агентами, поступающими из субдуцирующей плиты, в виде флюидов и/или расплавов (Maury et al., 1992; Widom et al., 2003; Ishimaru et al., 2007; O'Reilly and Griffin, 2013).

Оливин весьма чувствителен к воздействию метасоматических агентов. Даже под влиянием H–O–S флюида, не содержащего других растворенных элементов, оливин может трансформироваться в агрегат вторичных минералов, содержащих, в том числе, никеленосные сульфиды. Этот процесс был детально рассмотрен в предыдущей главе Диссертации. Однако прямые доказательства протекания этого процесса в мантии пока отсутствуют. Наоборот, взаимодействие мантийного оливина с силикатными расплавами, давно привлекает внимание исследователей и изучено достаточно хорошо.

Процесс замещения оливина ортопироксеном впервые был экспериментально продемонстрирован в ходе лабораторного моделирования взаимодействий между кремнеземсодержащими эклогитовыми расплавами, происходящими из субдуцированного океанического базальта, и перидотитами (Yaxley and Green, 1998). Данная концепция

получила дальнейшее развитие в контексте установления присутствия в источниках некоторых гавайских магм так называемой «гибридной пироксенитовой» литологии (Sobolev et al., 2005; Yaxley and Sobolev, 2007). Дополнительным аргументом в пользу модели метасоматического замещения оливина ортопироксеном под воздействием кремнеземсодержащих расплавов или флюидов служит широкое распространение метасоматизированных мантийных пород, обогащённых вторичным ортопироксеном, включая породы, сформировавшиеся в надсубдукционных обстановках (Kelemen et al., 1998; Bryant et al., 2007; Siegrist et al., 2019).

Гипотеза о существовании гибридных литологий в источниках мантийных магм была выдвинута на основании анализа геохимических индикаторов, таких как никель (Ni) и марганец (Mn), поведение которых различается в зависимости от минералогического состава: Ni является совместимым элементом в структуре оливина, а Mn — в пироксене. На этом основании несколько серий надсубдукционных магм, содержащих фенокристаллы примитивного оливина с высоким никелем и обеднённые по марганцу, были интерпретированы как производные от мантийного источника, обогащённого пироксеном. Предполагается, что такой источник формировался в результате взаимодействия пород мантийного клина (перидотитов) с флюидами или расплавами, обогащенными кремнеземом, и поступающими из субдуцирующей океанической плиты (Straub et al., 2015; Nishizawa et al., 2017; Gorbach et al., 2023).

Сама концепция гибридных литологий была сформулирована, чтобы объяснить особенности геохимии никеля в мантийных магмах. Однако поведение никеля при формировании таких литологий (при метасоматическом замещении оливина) долгое время оставалось за рамками этой гипотезы. Исследование метасоматизированных мантийных ксенолитов, вынесенных на поверхность лавами вулкана Шивелуч (Zelenski et al., 2024), показало, что при метасоматическом замещении Ni-содержащего оливина на ортопироксен под воздействием богатых кремнеземом расплавов, содержащих серу, никель после высвобождения из оливина формирует никеленосные сульфиды. Результаты исследования Zelenski et al., (2024) свидетельствуют о наличии в метасоматизированных мантийных перидотитах значительного количества глобул сульфидного расплава, богатых никелем, и ассоциированных с кислым стеклом и ангидритом (CaSO<sub>4</sub>). Предполагается, что образование сульфидов в этих ксенолитах обусловлено реакцией мантийного перидотита с силикатным расплавом с высоким содержанием кремнезема, и одновременно обогащенным серой.

Хотя наблюдаемые реакции замещения оливина ответственны за формирование «гибридных» пироксенитовых литологий в мантийном клине, высокие содержания Ni во вторичных сульфидах и поведение этих сульфидов при частичном плавлении и экстракции

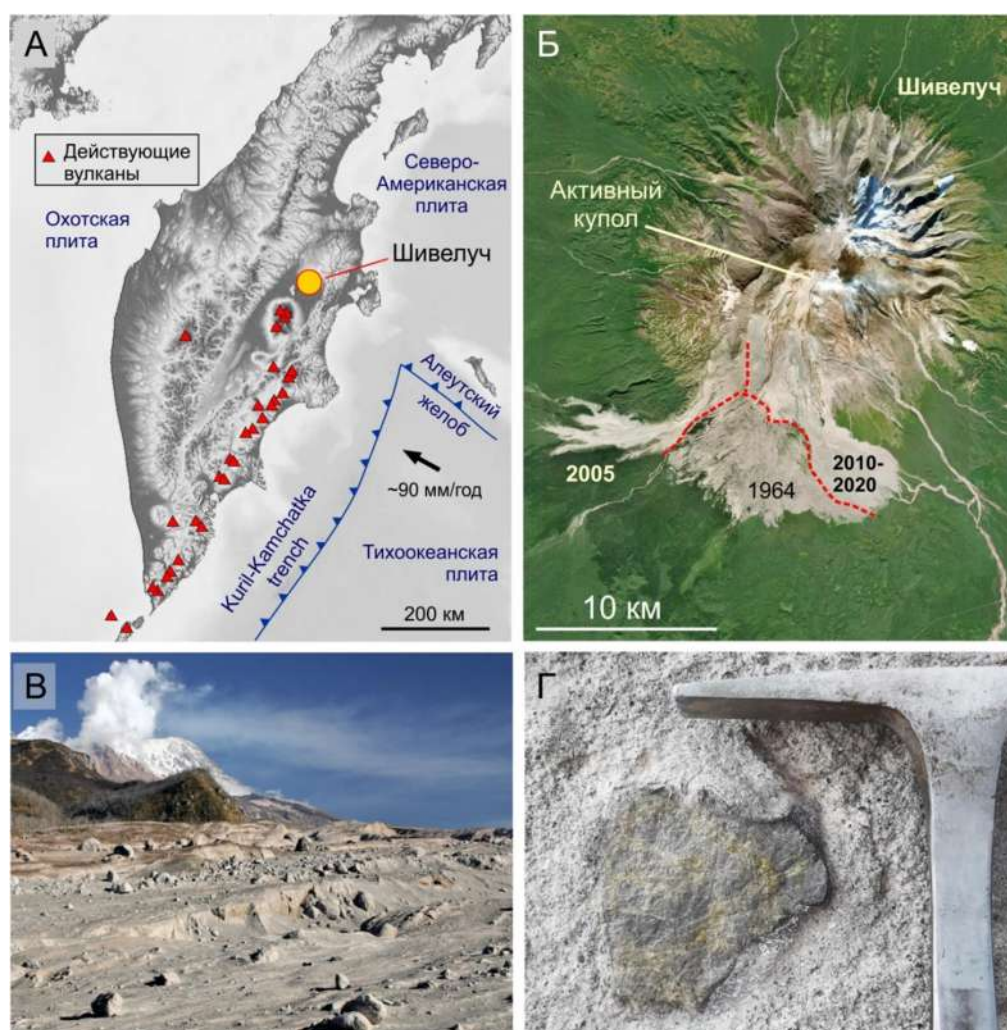
расплава могут повлиять на наше понимание роли «гибридного пироксенита» в формировании богатых никелем магм.

### 3.2. Геологический контекст и распространенность ксенолитов

Камчатка относится к числу немногих зон конвергенции тектонических плит, где ультраосновные ксенолиты мантийного происхождения распространены достаточно широко, чтобы можно было изучать нижележащую мантию (Arai et al., 2007; Bryant et al., 2007; Ionov, 2010). Крупные (до 20 см в поперечнике) и многочисленные ксенолиты перидотитового состава, предположительно мантийного происхождения, присутствуют в пирокластических потоках 2005 – 2019 гг. и отложениях обломочной лавины, возникшей в результате катастрофического извержения в 1964 году вулкана Шивелуч, самого северного действующего вулкана Камчатки (Рис. 3.1). Шивелуч расположен в Центральной Камчатке, в северной части Центрально-Камчатской впадины. После катастрофического извержения в ноябре 1964 года вулкан находится в состоянии постоянной эффузивно-эксплозивной активности с короткими периодами затишья (например, Гирина и др., 2011). Высокую активность вулкана объясняют различными факторами, включая апвеллинг астеносферного материала на Камчатско-Алеутском тройном сочленении Тихоокеанской, Охотской и Северо-Американской тектонических плит (Gaedicke et al., 2000; Рис. 3.1А), возможное влияние субдукции подводных Императорских гор (Koulakov et al., 2020 и др.), а также значительный объем флюидов, отделяющихся от холодной и сильно измененной Тихоокеанской литосферной плиты (слэба) при ее погружении под мантийный клин со скоростью  $\sim 9$  см/год (Dorendorf et al., 2000). Интенсивное отделение флюидов от плиты приводит к метасоматизму вышележащего мантийного клина (Dorendorf et al., 2000). Глубина залегания слэба под Шивелучем оценивается примерно в 100 км (Gorbatov et al., 1997).

Ксенолиты были отобраны во время полевых работ в 2021 и 2022 годах у подножия вулкана Шивелуч на пирокластических потоках 2005 и 2010 годов и из отложений обломочной лавины 1964 года (Рис. 3.1В, 3.2, 3.3; Табл. 3.1). Молодые пирокластические потоки (Рис. 3.2А), как и отложения обломочной лавины (Рис. 3.2Б), представляют собой рыхлый несортированный материал от мелкой пыли до крупных валунов диаметром несколько метров. И пирокластическая, и обломки сложены роговообманково-плагиоклазовым андезитом с 61,2–63,1 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 3,45–3,67 мас. %  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg\#} = 55,5\text{--}68,9$  (Gorbach and Portnyagin, 2011). Андезитовые валуны содержат многочисленные ксенолиты, в основном зеленых амфиболовых сланцев, амфиболитов и амфиболовых габбро (Колосков, Хотин, 1978). Ксенолиты ультраосновного состава (Рис. 3.4) составляют не более 4-5% от общего количества ксенолитов. Ультраосновные ксенолиты также встречаются в слоях базальтовой

пирокластики, предположительно возрастом 7600 лет (Gorbach et al., 2013), обнажившейся в результате эрозии в глубоком овраге по периферии пирокластического потока 2005 года (Рис. 3.2В).



**Рисунок 3.1.** Вулкан Шивелуч и объекты исследования. (А) Расположение влк. Шивелуч и других действующих вулканов на Камчатке. (Б) Спутниковый снимок Шивелуча, показывающий недавние пирокластические потоки, по состоянию на июль 2022 года. Цифрами обозначены отложения обломочной лавины 1964 года и пирокластических потоков 2005 и 2010–2020 годов. (В) Пирокластический поток извержения 2005 года протяженностью 18 км состоит из несортированного материала от пылевидных фракций пепла до крупных валунов. На заднем плане – влк. Шивелуч. (Г) Ультраосновной ксенолит в андезитовом валуне.

**Таблица 3.1.** Координаты областей отбора ксенолитов.

	1		2		3		4		5		6	
	от	до	от	до	от	до	от	до	от	до	от	до
N	56.565	56.567	56.566	56.558	56.578	56.553	56.559	56.556	56.547	56.536	56.529	56.858
E	161.122	161.136	161.124	161.140	161.225	161.161	161.226	161.219	161.366	161.387	161.627	161.468



**Рисунок 3.2.** Ландшафтные формы, на которых отбирали ксенолиты. Окрестности вулкана Шивелуч. (А) Пирокластический поток 2005 г., вид на юго-запад. (Б) Отложения обломочной лавины 1964 г., вид на юго-запад. (В) Прослой базальтовой пирокластики (черные) возраста 7600 лет, вскрытые эрозией в овраге.

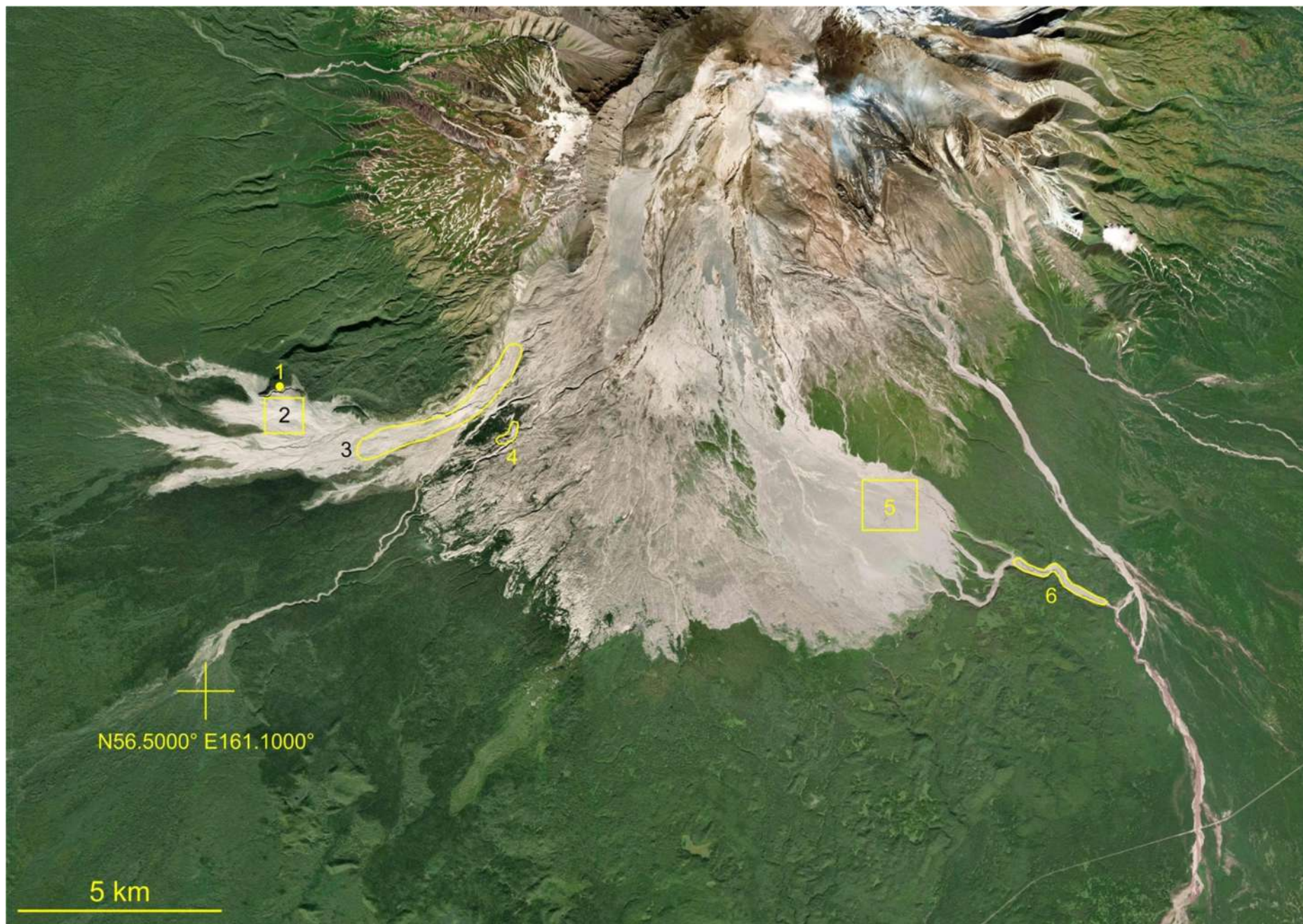


Рисунок 3.3. Области отбора образцов показаны согласно Табл. 3.1. Космический снимок, состояние местности на 07. 2022 г.



**Рисунок 3.4.** Ультраосновные ксенолиты в андезитовых лавах Шивелуча. Размер ксенолитов достигает 20 см, цвет редко зеленый, чаще желтовато-серый или коричневый. Многие ксенолиты окружены реакционной каймой, состоящей из амфибола и клинопироксена.

### 3.3. Методы

Ксенолиты изучались стандартным набором методов, обычно используемых для петрологических и геохимических исследований, с акцентом на локальный микроанализ с помощью LA-ICP-MS и рамановской спектроскопии. Тонкие прозрачные полированные срезы ксенолитов изучались и фотографировались под оптическим и электронным микроскопами. Фазово-контрастные фотографии минеральных ассоциаций и локальный микроанализ (EDS) проводили на электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 0,3–10 нА (Vega Tescan II, ИЭМ РАН, Черноголовка). Концентрации породообразующих элементов и ряда микроэлементов определяли методом РФА путем сплавления порошка пробы с боратами лития (Институт геологии рудных месторождений РАН, Москва). Некоторые образцы были дополнительно проанализированы методом ИСП-МС (Геологический институт РАН, Москва). Высокоточный анализ состава оливинов проводился на электронном микрозонде JEOL JXA-8230 (МГУ) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 300 нА. Для аналогичного анализа пироксенов и Cr-шпинели на том же оборудовании использовался ток 100 нА. Электронно-зондовое

картирование проводилось на приборе JEOL JXA-8230 в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Размер пикселя составлял  $1 \text{ мкм}^2$ , ток пучка 60 нА, время экспозиции 100 мкс на пиксель.

Сульфидная (восстановленная) и сульфатная (окисленная) сера выделялась отдельно из образцов породы, измельченных до 20 мкм, в виде CdS и BaSO<sub>4</sub>, соответственно, по модифицированной трехступенчатой методике, описанной Canfield et al. (1986), Tuttle et al. (1986) и Liebmann et al. (2018). Для определения изотопного состава серы в сульфатах и сульфидах использовался комплекс оборудования компании Thermoelectron Corporation, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage, элементный анализатор Flash EA и прибор Conflow-3 (Геологический институт РАН, Москва). Разложение образцов и подготовка SO<sub>2</sub> проводились в соответствии с методикой, предложенной в Bailey and Smith (1972). Взвешенные порции образцов (~0,5 мг BaSO<sub>4</sub> или ~0,25 мг CdS) смешивали с оксидом ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в соотношении 1:1 и помещали в оловянные капсулы, которые опускали в кварцевые реакторы, нагретые до 1050 °С. Верхняя часть реактора была заполнена оксидом вольфрама, который работает как окислитель, а нижняя часть - медным порошком, который работает как восстановитель (SO<sub>3</sub>→SO<sub>2</sub>). Выделяющийся газ поступал в масс-спектрометр через хроматографическую колонку и Conflow-3 в токе гелия. Сопоставление с V-CDT проводилось с использованием стандартных образцов NBS-127 и IAEA-S-1. Точность и прецизионность значений  $\delta^{34}\text{S}$  в стандартных образцах оценивалась на уровне 0,3‰. Несколько дополнительных образцов (включая реплики) были проанализированы на стабильные изотопы серы с использованием аналогичной процедуры на масс-спектрометре с изотопным соотношением при сжигании (varioPYROcube, соединенный с масс-спектрометром Isoprime100) в Центральной научной лаборатории Университета Тасмании (Австралия). Разница между реплицированными образцами, проанализированными в Москве и на Тасмании, не превышала 0,5 ‰.

Сульфатные фазы дополнительно идентифицировали методом микрорамановской спектроскопии. Мы использовали спектрометр JY Horiba XPloRA (МГУ) и спектрометр HoribaJobin Yvon LabRAM HR800 (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Оба спектрометра оснащены Nd:YAG-лазером с длиной волны 532 нм и оптическим микроскопом Olympus BX41. Съемка проводилась со следующими параметрами: 100-кратное и 50-кратное увеличение, размер щели детектора 100 мкм и диаметр конфокальной апертуры 300 мкм, спектральное разрешение ~1 см<sup>-1</sup> и пространственное разрешение ~2 мкм. Спектры комбинационного рассеяния были получены в диапазоне 150-4000 см<sup>-1</sup> с использованием спектральной решетки 1800Т и общим временем накопления спектра 120 с.

Для локального микроанализа силикатных минералов и стекол использовали квадрупольный ICP-масс-спектрометр Agilent 7900 в сочетании с абляционной системой

Analyte Excite, оснащенной эксимерным лазером с длиной волны 193 нм (Институт земной коры СО РАН, Иркутск). Анализ проводили при следующих параметрах: диаметр лазерного пучка 110 мкм, частота импульсов 10 Гц, плотность энергии излучения 3,5 Дж/см<sup>2</sup>. Абляция проводилась в потоке He со скоростью 0,7 л/мин, затем аэрозоль смешивался с потоком транспортного газа (Ar) со скоростью 16 л/мин. Время пребывания на массе составляло 10 мс для основных элементов и 50 мс для микроэлементов, в результате чего общее время развертки составляло ~2 с. Общее время регистрации для каждого анализа составляло 60 с, включая 20 с фонового измерения и 60 с сбора полезного сигнала. В качестве внешних стандартов использовались стекла NIST 610, NIST 612 и BCR-2G.

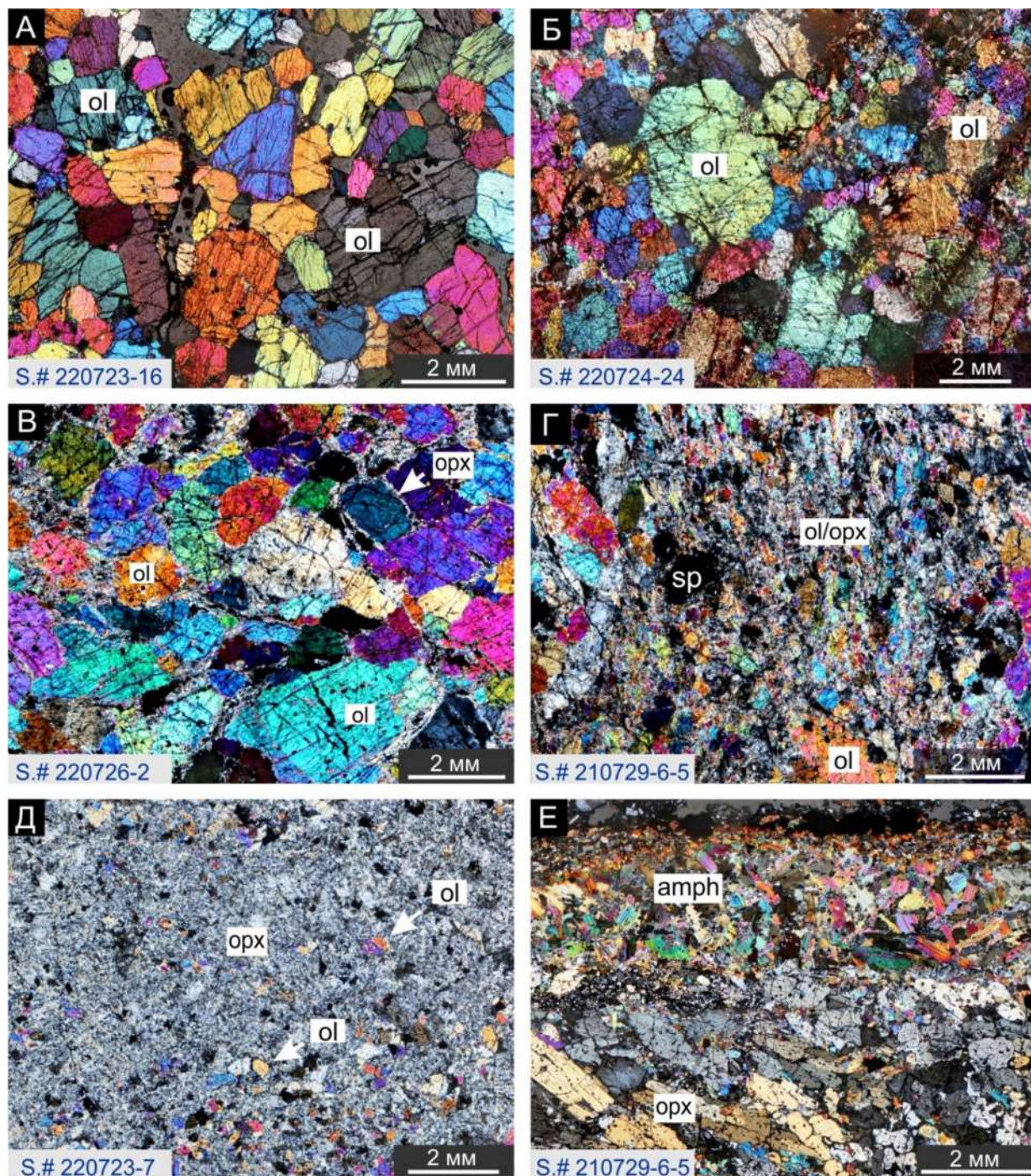
### **3.4. Результаты**

#### **3.4.1. Ксенолиты Шивелуча**

Обзор ключевых характеристик перидотитовых ксенолитов, отобранных в отложениях вулкана Шивелуч, представлен в Табл. 3.2. Концентрации главных элементов в ксенолитах и во вмещающих породах даны в Табл. 3.3; концентрации некоторых микроэлементов приведены в Табл. 3.4. Высокоточные анализы оливина и пироксенов приведены в Табл. 3.6, анализы Cr-шпинели в Табл. 3.7. Таблица 3.5 показывает составы оливина MongOL sh11-2, использованного время сессии на электронном микрозонде в качестве стандарта (Batanova et al., 2019). Изученные ксенолиты включают различные литологии, в том числе серия дунит–гарцбургит–ортопироксенит, лерцолит, верлит и клинопироксенит, что в целом соответствует описаниям Bryant et al. (2007). Настоящая работа основана на исследовании гарцбургитов.

Дунит-гарцбургит-ортопироксенитовая серия (Рис. 3.5) представляет более 90 % всех ксенолитов перидотитов, отобранных из андезитовых пирокластических потоков 2005 и 2010 годов, базальтовых пирокластических пластов возраста 7600 лет и обломочной лавины 1964 года. Породы этой серии демонстрируют постепенный переход от грубозернистого дунита к тонкозернистому или радиально-лучистому ортопироксениту. В гарцбургитах вулкана Шивелуч отсутствуют крупные кристаллы ортопироксена, характерные для гарцбургитов деплетированной мантии, которые образуются в результате высоких степеней частичного плавления перидотита (напр., гарцбургиты вулкана Авачинский, Ionov, 2010). Предполагается, что породы дунит-гарцбургит-ортопироксенитовой серии ксенолитов Шивелуча образовались в результате метасоматического замещения исходного дунитового протолита (Bryant et al., 2007) под влиянием отделяющихся от слэба расплавов или флюидов, богатых кремнеземом. Прочие

перidotитовые ксенолиты Шивелуча (клинопироксениты, лерцолиты, верлиты) составляют в сумме до 10%.



**Рисунок 3.5.** Текстуры перidotитовых ксенолитов вулкана Шивелуч. Серия дунит–гарцбургит–ортопироксенит. (А) Дунит, мозаичная/грубозернистая текстура. (Б) Дунит, порфирукластическая текстура. (В) Гарцбургит, грубозернистая или мозаичная текстура с тонкими прожилками ортопироксена по границам зерен оливина. (Г) Гарцбургит, порфирукластическая текстура, преобладание оливина. (Д) Тонкозернистый ортопироксенит с мелкими реликтами оливина. (Е) Ортопироксенит с реакционной амфиболовой каймой.

**Таблица 3.2.** Обзор характеристик ультраосновных ксенолитов вулкана Шивелуч.

Тип породы	Дунит	Пироксенит	Гарцбургит, тип I	Гарцбургит, тип II	Вмещающий андезит
Встречаемость среди у/о ксенолитов	~ 5%	Редко	~65 – 70%	~ 25%	Вмещающая порода
Текстура	Крупнозернистая протогранулярная	Крупнозернистая протогранулярная	Крупнозернистая протогранулярная, гранобластовая Прожилки ортопироксена в оливиновой матрице	Волокнистый и радиальный ортопироксен	Порфировая
Главные фазы	Оливин, шпинель	Клинопироксен, ортопироксен, оливин, шпинель	Оливин, ортопироксен, шпинель	Оливин, ортопироксен, шпинель	Амфибол, ортопироксен, плагиоклаз, стекло
Акцессорные минералы	клинопироксен		Амфибол, слюда, стекло	Амфибол, слюда, стекло, клинопироксен	Ti-магнетит, апатит, ильменит
Стекло	отсутствует	отсутствует	74.0 % SiO <sub>2</sub> , 4.0% K <sub>2</sub> O	76% SiO <sub>2</sub> , 3.0% K <sub>2</sub> O	70.0% SiO <sub>2</sub> , 1.6% K <sub>2</sub> O
Mg# оливина	89,1 – 92,3	90,1*	91,2 – 94,2	86.1 – 91.6	Нет данных
Mg# ортопироксена	отсутствует	91,9*	орх 86,5 – 91,5	(1) 90,0 – 91,5 (2) 92,0 – 95,4	69,3 – 76,0
wt. % TiO <sub>2</sub> in spinel	0,20 – 1,29	0,32*	0,37 – 0,63	0,004 – 0,080 (ядра) 0,28 – 0,73 (периферия)	2,7 – 8,5 (Ti-mgt)****
wt. % CaO in olivine	0,0079 – 0,19	0.04*	0.089 – 0.027	0.0059 – 0.019	Нет данных
Fe(II)/Fe(III) in spinel	0,9 – 1,7	Нет данных	1,3 – 1,8	3,3 – 3,9 (ядра) 0,6 – 1,6 (периферия)	Нет данных
fO <sub>2</sub> (Δ QFM)**	+2,4...+3,5	+1,8...+2,7*	+1,7...+2,6	+0,69...+1,44***	+ 2,1...+2,7****
Присутствие сульфида	Редкие глобулы и интерстициальные включения	Отсутствует	Редкие глобулы и интерстициальные включения	Обильные глобулы и интерстициальные включения	Нет данных
Присутствие сульфата	отсутствует	отсутствует	Редкие включения	Обильные включения и интерстициальный ангидрит	Редкие включения****
SiO <sub>2</sub> , мас. %	41,9 – 45,8	52,4	50,0 – 53,6	43,4 – 57,2	61,2 – 63,1
MgO, мас. %	43,3 – 46,1	23,5	30,3 – 37,0	19,0 – 46,0	3,45 – 3,67
Ni, ppm	1700 – 2700	1050	1200 – 1440	1100 – 2100	16 – 38
Cu, ppm	22 – 47	12	30 – 55	65 – 458	24 – 42
S, ppm	240 – 440	< 100	70 – 390	560...~10000	24

\*Данные по Bryant et al. (2007). \*\*Фугитивность кислорода была рассчитана по Ballhaus et al. (1991) и представлена как Δ log fO<sub>2</sub> с минеральным буфером QFM. \*\*\*Используя данные для ядер шпинели и оливин без вторичных включений. \*\*\*\*Humphreys et al. (2006).

**Таблица 3.3.** Концентрации главных элементов и серы в ксенолитах и вмещающих породах, вес. %.

	Образец	Порода	Место отбора	LOI	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
	210729-1	Гарцбургит I	2	1.43	1.19	19.98	5.66	53.89	0.379	4.703	0.12	0.41	12.92	0.026	0.3131
*	210729-1A	Гарцбургит изм.	2	1.36	0.69	23.75	2.24	55.51	0.41	4.24	0.05	0.42	10.77	0.01	0.087
	210729-3C	Гарцбургит I	1	0.17	0.96	30.28	4.51	53.21	0.29	2.09	0.13	0.11	7.46	0.06	0.0070
*	210729-3T	Дунит изм.	1	-0.21	0.30	43.32	1.50	41.89	0.09	1.05	0.08	0.19	11.34	0.02	0.0240
	210729-3-1	Гарцбургит I	1	0.79	0.21	23.67	0.62	57.95	0.11	13.24	0.02	0.14	3.01	0.00	< 0.006
	<b>210729-4K</b>	<b>Гарцбургит II</b>	1	-0.17	0.15	37.98	0.88	50.15	0.05	1.08	0.02	0.15	8.84	0.01	0.170
	210729-6-5A	Гарцбургит I	3	0.58	1.03	23.48	5.01	52.4	0.176	8.90	0.09	0.31	8.40	0.027	< 0.006
	210729-7-1	Дунит	3	-0.02	0.06	45.44	0.62	45.78	0.07	0.15	0.01	0.19	7.08	0.01	0.0310
	210729-8-2	Дунит	3	0.08	0.05	45.75	0.35	41.84	0.05	1.01	0.01	0.16	9.97	< 0.01	0.006
	210729-8A	Гарцбургит I	3	0.34	0.43	39.98	2.96	48.58	0.072	0.50	0.043	0.22	7.25	0.023	0.0226
	210729-8A (1)	Гарцбургит I	3	0.38	0.56	36.99	2.34	49.99	0.27	0.80	0.07	0.22	7.72	0.02	0.039
	210729-8A (2)	Гарцбургит I	3	0.07	0.50	35.68	2.54	52.85	0.30	0.61	0.03	0.21	6.73	0.01	0.0140
	210729-8AC	Гарцбургит I	3	0.26	0.82	31.86	4.35	53.60	0.78	0.97	0.07	0.20	6.60	0.01	0.0060
	210729-8AT	Дунит	3	-0.05	0.04	46.08	0.61	44.51	0.07	0.18	0.02	0.19	7.49	0.02	0.0370
	220723-1	Гарцбургит I	3	0.45	1.67	25.32	6.47	56.12	1.03	1.54	0.10	0.212	6.65	< 0.01	< 0.006
	220723-12	Гарцбургит I	3	0.20	0.62	21.75	2.19	51.48	0.16	13.2	0.14	0.164	9.65	0.01	0.099
	220723-16	Дунит	3	0.16	< 0.01	48.37	0.25	39.34	0.01	0.35	0.01	0.175	9.70	< 0.01	< 0.006
	<b>220723-17</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	0.40	0.08	36.60	0.60	51.30	0.04	0.84	0.01	0.148	8.61	< 0.01	<b>0.628</b>
	<b>220723-18</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	0.53	0.06	37.45	0.56	49.77	0.05	0.94	0.02	0.149	8.69	< 0.01	<b>1.052</b>
	220723-2	Гарцбургит I	3	-0.72	1.10	19.82	3.70	56.00	0.77	4.18	0.10	0.474	13.25	0.01	< 0.006
	<b>220723-5A</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	0.51	0.09	36.15	0.55	51.56	0.05	0.75	0.02	0.154	8.87	0.01	<b>0.647</b>
	<b>220723-5A (2)</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	0.89	0.15	36.47	0.64	50.89	0.05	0.91	0.03	0.153	8.50	0.01	<b>0.711</b>
*	220723-6	Гарцбургит изм.	3	0.36	2.08	15.94	8.70	51.95	0.38	8.13	0.39	0.220	11.12	0.28	< 0.006
	220723-7	Гарцбургит I	3	0.52	1.29	24.81	4.72	57.15	0.71	1.75	0.11	0.274	7.98	0.02	0.019
	<b>220723-7 (1)</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	-0.20	0.17	36.59	1.54	46.50	0.38	2.93	0.05	0.216	11.16	0.01	0.056
	220723-9	Гарцбургит I	3	0.23	0.24	29.02	1.42	43.96	0.11	7.42	0.19	0.216	16.64	0.01	0.200
	220724-2A	Дунит	4	-0.05	< 0.01	45.14	0.21	41.48	0.02	1.48	0.01	0.187	10.76	< 0.01	< 0.006
	220726-1	Гарцбургит I	6	-0.41	0.74	20.48	2.18	51.70	0.28	8.88	0.13	0.518	14.77	0.03	< 0.006
	220726-2	Дунит	6	0.19	0.06	44.95	0.34	43.38	0.03	0.69	< 0.01	0.151	9.26	0.01	0.109
	220726-2 (1)	Дунит	6	-0.28	0.06	45.87	0.37	42.94	0.03	0.68	0.00	0.147	9.22	< 0.01	0.087
*	220726-9	Гарцбургит изм.	6	0.40	1.84	19.36	8.08	46.41	0.52	11.2	0.65	0.200	10.80	0.07	0.008
	220723-30	Дунит	5	0.11	0.12	44.84	1.02	43.35	0.05	0.70	0.05	0.14	8.86	0.01	0.044
**	Шивелуч анд.	Андезит	3	1.58	4.2	2.682	16.13	63.13	1.345	5.42	0.53	0.10	4.77	0.125	< 0.006
***	Шивелуч баз.	Базальт	1	0.04	2.73	9.77	13.98	49.96	1.29	9.60	0.81	0.17	10.35	0.36	0.0060
***	Шивелуч баз. 2	Базальт	1	< 0.01	3.242	7.695	14.2	51.4	0.838	< 0.01	0.80	< 0.01	8.85	0.131	< 0.006
****	KM_du	Дунит	Камчат. мыс	0.92	0.01	43.95	0.56	43.91	0.01	0.85	0.001	0.137	8.99	0.01	0.022

Примечания к таблице. \*Ксенолиты с существенными изменениями со стороны вмещающих пород. \*\*Андезит с ксенолитами. \*\*\*Базальт с ксенолитами. \*\*\*\*Дуниты Камчатского мыса (офиолиты), для сравнения.

**Таблица 3.4.** Концентрации микроэлементов в ксенолитах и вмещающих породах, ppm %.

Образец	Порода	Место отбора	Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba
210729-1	Гарцбургит I	2	2421	80	70	531	18	210	8	100	26	121
210729-1A	Гарцбургит изм.	2	2172	52	82	519	36	168	12	86	102	123
210729-3C	Гарцбургит I	1	2000	73	90	1300	46	97	14	116	39	57
210729-3T	Дунит изм.	1	600	27	165	900	47	86	10	48	15	49
210729-3-1	Гарцбургит I	1	100	32	32	300	17	39	10	42	8	16
<b>210729-4K</b>	<b>Гарцбургит II</b>	1	2847	52	109	1794	65	75	<6	36	18	56
210729-6-5A	Гарцбургит I	3	3031	123	88	1047	12	222	5	82	16	87
210729-7-1	Дунит	3	1900	21	123	1700	22	73	11	15	10	35
210729-8-2	Дунит	3	2563	30	123	2593	24	80	<6	20	18	33
210729-8A	Гарцбургит I	3	3187	33	108	1604	26	115	4	39	12	64
210729-8A (1)	Гарцбургит I	3	2501	41	107	1438	55	115	11	59	33	147
210729-8A (2)	Гарцбургит I	3	700	34	99	1300	35	116	16	63	22	157
210729-8AC	Гарцбургит I	3	600	46	81	1200	30	129	28	112	44	300
210729-8AT	Дунит	3	2900	21	128	1800	27	79	11	19	9	67
220723-1	Гарцбургит I	3	1072	67	68	989	21	160	20	75	47	551
220723-12	Гарцбургит I	3	1272	82	66	533	21	65	<6	48	24	65
220723-16	Дунит	3	8990	19	134	2010	12	69	<6	22	18	32
<b>220723-17</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	3508	32	112	1373	111	85	<6	40	21	38
<b>220723-18</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	3181	27	108	1244	458	78	<6	54	20	37
220723-2	Гарцбургит I	3	7331	90	86	981	21	264	23	55	43	157
<b>220723-5A</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	2929	39	123	1179	234	86	6	46	20	48
<b>220723-5A (2)</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	2721	31	112	1099	140	76	<6	50	20	45
220723-6	Гарцбургит изм.	3	1370	172	69	518	39	94	10	209	51	257
220723-7	Гарцбургит I	3	1852	37	77	927	19	180	19	121	116	279
<b>220723-7 (1)</b>	<b>Гарцбургит II</b>	3	1852	37	131	2102	204	99	15	28	28	89
220723-9	Гарцбургит I	3	1449	82	129	557	24	86	<6	58	19	44
220724-2A	Дунит	4	2710	35	138	2383	23	89	<6	22	17	27
220726-1	Гарцбургит I	6	3045	121	51	1267	27	177	<6	51	34	101
220726-2	Дунит	6	3564	37	121	2397	84	70	6	19	18	53
220726-2 (1)	Дунит	6	3599	34	126	2561	87	70	<6	22	19	47
220726-9	Гарцбургит изм.	6	1576	178	59	465	141	81	<6	110	45	111
220723-30	Дунит	5	1900	31	129	2400	38	76	10	26	12	57
Шивелуч анд.	Андезит	3	111	127	17	30	27	68	27	629	102	422
Шивелуч баз.	Базальт	1	500	242	49	200	193	95	35	284	125	297
Шивелуч баз. 2	Базальт	1	630	< 300	< 50	214	61	< 100	< 50	< 300	< 150	< 300
KM_du	Дунит	Камчат. Мыс	2256	36	118	2647	12	58	6	18	16	40

**Таблица 3.5.** Составы стандартного оливина (MongOL sh11-2)\*, измеренные на электронном микронзонде.

Образец	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Total	Mg#	
Sh11-2	0.0151	0. 1451	0. 3587	0. 0465	0. 0648	0. 0964	4 0.70	4 8.74	1 0.17	10 0.337	8 9.5	
	0.0203	0.1433	0.3607	0.0460	0.0654	0.0962	40.78	48.77	10.11	100.392	89.6	
	0.0194	0.1454	0.3585	0.0473	0.0735	0.0962	40.73	48.82	10.22	100.510	89.5	
	0.0193	0.1450	0.3568	0.0450	0.0606	0.0955	40.69	48.79	10.15	100.352	89.6	
	0.0175	0.1450	0.3601	0.0472	0.0698	0.0967	40.76	48.88	10.16	100.536	89.6	
	0.0181	0.1433	0.3601	0.0463	0.0682	0.0966	40.78	48.72	10.20	100.433	89.5	
	0.0199	0.1445	0.3610	0.0422	0.0723	0.0955	40.81	48.75	10.15	100.445	89.5	
	0.0162	0.1445	0.3595	0.0430	0.0676	0.0959	40.76	48.83	10.17	100.487	89.5	
	0.0190	0.1447	0.3567	0.0541	0.0587	0.0978	40.65	48.79	10.19	100.361	89.5	
	0.0187	0.1444	0.3598	0.0470	0.0698	0.0974	40.67	48.69	10.11	100.207	89.6	
	0.0183	0.1462	0.3598	0.0467	0.0733	0.0958	40.79	48.83	10.20	100.560	89.5	
	0.0177	0.1429	0.3577	0.0450	0.0575	0.0955	40.76	48.84	10.19	100.506	89.5	
	0.0181	0.1452	0.3595	0.0460	0.0725	0.0972	40.71	48.75	10.15	100.349	89.5	
	0.0183	0.1429	0.3599	0.0463	0.0661	0.0952	40.72	48.84	10.16	100.449	89.6	
	0.0185	0.1453	0.3580	0.0465	0.0627	0.0964	40.79	48.79	10.21	100.517	89.5	
	Среднее	0.0183	0.1445	0.3591	0.0463	0.0669	0.0963	40.74	48.79	10.17	100.43	89.53
	2SD	± 0.0027	± 0.002	± 0.0027	± 0.0052	± 0.0105	± 0.0015	± 0.1	± 0.1	± 0.07		
2SD, ppm	18	15	21	28	63	11						

\*Batanova et al., 2019.

**Таблица 3.6.** Избранные\* составы оливина из ксенолитов, определенные высокоточным анализом на электронном микронзонде.

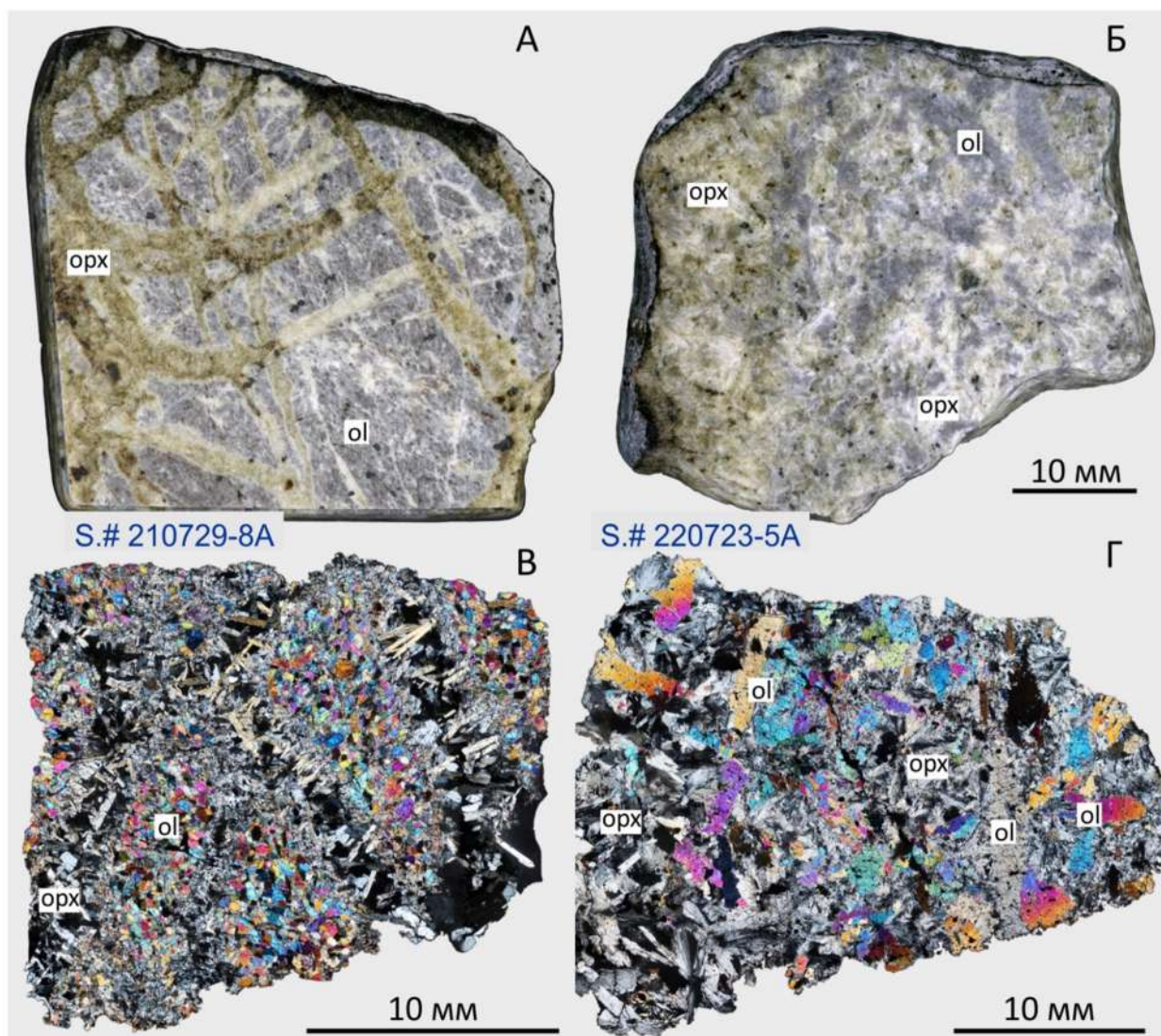
№	Образец	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Total	Mg#
1	KM_du_01	0.0058	0.1281	0.3890	0.0048	0.0133	0.0477	41.27	50.41	8.77	101.039	91.1
2	KM_du_02	0.0053	0.1258	0.3832	0.0056	0.0115	0.0455	41.24	50.17	8.78	100.767	91.1
3	KM_du_03	0.0078	0.1328	0.3810	0.0070	0.0020	0.0574	41.32	50.24	8.75	100.896	91.1
4	210729-4K_01	0.0092	0.1923	0.0979	0.0017	0.0498	0.0086	41.58	50.78	8.36	101.080	91.5
5	210729-4K_02	0.0050	0.1597	0.1469	0.0030	0.0302	0.0084	41.66	50.52	8.66	101.193	91.2
6	210729-4K_04	0.0074	0.1725	0.1013	0.0018	0.1765	0.0100	41.48	50.54	8.52	101.010	91.4
7	220723-5A_01	0.0312	0.2330	0.0991	0.0190	0.0190	0.0111	40.72	48.62	10.16	99.912	89.5
8	220723-5A_02	0.0082	0.2516	0.0848	0.0024	0.0147	0.0186	40.76	49.05	9.75	99.940	90.0
9	220723-5A_03	0.0069	0.1385	0.1369	0.0008	0.0104	0.0126	39.63	48.39	9.33	97.656	90.2
10	220723-5A_06	0.0069	0.1277	0.1610	0.0033	0.0062	0.0171	40.06	48.54	8.87	97.792	90.7
11	220723-16_02	0.0050	0.1566	0.2409	0.0010	0.0079	0.0257	41.02	50.61	7.71	99.777	92.1
12	220723-16_04	0.0026	0.1490	0.2352	0.0005	0.0215	0.0278	41.19	50.88	7.53	100.037	92.3
13	210729-8A_01	0.0035	0.1740	0.2029	0.0027	0.0507	0.0173	40.79	52.14	5.71	99.091	94.2
14	210729-8A_02	0.0056	0.1890	0.2120	0.0035	0.0432	0.0089	42.11	52.11	7.34	102.022	92.7
15	210729-8A_03	0.0041	0.1890	0.2653	0.0019	0.0328	0.0103	42.00	52.19	8.45	102.026	91.6
16	210729-8-2_01	0.0013	0.1766	0.3292	0.0025	0.0213	0.0275	40.63	48.56	9.75	99.498	89.9
17	210729-8-2_02	0.0105	0.1802	0.3365	0.0021	0.0230	0.0252	40.62	48.57	9.76	99.528	89.9
18	210729-8-2_03	0.0048	0.1459	0.3406	0.0017	0.0317	0.0274	40.88	49.54	8.81	99.782	90.9
19	220726-2_01	0.0020	0.1439	0.2752	0.0013	0.0303	0.0073	41.15	50.15	8.26	100.018	91.5
20	220726-2_02	0.0114	0.1442	0.2977	0.0014	0.0218	0.0094	41.21	50.21	8.48	100.386	91.3
21	220726-2_03	0.0029	0.1449	0.2492	0.0019	0.0217	0.0096	41.28	50.50	8.39	100.600	91.5
22	210729-3T_01	0.0045	0.2034	0.1755	0.0010	0.0306	0.0870	40.65	48.43	10.20	99.782	89.4
23	210729-3T_02	0.0078	0.1922	0.1469	0.0027	0.0288	0.0541	40.53	48.58	10.24	99.783	89.4
24	210729-3T_03	0.0047	0.2022	0.1765	0.0039	0.0462	0.1972	39.83	47.07	10.27	97.801	89.1

\*Общее количество анализов оливина и пироксенов 217; см. Zelenski et al. (2024), Supplementary Materials.

**Таблица 3.7.** Избранные\* составы хромшпинели из ксенолитов, определенные на электронном микронзонде.

№	Образец	Cr2O3	MnO	NiO	Al2O3	TiO2	V2O3	SiO2	MgO	FeO	ZnO	Total	Cr#
1	210729-4K_sp21	51.25	0.286	0.035	10.720	0.036	0.238	< 0.02	7.00	27.94	0.402	97.91	76.2
2	210729-4K_sp22	52.86	0.123	0.086	10.940	0.037	0.247	< 0.02	10.63	22.99	0.225	98.14	76.4
3	210729-4K_sp25	51.28	0.304	0.036	10.400	0.035	0.251	< 0.02	6.93	28.15	0.401	97.79	76.8
4	220723-5A_sp01	48.82	0.22	0.12	7.01	0.33	0.07	< 0.02	7.95	32.08	0.25	96.85	82.4
5	220723-5A_sp02	4	0.	0.	4.	0.	0.	<	7.	4	0.	9	8
		0.70	22	20	43	49	16	0.02	03	1.37	18	4.78	6.0
6	220723-5A_sp05	43.10	0.13	0.15	15.55	0.33	0.28	< 0.02	10.00	27.06	0.21	96.81	65.0
7	220723-16_sp01	45.88	0.42	0.09	6.32	0.29	0.05	< 0.02	5.88	36.83	0.19	95.95	83.0
8	220723-16_sp02	45.59	0.41	0.08	6.31	0.26	0.03	< 0.02	5.92	36.96	0.19	95.75	82.9
9	220723-16_sp03	43.10	0.51	0.17	2.05	0.33	0.04	< 0.02	5.35	43.36	0.14	95.05	93.4
10	210729-8A_sp01	44.71	0.27	0.13	15.79	0.59	0.13	< 0.02	12.40	23.59	0.16	97.77	65.5
11	210729-8A_sp02	38.32	0.25	0.17	18.67	0.66	0.27	< 0.02	13.00	25.14	0.14	96.62	57.9
12	210729-8A_sp03	47.72	0.25	0.13	12.88	0.51	0.19	< 0.02	11.85	23.69	0.16	97.38	71.3
13	210729-8-2_01	40.67	0.31	0.25	9.39	0.42	0.25	< 0.02	8.07	36.02	0.21	95.59	74.4
14	210729-8-2_02	36.54	0.32	0.30	8.91	0.60	0.37	< 0.02	7.90	40.07	0.19	95.20	73.3
15	210729-8-2_03	40.17	0.21	0.22	12.58	0.15	0.19	0.48	12.40	29.97	0.22	96.59	68.2
16	220726-2_01	33.18	0.14	0.25	22.92	0.08	0.50	0.02	13.39	25.99	0.15	96.62	49.3
17	220726-2_02	39.47	0.15	0.30	13.98	0.08	0.43	0.89	14.16	26.79	0.13	96.38	65.5
18	220726-2_03	32.77	0.12	0.19	19.01	0.06	0.35	2.1	18.34	23.38	0.14	96.46	53.6
19	210729-3T_sp01	37.69	0.17	0.15	7.91	1.10	0.35	0.33	7.17	38.99	0.06	93.92	76.2
20	210729-3T_sp02	32.23	0.17	0.12	11.53	1.29	0.34	2.95	7.22	35.97	0.06	91.88	65.2
21	210729-3T_sp03	36.86	0.18	0.14	9.36	1.05	0.30	1.33	7.13	36.41	0.06	92.82	72.5
22	KM_du_sp01	40.75	0.11	0.08	27.85	0.02	0.22	< 0.02	13.24	17.15	0.19	99.61	49.5
23	KM_du_sp02	40.96	0.13	0.08	27.14	0.03	0.24	< 0.02	12.86	17.66	0.18	99.28	50.3
24	KM_du_sp03	39.83	0.12	0.09	28.09	0.01	0.24	0.04	12.94	17.95	0.19	99.50	48.8
25	220723-17_sp21	46.55	0.098	0.576	11.20	0.727	0.191	< 0.02	7.99	31.03	0.159	98.52	73.6
26	220723-17_sp22	43.52	0.151	0.126	2.91	0.596	0.170	< 0.02	6.73	42.05	0.112	96.36	90.9

\*Общее количество анализов хромшпинели 71; см. Zelenski et al. (2024), Supplementary Materials.

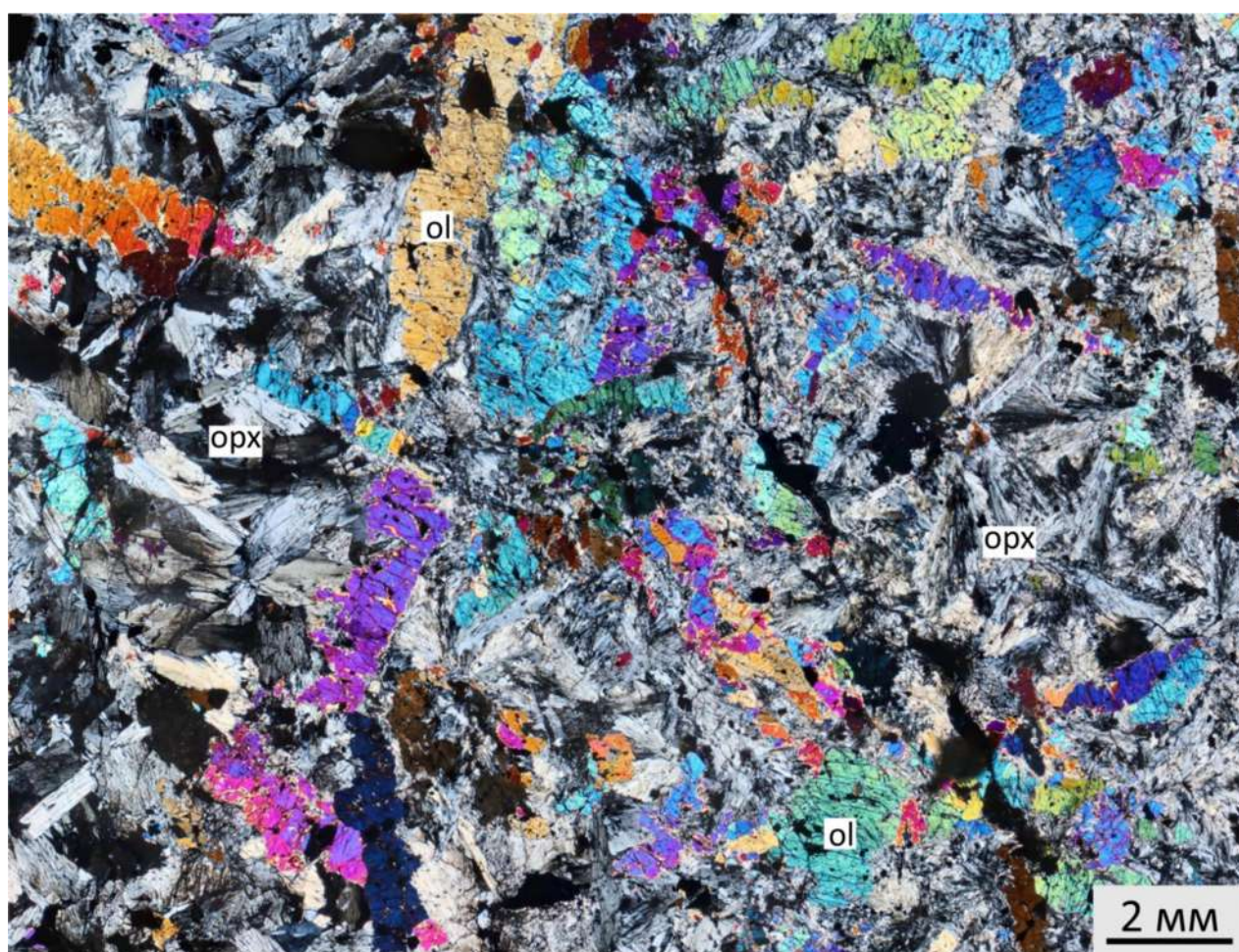


**Рисунок 3.6.** Два наиболее важных типа метасоматического гарцбургита, ксенолиты вулкана Шивелуч. Сверху фотографии породы в рассеянном свете; внизу фотографии шлифов в проходящем свете, поляризаторы скрещены. Гарцбургит тип I (А, В) представлен тонкозернистым оливиновым агрегатом, который пересекается разнонаправленными прожилками ортопироксена. Гарцбургит тип II (Б, Г): крупные кристаллы частично резорбированного оливина погружены в массу волокнистого и радиального ортопироксена. Серый цвет оливина объясняется присутствием многочисленных флюидно-шпинелевых включений (см. главу 1 настоящей Диссертации).

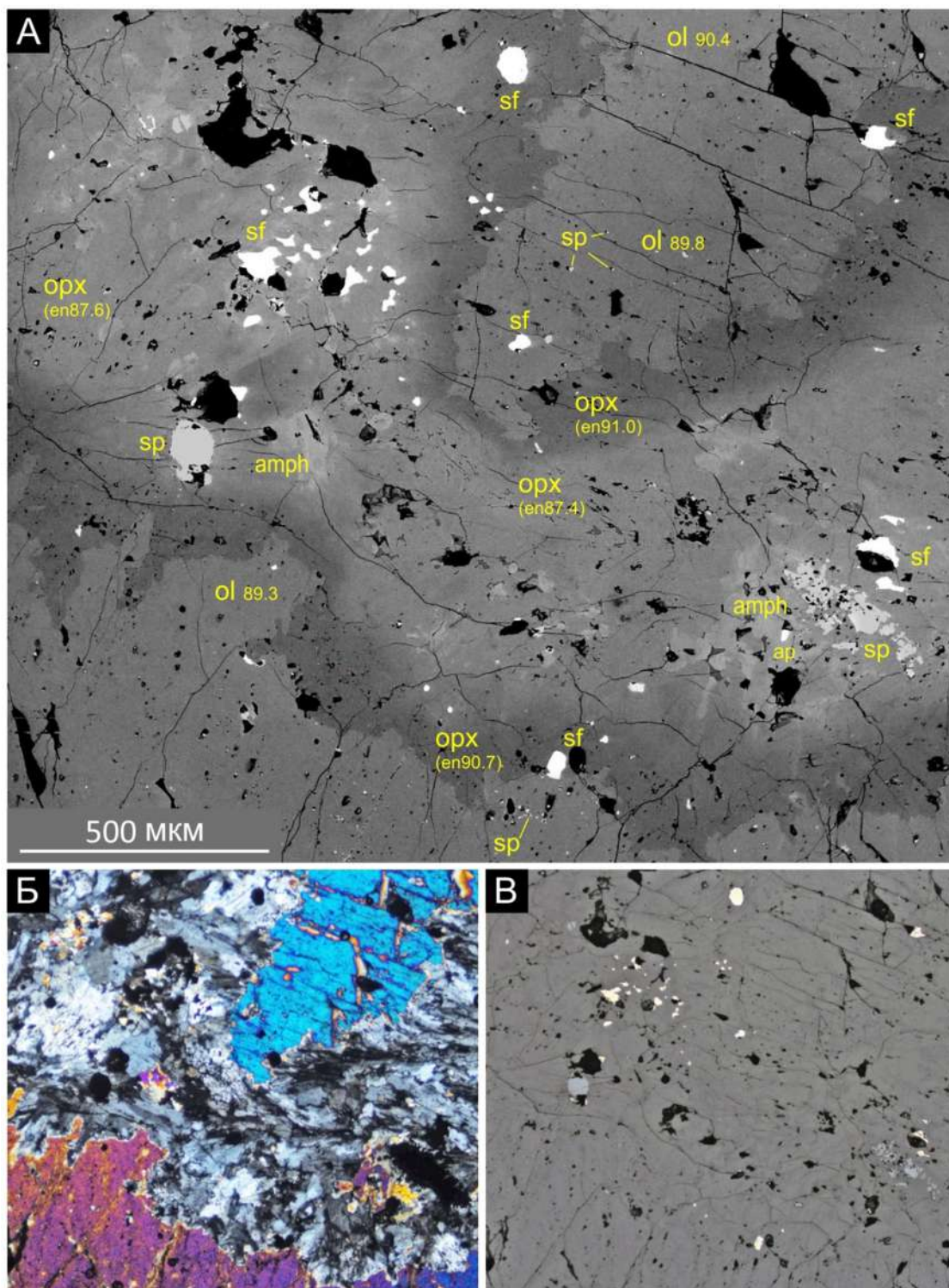
Два наиболее важных (в контексте настоящей работы) типа текстур гарцбургита из ксенолитов Шивелуча отличаются от других текстур ксенолитов дунит-гарцбургитовой серии (Рис. 3.5), так и от большинства текстур мантийных перидотитов (Harte, 1977; Геншафт, 1993). Эти два типа гарцбургитов получили наименование гарцбургит тип I и гарцбургит тип II. В гарцбургите тип I ортопироксен образует прожилки, сложенные длинно-призматическими кристаллами, которые пересекают матрицу, сложенную агрегатом плотного тонкозернистого магнезиального оливина со средним  $Mg\# = 91,2 - 94,2 \pm$  ортопироксен (Рис. 3.6А, В). Исходная матрица из тонкозернистого оливина для этого типа

гарцбургитов была ранее описана как «дунитовый протолит» (Bryant et al., 2007; Тomanikova, 2019). Появление прожилков ортопироксена и водных минералов (амфибола, флогопита) в оливиновой матрице авторы объясняют, соответственно, метасоматическими преобразованием протолита поздними магматическими флюидами, отделяющимися от неидентифицированных мантийных интрузий или флюидами и расплавами, отделяющимися от слэба.

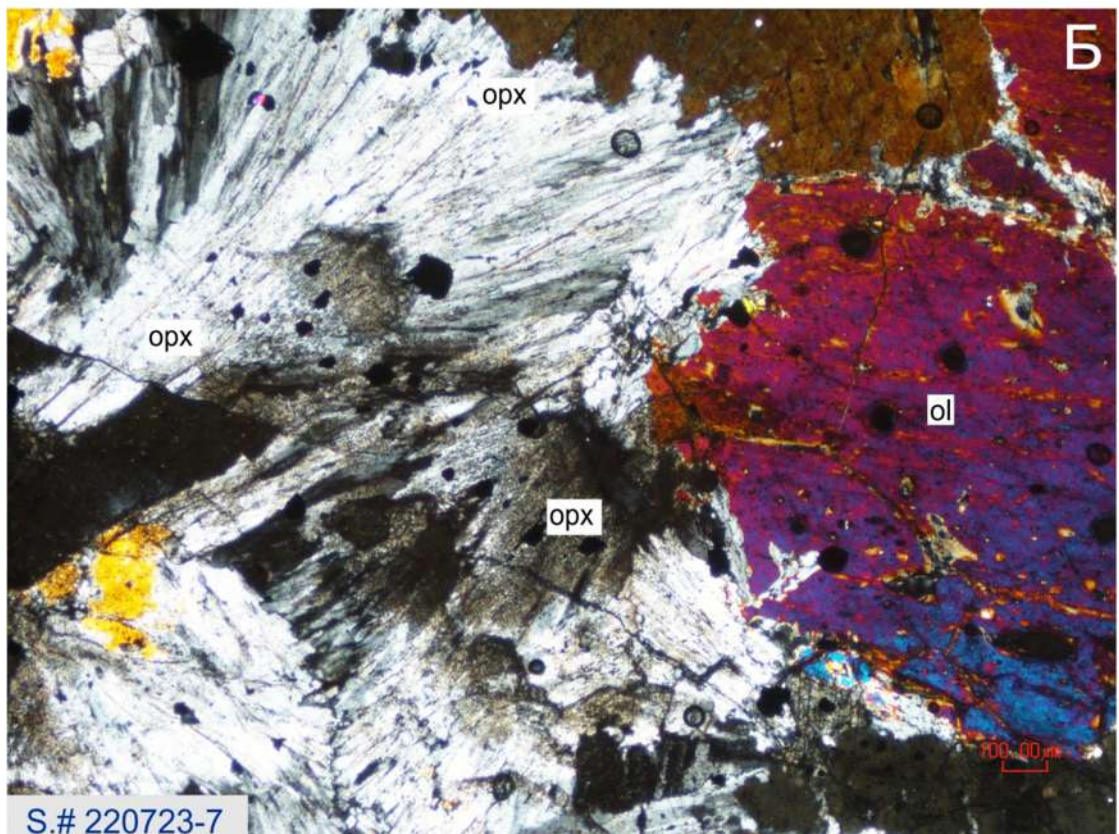
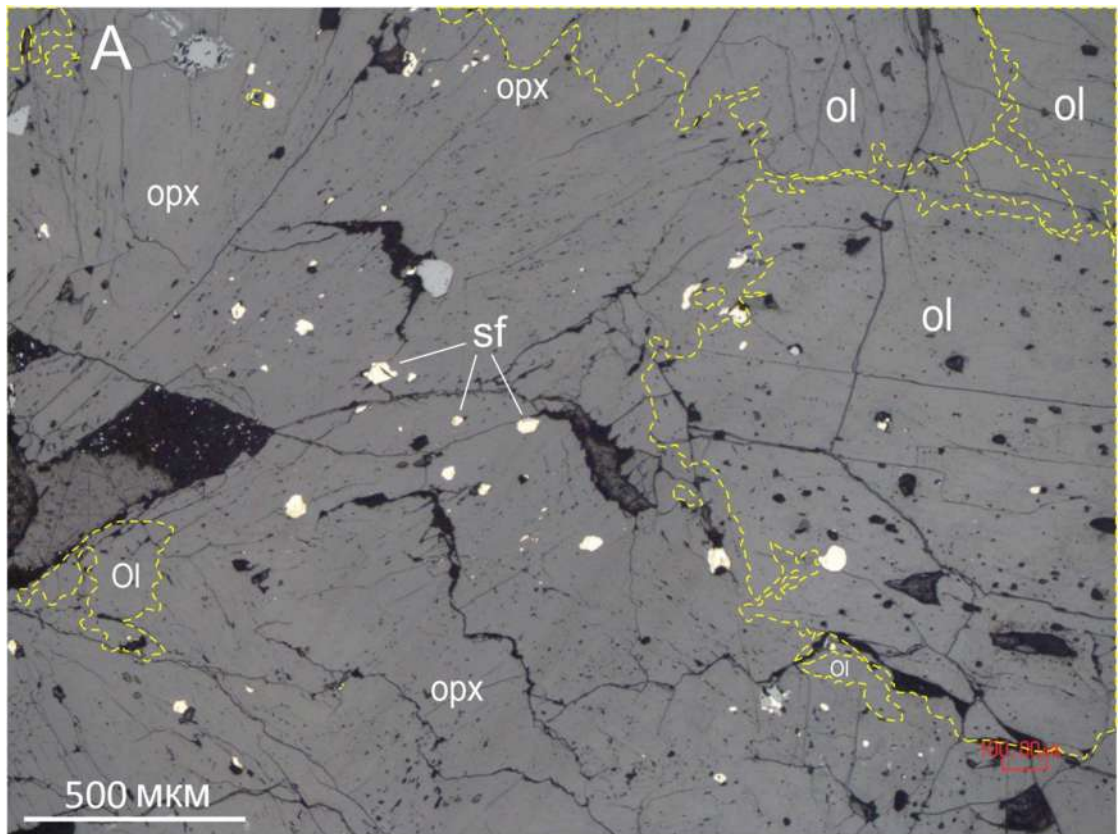
Гарцбургиты II типа (Рис. 3.6Б, Г; Рис. 3.7–3.9) имеют специфическую текстуру, представляющую собой сочетание волокнистых и радиально-лучистых агрегатов ортопироксена, окружающих реликты крупных (до 15 мм в длину) частично резорбированных кристаллов оливина с  $Mg\# = 86,1 - 91,6$ .



**Рисунок 3.7.** Увеличенный фрагмент Рис. 3.6Г. Прозрачный шлиф в проходящем свете, поляризаторы скрещены. Кристаллы оливина имеют удлиненную форму и достигают 15 мм в длину. Оливин погружен в матрицу, состоящую из волокнистого и радиального ортопироксена и частично резорбирован.



**Рисунок 3.8.** Текстура гарцбургита тип II, образец 220723-5А. (А) Электронная микрофотография. Кристаллы оливина с Mg# 89,5– 90 имеют четко выраженную границу с ортопироксеном (Mg# 91 - 91,5). На расстоянии 50-200 мкм от границы с оливином Mg# ортопироксена снижается до Mg# 87 - 88. В этой области присутствуют амфибол, интерстициальные включения стекла и небольшое количество клинопироксена и апатита. Большинство сульфидных включений (Ni-богатые MSS, белые на фото) приурочены к зоне ортопироксена. (Б) Этот же участок в проходящем свете. (В) Этот же участок в отраженном свете. Все концентрации и магнезиальность (Mg#) выражены в атомных %. Сокращения: ol - оливин, орх - ортопироксен, sp - хромшпинель, amph - амфибол, ap - апатит, sf - сульфиды, в основном MSS.



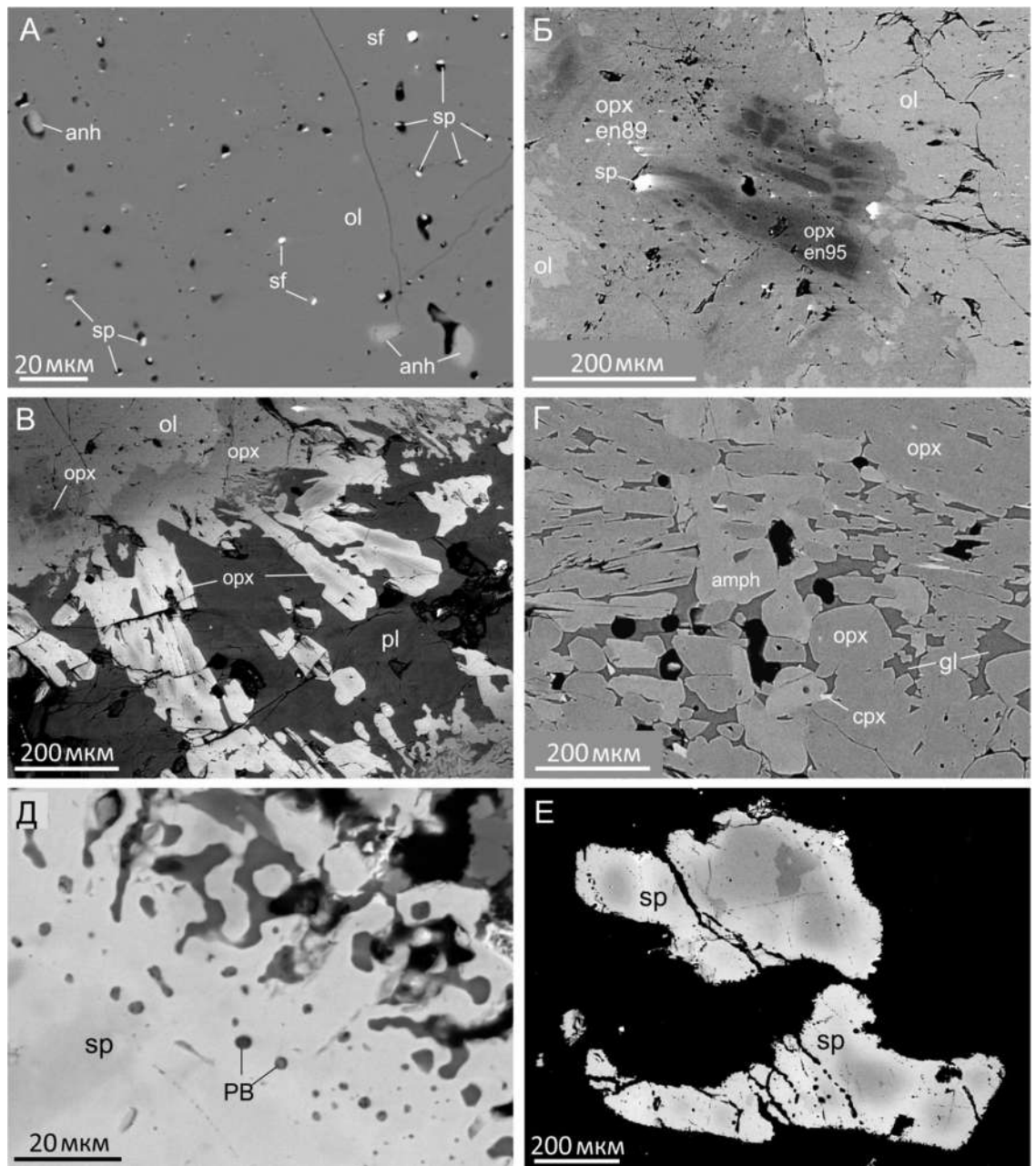
**Рисунок 3.9.** Текстура гарцбургита тип II, образец 220723-5А. Сравнение фотографий одного и того же участка прозрачно-полированного шлифа в отраженном (А) и проходящем (Б) свете. Граница между фазами показана пунктиром на (А). Радиальная текстура ортопироксена заметна только в проходящем свете. Большинство сульфидных включений приурочено к зоне ортопироксена, однако редкие сульфиды встречаются и в оливине.

Контакт между фазами обычно извилистый и неровный, также присутствуют многочисленные мелкие реликты оливина внутри агрегатов ортопироксена. Небольшое количество богатого  $\text{SiO}_2$  и щелочами стекла, амфибола, флогопита и клинопироксена характерно как для тип I, так и для тип II гарцбургитов. Гарцбургит тип II представляет наибольший интерес из-за присутствия значительного количества сульфидных и сульфатных минералов, до нескольких тысяч ppm сульфидной и сульфатной серы (Рис. 3.8–3.10). В гарцбургите тип I сульфидные и сульфатные включения встречаются спорадически, а содержание серы не превышает нескольких сотен ppm.

### 3.4.2. Особенности минерального состава гарцбургитов

*Оливин.* Размеры кристаллов оливина зависят от текстуры и варьируют от 0,1–0,2 до 15 мм.  $\text{Mg\#}$  оливина также весьма вариабелен в пределах от 86,1 до 94,1 и зависит от типа гарцбургита и наличия флюидно-шпинелевых включений (Рис. 3.10А), сходных по морфологии с описанными в работе Zelenski et al. (2022). Такие включения увеличивают  $\text{Mg\#}$  оливина, поскольку часть железа мигрирует шпинель. Напротив, оливин становится менее магнезиальным с  $\text{Mg\#} \leq 85$  на контакте с прожилками вмещающего расплава, пересекающими некоторые ксенолиты (Рис. 3.10В). Оливин содержит  $80 \pm 27$  ppm Ca,  $11 \pm 6$  ppm Al и  $17 \pm 11$  ppm Ti (Табл. 3.6), что свидетельствует в пользу мантийного происхождения гарцбургитовых ксенолитов.

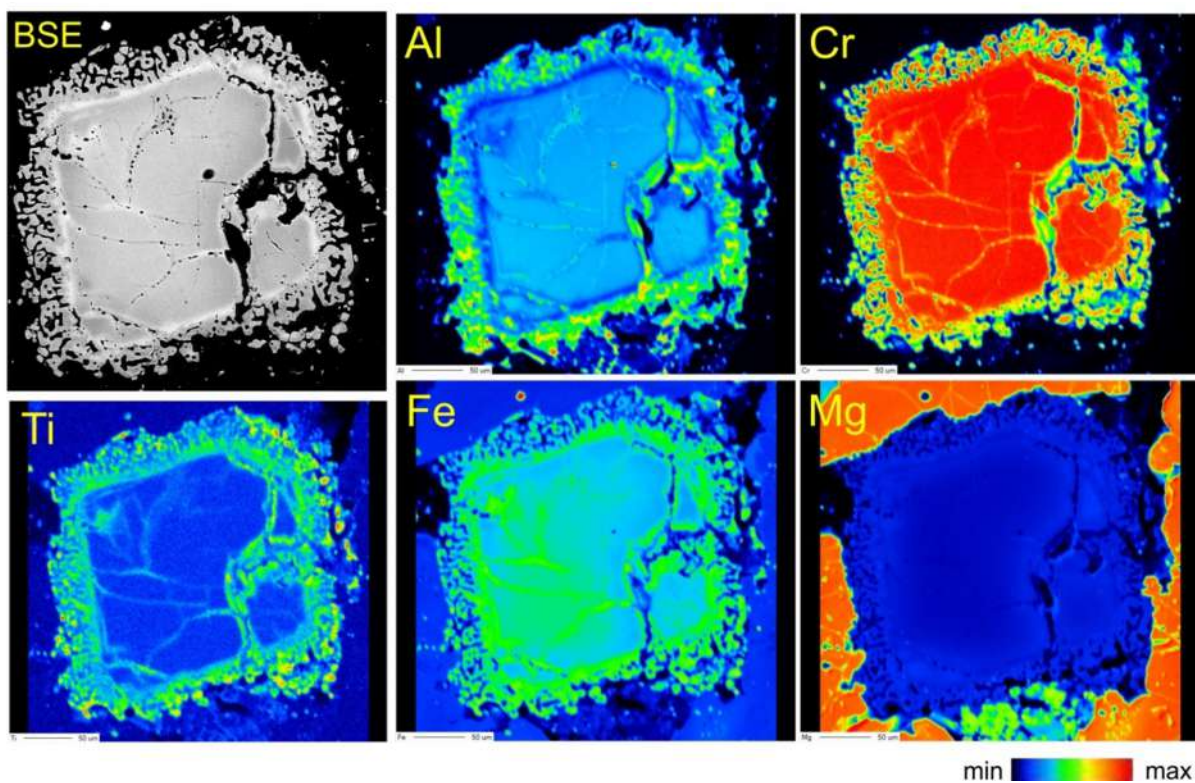
*Ортопироксен* присутствует в количестве от нескольких % в гарцбургите до почти 100 % в ортопироксените (Рис. 3.5). Он встречается в различных формах, таких как тонкая бахрома вокруг крупных кристаллов оливина, мелкозернистые агрегаты ортопироксена/оливина, призматические кристаллы в прожилках и по трещинам, заполненных расплавом (Рис. 3.10В), в виде мелких идиоморфных кристаллов, окруженных включениями стекла (Рис. 3.10Г), но чаще всего в виде волокнистых или радиальных агрегатов, окружающих частично резорбированные кристаллы оливина (Рис. 3.6–3.9). Наиболее магнезиальный ортопироксен ( $\text{Mg\#}$  до 95,4) присутствует в виде реликтов размером до ~1 мм (Рис. 3.10Б) в некоторых ксенолитах, встречается редко. Основная масса ортопироксеновых агрегатов имеет  $\text{Mg\#}$  86,5–91,5. При этом более магнезиальный ортопироксен  $\text{Mg\#} 90.0 - 91.5$  всегда находится в непосредственном контакте с оливином с резкой границей зерен (Рис. 3.8А), тогда как богатый железом ортопироксен ( $\text{Mg\#} 86.5 - 89.0$ ) расположен на некотором расстоянии от оливина и имеет диффузный переход. Такое соотношение магнезиальности объясняется равновесным распределением Mg и Fe между оливином и ортопироксеном, замещающим первый, поскольку ортопироксен  $\text{Mg\#} 91.5$  эквивилибрирует с оливином  $\text{Fo} 90.0$  (Milke et al., 2011, и др.).



**Рисунок 3.10.** Петрографические детали гарцбургитовых ксенолитов. (А) Высокомагнезиальный оливин Mg# 92–94 с многочисленными флюидно-шпинелевыми включениями, ангидритом и сульфидными включениями (MSS). Образец №210729-8А. (Б) Реликт высокомагнезиального ортопироксена (Mg# до 95,4) в окружении более железистого ортопироксена и оливина. Образец #220726-1. (В) Длинные призматические кристаллы железистого ортопироксена (Mg#71.0 - 73.0) на контакте гарцбургита с прожилком андезитового расплава. Более магнезиальный ортопироксен (Mg#89) принадлежит ксенолиту гарцбургита. Также присутствует реликт высокомагнезиального ортопироксена. Образец #220726-1. (Г) Домен, состоящий из мелких кристаллов ортопироксена, амфибола, клинопироксена и кислого Na-K стекла. Такие домены всегда присутствуют среди ортопироксена (Mg#88) на некотором расстоянии от кристаллов оливина. Образец #220723-5А. (Д) Периферическая зона хромшпинели с вермикулярной структурой и многочисленными расплавленными включениями (PB). Образец #220723-5А. (Е) Зональная хромшпинель. Цвет определяется в основном содержанием железа (высокое Fe = более светлый цвет). Образец #220726-2. Микрофотографии в отраженных электронах.

Пересекающиеся прожилки в гарцбургите тип I (Рис. 3.6А, В) сложены длиннопризматическим ортопироксеном со средним Mg#87,3. Богатые железом кристаллы ортопироксена Mg#71.0–75.0 инкрустируют трещины, по которым андезитовый расплав проник в ксенолиты, а также присутствуют во внешней реакционной зоне ксенолитов (Рис. 3.10В). Состав ортопироксена в таких прожилках близок к составу ортопироксена из вмещающего андезита Mg#69.3–76 (данная работа, Gorbach and Portnyagin, 2011). Существенная разница в магниальности ортопироксена в массе гарцбургита (Mg# 86,5–91,5) и ортопироксена на контакте с вмещающим расплавом (Mg# 71.0–75.0) свидетельствует о том, что магниальный ортопироксен в ксенолитах имеет глубинное происхождение и не связан с выносом ксенолита андезитовой магмой.

*Хромшпинель* присутствует в гарцбургите в количестве 0,5-3,5 %, причем размер кристаллов или кластеров достигает 2–4 мм. Шпинель обычно имеет сложную зональность (Рис. 3.10Е, Рис. 3.11). Внутренние зоны некоторых крупных кристаллов шпинели содержат не более 0,004-0,03 мас.% TiO<sub>2</sub> и имеют отношение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> до 3,4-3,9, что соответствует мантийной шпинели (Kamenetsky et al., 2001). Периферические области зональной шпинели содержат 0,56 - 0,66 мас. % TiO<sub>2</sub> и имеют отношение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ≤1,5, что отражает взаимодействие с окисленным и богатым Ti метасоматическим агентом.



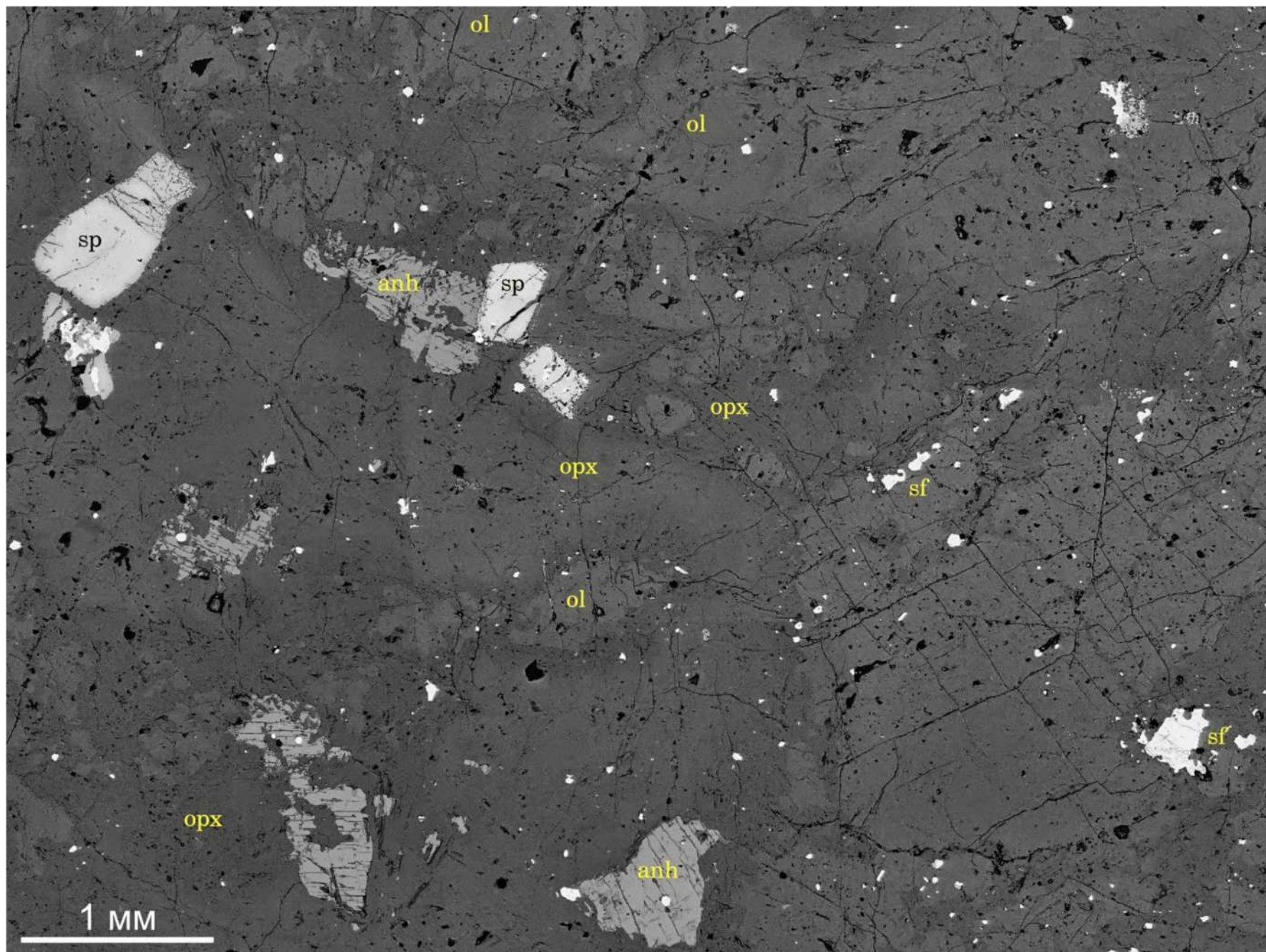
**Рисунок 3.11.** Кристалл шпинели со сложной зональностью, изображение в отраженных электронах (BSE) и карты элементов. Образец 210729-4К.

*Другие минералы.* Гарцбургиты тип II содержат домены, состоящие из мелких (~100 мкм) округлых кристаллов ортопироксена Mg#87–88, клинопироксена (диопсида), амфибола и интерстициального кислого стекла с 4,5% Na<sub>2</sub>O и 3,0% K<sub>2</sub>O (Рис. 3.10Г). Из аксессуарных минералов с такими доменами ассоциированы также микронные кристаллы хлорапатита (2-3 мас. % Cl). Относительно крупные (до 1 мм) кристаллы и агрегаты коричневого амфибола и флогопита присутствуют в ортопироксеновой до 2–3%. Флогопит также оторачивает трещины, заполненные андезитовым расплавом, и совместно с амфиболом образует реакционные зоны вокруг ксенолитов на контакте с вмещающим андезитом, толщиной от 1-3 мм до 2-3 см.

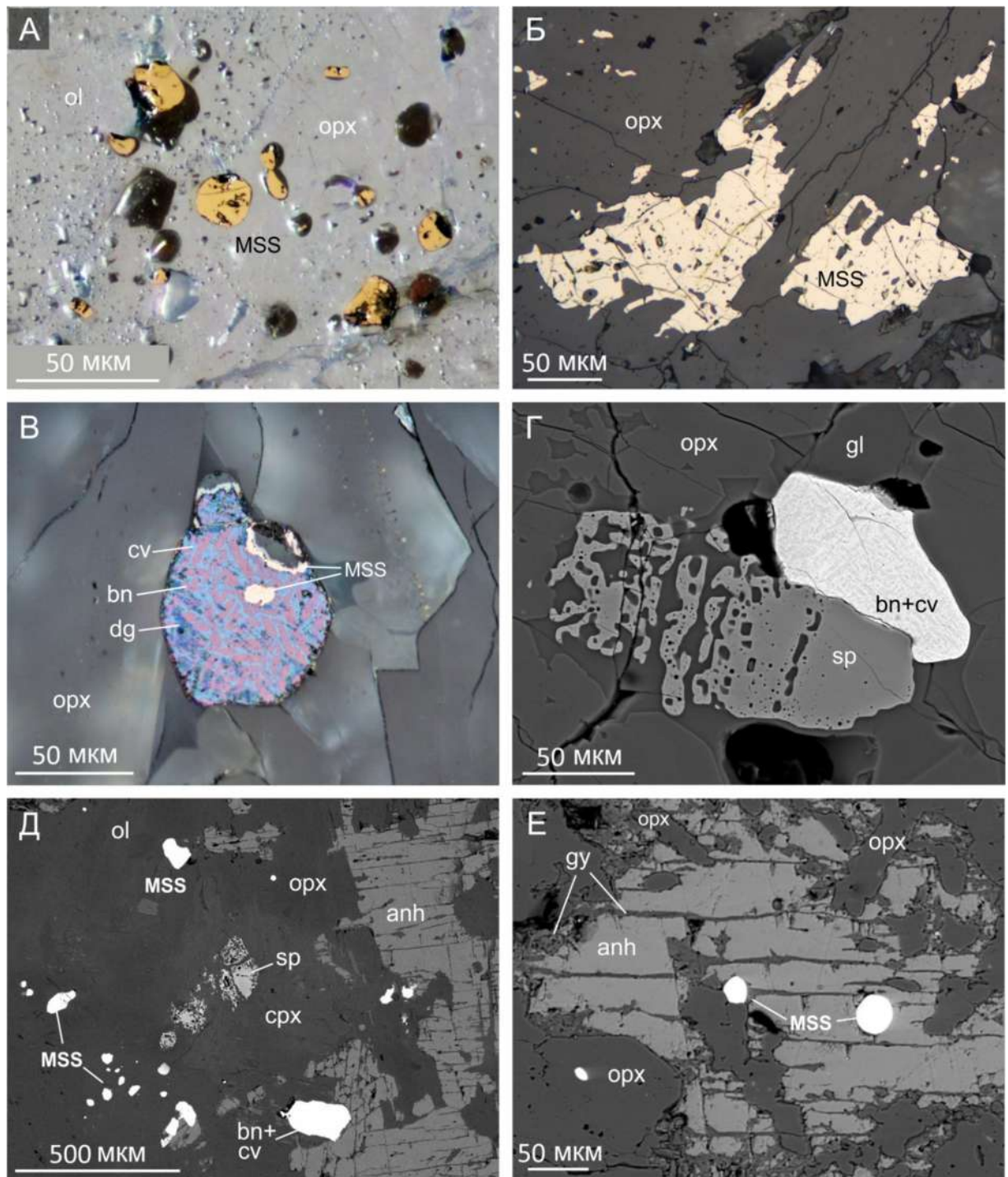
### 3.4.3. Сульфиды в гарцбургите

Приблизительно 25 % изученных ультраосновных ксенолитов из вулкана Шивелуч демонстрируют заметное присутствие сульфидных (богатый никелем MSS, пентландит, сульфиды меди) и сульфатных (ангидрит, гипс, барит) минералов. Эти включения рассеяны в массе образцов и встречаются как в виде отдельных глобул или кристаллов, так и в виде агрегатов (Рис. 3.12, 3.13, ). Глобулы сульфидов имеют размер от субмикронных до нескольких десятков мкм и часто образуют рои (Рис. 3.13А). Наблюдаются также интерстициальные включения сульфидов размером до 200-500 мкм (Рис. 3.13Б). Сульфидные глобулы и включения ассоциируют с силикатными минералами (оливином, пироксенами, амфиболом), хромшпинелью (Рис. 3.13Г), стеклом и ангидритом (Рис. 3.13Д, Е). Сульфиды, расположенные внутри кристаллов оливина, состоят преимущественно из моносульфидного твердого раствора (MSS) с содержанием NiS не более 3-6 ат.%, а медь отсутствует. Напротив, сульфиды, ассоциированные с ортопироксеном, обычно содержат 15-25 ат.% NiS, что соответствует богатому никелем MSS (Рис. 3.14). Составы сульфидов (681 анализ) даны в дополнительной таблице к статье Zelenski et al. (2024), Supplementary Table 7.

Около 20 % всех анализов сульфидов, что приблизительно соответствует объемной доле 20 %, составляют медные фазы, такие как халькопирит, борнит и ковеллин (Рис. 3.13В, Г; Рис. 3.14А, Б). Почти все сульфиды меди ассоциированы с ортопироксеном и редко – с амфиболом. Сульфид с наибольшим содержанием Ni соответствует миллериту (NiS). Средний состав, рассчитанный по 681 анализу сульфидов, содержит 63,2 % FeS, 26,2 % NiS и 10,6 % CuS, ат.% (Рис. 3.14А). Согласно основам статистики, компиляция случайных точечных анализов при большом количестве анализов и случайном выборе аналитических точек должна соответствовать истинной модальной доле для каждого состава сульфидов.

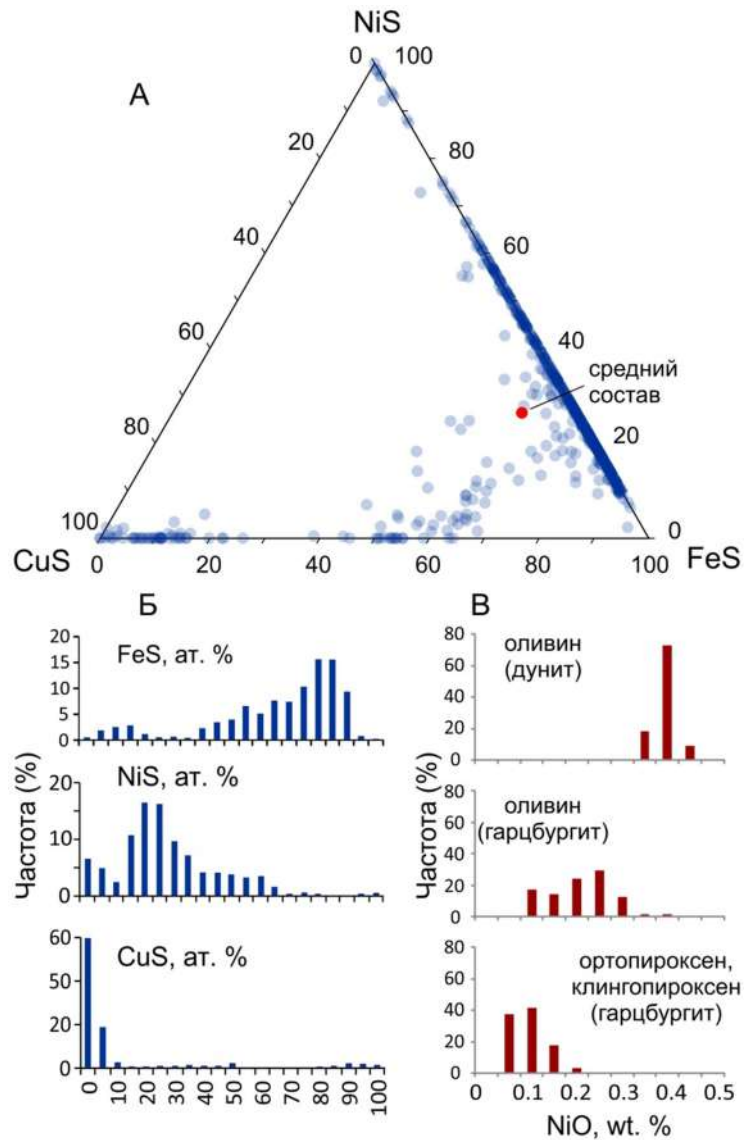


**Рисунок 3.12.** Гарцбургит тип II, панорамная фотография высокого разрешения. В силикатную матрицу (оливин, ортопироксен) импрегнированы включения хромшпинели, ангидрита и Fe-Ni сульфидов. Включения ангидрита достигают 1 мм.



**Рисунок 3.13.** Сульфидные и сульфатные включения в гарцбургитовых ксенолитах, вулкан Шивелуч. (А) 3D-фотография роя сульфидных глобул в гарцбургите. Сульфиды (MSS) желтые на полированной поверхности, но в основной массе породы выглядят как темные глобулы. Оливин (слева) содержит большое количество мелких флюидно-шпинелевых включений, тогда как ортопироксен почти не содержит включений. (Б) Крупные интерстициальные сульфиды, состоящие из богатого никелем MSS с незначительным количеством халькопирита (образует ярко-желтые прожилки). Зерна сульфидов содержат мелкие включения ортопироксена. (В) Сложное сульфидное зерно, состоящее из трех сульфидов меди - борнита ( $Cu_5FeS_4$ , розовый), ковеллина ( $CuS$ , синий) и дигенита ( $Cu_{1.8}S$ , темно-синий). Светло-желтое включение и оторочка – MSS+халькопирит. (Г) Зерно сульфида с высоким содержанием меди (борнит-ковеллин) в ассоциации с ортопироксеном, хромшпинелью и щелочным силикатным стеклом. (Д) Сульфидные зерна (белые),

заклученные в оливине, ортопироксене и клинопироксене, в ассоциации с крупными включениями ангидрита и хромшпинели. (Е) Включения ангидрита, содержащие глобулы сульфидов (8 ат. % NiS, 2 ат. % CuS). Темно-серые полосы, субпараллельные спайности ангидрита, представляют собой вторичный гипс. Сокращения: ol - оливин, орх - ортопироксен, срх - клинопироген, sp - хромшпинель, anh - ангидрит, гу - гипс, gl - щелочное стекло, MSS - моносульфидный твердый раствор, bn - борнит, cv - ковеллиу, dg - дигенит. (А) Комбинированный отраженный/проходящий свет с мультифокусом; (Б, В) – отраженный свет, остальные изображения электронные микрофотографии, вторичные электроны.



**Рисунок 3.14.** Составы сульфидных и силикатных минералов. (А) Треугольная диаграмма составов в координатах FeS-NiS-CuS, ат.%. Около 75 % из 681 анализа, представленного на диаграмме, содержат менее 1 % CuS и расположены на стороне FeS - NiS. Некоторые составы соответствуют Cu-содержащим фазам халькопирит, борнит и дигенит. Также показан средний состав сульфидов. (Б) Частотное распределение составов сульфидов. (В) Частотное распределение содержания NiO в оливине из дунита без явных признаков метасоматизма, в оливине из метасоматизированного гарцбургита и в двух пироксенах из метасоматизированного гарцбургита.

### 3.4.4. Сульфаты в гарцбургите

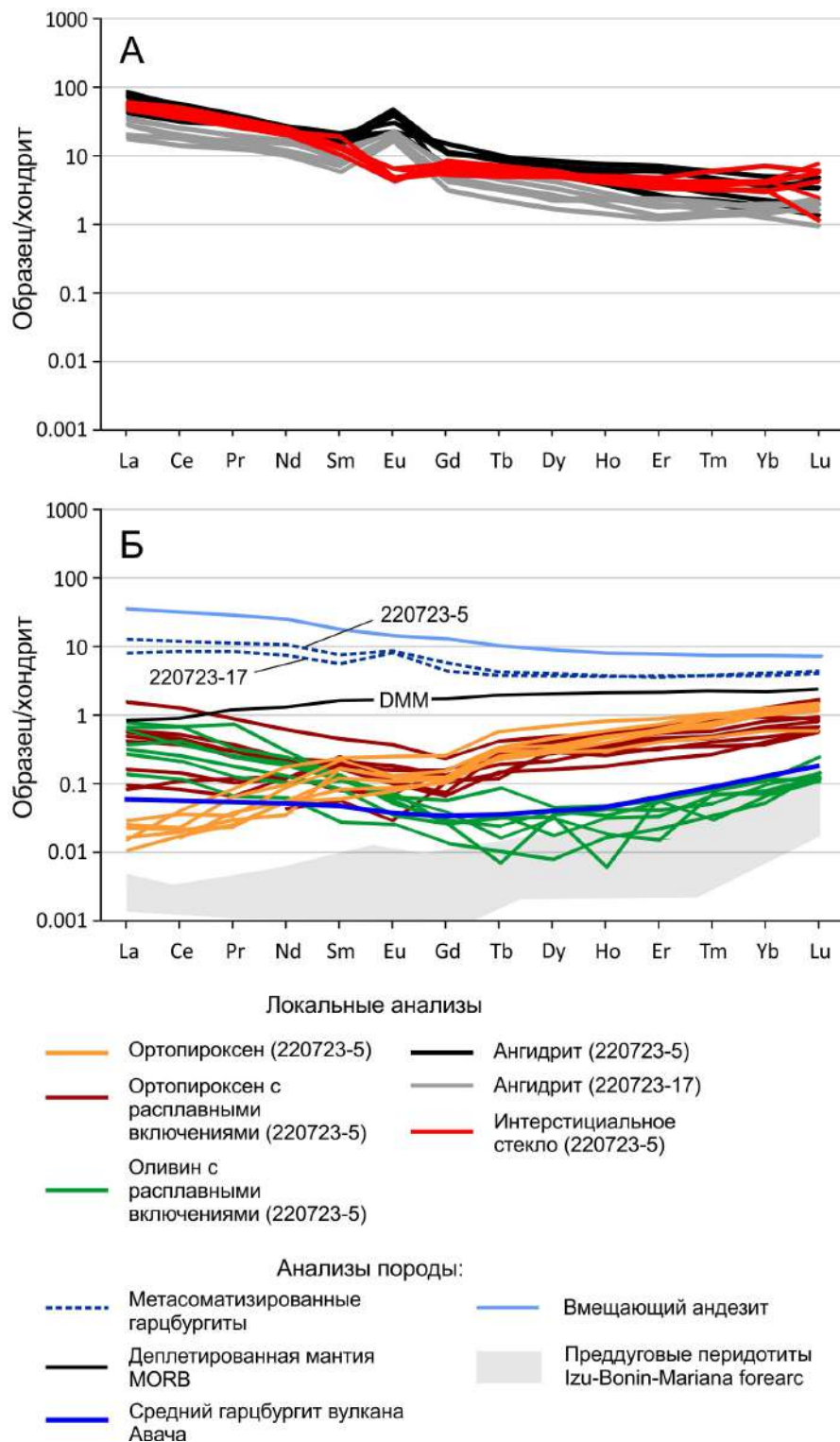
Ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) образует включения размером от нескольких мкм до 1 мм и более (Рис. 3.10А, 3.12, 3.13Д, Е). Мелкие включения ангидрита часто имеют округлую форму (рис. 3.10А), а крупные - преимущественно неправильную форму (Рис. 3.12, 3.13Д, Е). Безводный сульфат  $\text{CaSO}_4$  может быть частично замещен гипсом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который образует узкие полосы, предположительно параллельные спайности, либо замещает ангидрит по периферии включений (Рис. 3.13Е). В случае открытой пористости ксенолита наблюдается частичное растворение сульфатных минералов за время экспозиции на поверхности под влиянием атмосферных осадков. Тектурные взаимоотношения между гипсом, ангидритом и силикатными минералами указывают на то, что гипс является экзогенным минералом и образуется в результате гидратации ангидрита на поверхности после извержения.

Количество сульфидов и сульфатов значительно варьирует, различаясь на порядки величины не только между отдельными образцами ксенолитов, но и в пределах различных частей одного ксенолита. По данным раздельного анализа сульфидной и сульфатной серы (Табл. 3.8), среднее содержание сульфидной серы в сульфидоносном гарцбургите составило 995 ppm  $\text{S}^{2-}$ , а среднее содержание сульфатной серы – 1467 ppm  $\text{S}^{6+}$ . Это соответствует среднему соотношению  $\text{S}^{2-}/\text{S}^{6+}$ , равному 1,47. Максимальное измеренное общее содержание S составило ~10500 ppm (Табл. 3.3, 3.8); только один образец, что соответствует приблизительно 1,17 мас. % FeS) и 2,66 мас. %  $\text{CaSO}_4$ . Не вся сера, присутствующая в породе, ограничивается сульфидными и сульфатными включениями. В интерстициальном стекле содержится до 1200 ppm S, а в расплавных включениях в хромшпинели (Рис. 3.10Д) содержание серы может достигать 3800 ppm (Zelenski et al., 2024).

**Таблица 3.8.** Изотопные составы серы и концентрация сульфидной и сульфатной серы в некоторых ксенолитах

№	Образец	Сульфид		Сульфат	
		$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	ppm $\text{S}^{2-}$	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	ppm $\text{S}^{6+}$
1	220723-5A	-0.39	2185	8.5	2236
2	220726-2	1.08	642	6.3	407
3	220723-7	-0.8	777	7.9	180
5	220723-5A2	-0.79	2151	7.3	1181
9	210729-8A	-0.9	113	3.9	45
8	210729-1A	n/m	16	9.8	4269
4	220723-7	n/m	976	n/m	177
6	220723-5A3	n/m	1424	n/m	585
7	220723-17	n/m	672	n/m	4123
10	220723-18	n/m	2600	n/m	7800

**n/m** – нет измерений



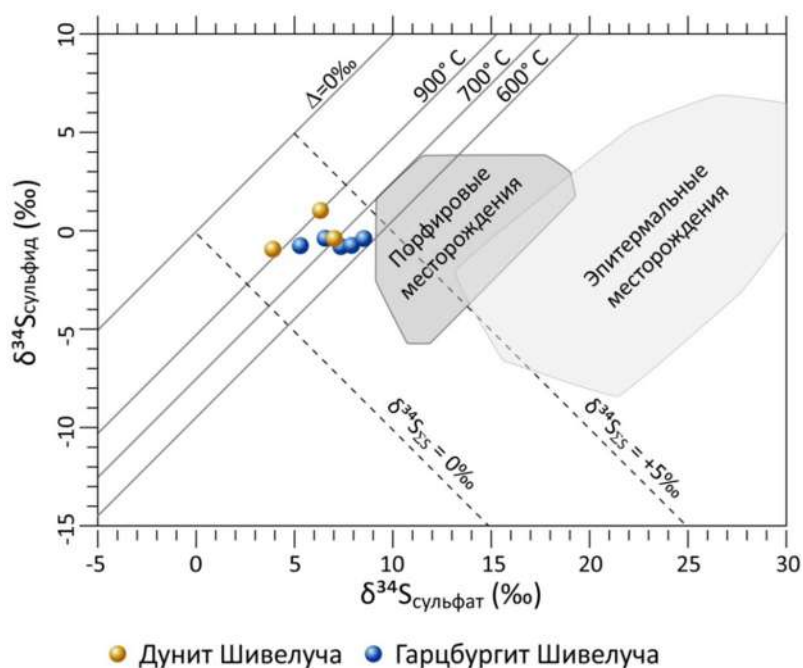
**Рисунок 3.15.** Хондрит-нормализованные концентрации РЗЭ во включениях ангидрита и интерстициальных стеклах из гарцбургитов вулкана Шивелуч, а также валовые составы пород. (А) РЗЭ в ангидрите из двух ксенолитов в сравнении с концентрациями в стекле из этих же ксенолитов. Европиевый максимум для ангидрита и европиевый минимум для стекла взаимно дополняют друг друга. (Б) Валовые составы этих же ксенолитов, вмещающего андезита, и локальные анализы минералов из ксенолитов. Для сравнения показаны составы деплетированной мантии MORB (Workman and Hart, 2005); средние составы гарцбургитовых ксенолитов вулкана Авача (Ionov, 2010), и составы деплетированных преддуговых перидотитов Izu-Bonin-Mariana (Parkinson and Pearce, 1998).

Микроэлементный состав ангидритовых включений был исследован на электронном микрозонде и при помощи метода LA-ICP-MS. Основные примеси: 3500 ppm Sr,  $\approx 300$  ppm Fe, 116 ppm Ba;  $\text{Na} \approx \text{K} \approx 40$  ppm. Концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) в ангидрите оказались весьма высоки (Рис. 3.15); фактически, ангидрит выступает как основной концентратор РЗЭ в породе. Обращает внимание четко выраженный европиевый максимум ангидрита, комплементарный к европиевому минимуму для интерстициальных стекол в этих же ксенолитах. При этом концентрации РЗЭ в силикатных минералах остаются в пределах, обычных для мантийных пород (напр. Юпов, 2010). По-видимому, европиевый максимум в ангидрите ( $\text{CaSO}_4$ ) объясняется предпочтительным включением иона  $\text{Eu}^{2+}$  в решетку минерала вместо  $\text{Ca}^{2+}$ , подобно тому, как это происходит при кристаллизации плагиоклаза (Drake and Weill, 1975).

Следует отметить, что наши образцы происходят из молодых пирокластических потоков, образовавшихся во время извержений Шивелуча в 2005 и 2010 годах. Все ранее опубликованные данные про ксенолиты Шивелуча (Колосков, Хотин, 1978; Bryant et al., 2007; и др.) основаны на образцах, собранных из пирокластического потока и обломочной лавины 1964 года. Примечательно, что образцы, подробно описанные Bryant et al., 2007, не содержат ни сульфидов, ни сульфатов. Ксенолиты, поднятые на поверхность с последними продуктами извержения, несомненно, имеют другой состав и могут происходить из другого мантийного домена, чем все ранее описанные образцы мантийных пород Шивелуча.

#### 3.4.5. Изотопный состав серы в ксенолитах

Изотопный состав серы был определен для шести образцов ксенолитов из вулкана Шивелуч, отдельно для сульфидов и сульфатов (Рис. 3.16, Табл. 3.8). Сульфидные глобулы в гарцбургите имеют изотопный состав  $\delta^{34}\text{S} = -0,66 \pm 0,24\%$ , тогда как сульфаты содержат более тяжелую серу  $\delta^{34}\text{S} = +7,9 \pm 0,6\%$ . Для слабо метасоматизированного дунита, содержащего тонкие прожилки ортопироксена в плотном непористом оливине, эти значения соответственно равны  $\delta^{34}(\text{S}^{2-}) = -0,9 \dots +1,1\%$ ,  $\delta^{34}(\text{S}^{6+}) = +3,9 \dots +6,3\%$ . Разница между изотопным составом серы в сульфиде и сульфате  $\Delta^{34}\text{S}$  составляет около 8,09–8,89‰ для гарцбургита и 4,80–5,22‰ для дунита, что соответствует равновесному фракционированию в системе  $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{S}$  при 620–800 °C и 900–950 °C, соответственно; формулы и коэффициенты фракционирования взяты из Marini et al. (2011). Наиболее изотопно тяжелая сера  $\delta^{34}\text{S} = +9,8$  присутствует в образце ортопироксенита, содержащем 1,2 мас. %  $\text{CaSO}_4$ .

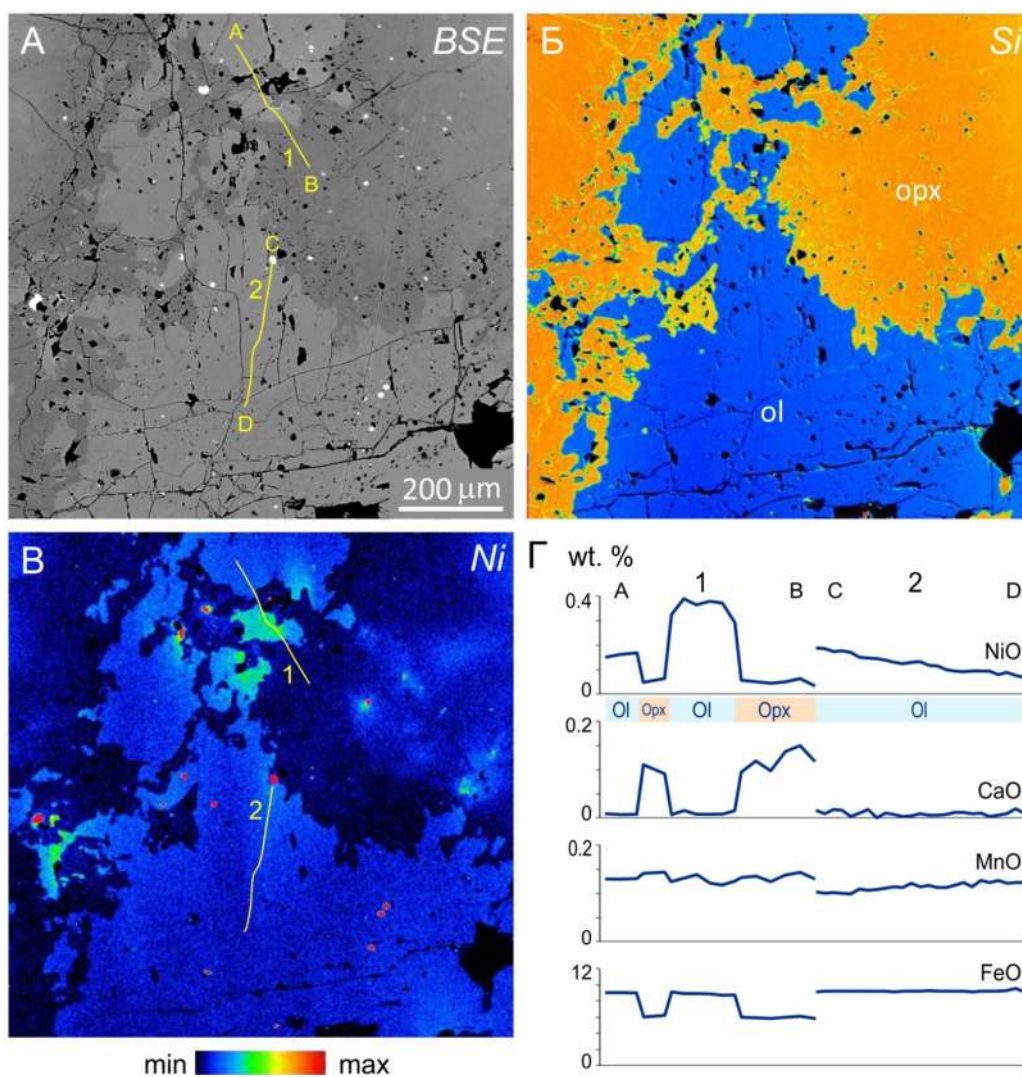


**Рисунок 3.16.** Изотопные составы серы  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидных и сульфатных минералах в ультраосновных ксенолитах вулкана Шивелуч. Также показаны составы сосуществующих сульфидов и сульфатов для некоторых типов месторождений.

### 3.4.6. Никель в несульфидных минералах

Никель в оливине из гарцбургитовых ксенолитов распределен неравномерно (Рис. 3.17), тогда как содержание NiO в образцах дунита в целом стабильно. Разница в концентрациях для оливина из гарцбургита достигает порядка величины от 0,044 до 0,42 мас. % NiO, в среднем  $\sim 0,18$  мас. % NiO для метасоматизированного гарцбургита и  $0,37 \pm 0,03$  мас. % NiO для дунита. Частотное распределение содержания NiO в силикатных минералах представлено на Рис. 3.14В.

Вторичное обогащение никелем остаточного оливина при его замещении ортопироксеном (Ishimaru and Arai, 2008) должно приводить к увеличению содержания Ni вдоль фазовой границы оливин-ортопироксен, но такого увеличения не наблюдается (ср. Рис. 2 из Milke et al., 2011). Области оливина, наиболее богатые никелем, могут быть остатками бывших крупных кристаллов оливина с высоким содержанием Ni, не полностью замещенных ортопироксеном. Концентрации Ni в ортопироксене ниже, чем в оливине, и менее изменчивы ( $0,079 \pm 0,05$  мас. % NiO). Области с высоким содержанием Ni не обязательно ассоциированы с глобулами сульфида (красные вкрапления на Рис. 3.17В), которые находятся как в оливине, так и в ортопироксене. Хромшпинель содержит в среднем 0,09 мас. % NiO, но в некоторых кристаллах содержание NiO достигает 0,37 мас. %. Учитывая низкое модальное количество шпинели во всех типах пород, не превышающее 3,5 %, вклад шпинели в общий баланс никеля незначителен.



**Рисунок 3.17.** Электронная микрофотография и карты элементов для ксенолита гарцбургита, образец #220723-5а. (А) Электронное изображение в отраженных электронах (BSE). Оливин выглядит светлее из-за более высокого содержания железа. Магнезиальность ортопироксена варьирует от Mg# 89,1 до 91,6, что заметно при высоком контрасте. (Б) Карта элементов для кремния в той же области. Карта позволяет хорошо различать оливин и ортопироксен и подчеркивает вариации железа в ортопироксене. Извилистая пограничная линия между оливином и ортопироксеном и многочисленные мелкие реликты оливина в агрегате ортопироксена свидетельствуют о росте ортопироксена за счет оливина. (В) Карта элементов для никеля в той же области. Небольшие красные включения представляют собой Fe-Ni сульфид. (Г) Профили концентраций для отдельных элементов. Профили 1 и 2 показаны на изображении BSE и на карте элементов Ni. Концентрация NiO в оливине вдоль профиля варьирует от >0,4 до ~0,06 мас.%, в то время как другие малые (Ca, Mn) и главные (Fe) элементы распределены равномерно.

### 3.5. Обсуждение результатов

#### 3.5.1. Рабочая гипотеза происхождения гарцбургитов Шивелуча

Согласно гипотезе Bryant et al. (2007), также как и нашей гипотезе, метасоматизированные гарцбургиты Шивелуча образовались на мантийных глубинах в

результате частичного метасоматического замещения оливина в исходном дунитовом протолите на вторичный ортопироксен по реакции  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  (оливин) +  $\text{SiO}_2$  (расплав/флюид)  $\rightarrow 2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  (ортопироксен) (Kelemen et al., 1998; Sobolev et al., 2005; Grant et al., 2016). В пользу этой гипотезы свидетельствуют, прежде всего, текстурные особенности пород: частично резорбированные кристаллы оливина (Рис. 3.7–3.9), отсутствие крупных кристаллов ортопироксена, текстурно сходного с ассоциирующим оливином, что характерно для деплетированных перидотитов (напр., Arai et al., 2003), и присутствие вместо них волокнистых и радиальных агрегатов ортопироксена. Зональность хромшпинели (Рис. 3.10Е) и присутствие в периферических зонах хромшпинели расплавных включений с кислым стеклом и содержанием серы до  $\sim 3800$  ppm S (Рис. 3.10Д) также являются признаками метасоматического воздействия кислого силикатного расплава на породы, состоящие в основном из оливина («дунитового протолита»), и претерпевшие трансформации с образованием вторичного гарцбургита.

Глубину уравнивания ксенолитов Шивелуча Bryant et al. (2007) определили по обмену кальцием между сосуществующими оливином и клинопироксеном (Köhler and Brey, 1990) на уровне 1.05–2.2 ГПа, что соответствует локальной верхней мантии. При этом авторы предварительно определили температуру уравнивания в диапазоне 680–860 °С по дупироксеновому геотермометру Brey and Köhler (1990) и по оливин-шпинелевым Fe-Mg термометрам (Ballhaus et al., 1991; O'Neill and Wall, 1987). Однако к данным по кальциевому геобарометру следует относиться осторожно, поскольку метод имеет низкую точность из-за сильной температурной зависимости распределения кальция между оливином и клинопироксеном (O'Reilly et al., 1997).

Альтернативные гипотезы образования гацбургитов с наблюдаемыми текстурами включают десерпентинизацию и взаимодействие с вмещающим расплавом и будут рассмотрены ниже.

### 3.5.2. Происхождение дунитового протолита

В парадигме образования гарцбургитов путем метасоматического замещения оливина на ортопироксен основным становится вопрос о происхождении дунитового протолита. Генезис дунита в субдукционной обстановке обычно рассматривается в контексте (1) **кумулятов**, образовавшихся в результате фракционирования кристаллов из базальтовой или пикритовой магмы, богатой оливином (DeVari et al, 1987); (2) **тугоплавких реститов**, характерных для высоких степеней частичного плавления мантийного перидотита (Bonatti and Michael, 1989; Dick and Bullen, 1984); и (3) реакций расплава с перидотитом, которые растворяют ортопироксен и осаждают оливин в верхней мантии (так называемые **дуниты**

**замещения**, Kelemen, 1990; Kelemen et al., 1990, Батанова и Савельева, 2009). Bryant et al. (2007) исключили кумуляты и тугоплавкие остаточные перидотиты в качестве источника гипотетического дунитового протолита для ксенолитов Шивелуча, таким образом сделав выбор в пользу дунитов замещения.

Наши образцы включают существенно большее разнообразие литологий, чем изучали Bryant et al. (2007), поскольку были отобраны не только на обломочной лавине 1964 года, но и на молодых пирокластических потоках 2005–2010 годов. Кумуляты, реститы и дуниты замещения различаются по текстурным особенностям, составам оливина и хромшпинели (например, обзор Wang et al., 2021). Однако далеко не всегда можно уверенно различить генезис породы, особенно если это образец ксенолита, в котором отсутствуют взаимоотношения с окружающими породами. Данные по нашим образцам несколько противоречивы (Табл. 3.9) и не позволяют сделать однозначный выбор в пользу той или иной гипотезы генезиса дунитового протолита, хотя большинство признаков указывает на модель тугоплавкого рестита как источника протолита. Также возможно, что часть исследованных гарцбургитовых ксенолитов имели в качестве протолита кумуляты или дуниты замещения (например, образец 210729-8А, Рис. 3.6А, В), а другие ксенолиты произошли в результате метасоматического замещения тугоплавкого рестита (образец 220723-5А, Рис. 3.6Б, Г). В первом случае оливин представлен округлыми кристаллами с размером  $\geq 0.5$  мм, во втором – кристаллы оливина имеют удлиненную форму и достигают 15 мм.

**Таблица 3.9.** Признаки механизма формирования дунитового протолита.

Признак	Кумуляты	Реститы	Дунит замещения
Магнезиальность оливина Mg# 90-93		+	+
Узкий диапазон магнезиальности оливина		+	+
Низкие концентрации Al, Ca и Cr в		+	
Субдукционная обстановка	+	+	
Составы хромшпинели (Mg# vs. Cr#)		+	
Составы хромшпинели (TiO <sub>2</sub> # vs. Cr)	+	+	
Составы хромшпинели ((Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )# vs. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vs. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шпинели		+	
Крупнозернистый оливин до 15 мм		+	+
Текстуры	+	+	+
Удлиненные кристаллы оливина	+		
Реликты высокомагнезиального		+	
Присутствие клинопироксена (редко)	+		+

Доказательством мантийного происхождения некоторых изученных ксенолитов могут служить данные о содержании микроэлементов в оливине и составы хромшпинели, которые широко используются для различения мантийного и магматического происхождения пород (Kamenetsky et al., 2001; De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013). Низкие содержания кальция ( $80 \pm 27$  ppm Ca), титана ( $17 \pm 11$  ppm Ti) и алюминия ( $11 \pm 6$  ppm Al) в оливине гарцбургита из образцов с крупными кристаллами оливина (5-15 мм, образцы 210729-4К, 220723-5А; Рис. 3.6Б, Г) однозначно соответствуют мантийному оливину. Составы центральных зон некоторых крупных кристаллов шпинели имеют отношение Fe(II)/Fe(III), равное 3,3-3,9, и содержат не более 0,004-0,03 мас.%  $TiO_2$ , что указывает на мантийную шпинель и исключает кумуляты как возможный источник ксенолитов.

### **3.5.3. Андезит как вмещающая порода для мантийных ксенолитов.**

Присутствие мантийных ксенолитов в андезитовых породах – явление редкое, но не беспрецедентное (например, Conrad and Kay, 1984; Mukasa et al., 2007). Самым известным примером мантийных перидотитовых ксенолитов в андезитах является вулканическое поле Эль-Пеньон в Мексике (Mukasa et al., 2007). Как и породы Эль-Пеньона, ксенолитоносные породы Шивелуча представлены роговообманковыми магнезиальными андезитами ( $Mg\# = 55,5-58,9$ ; Gorbach and Portnyagin, 2011). Последние авторы предполагают, что наблюдаемые составы пород вулкана Шивелуч могли возникнуть в результате процесса гибридизации с участием примитивной базальтовой магмы мантийного происхождения и более эволюционировавшей магмы из коровых камер, но не исключают и непосредственно мантийного происхождения андезитов Шивелуча. В любом случае, андезитовые магмы Шивелуча могли вынести мантийные ксенолиты на поверхность.

Кроме андезитов, ксенолиты ультраосновного состава зафиксированы на Шивелуче в прослоях базальтовой пирокластики (Рис. 3.2В). Текстуры и фазовые составы у/о ксенолитов из базальта близко соответствуют у/о ксенолитам из андезитов, таким образом, предполагая их происхождение из единого источника.

### **3.5.4. Метасоматоз против десерпентинизации**

Присутствие волокнистого ортопироксена в мантийных ксенолитах может быть интерпретировано как следствие события десерпентинизации (например, Neumann et al., 2015). Однако гипотеза десерпентинизации не объясняет всех наблюдаемых фактов. Например, десерпентинизация ниже 800-900 °С обычно приводит к образованию специфической ортопироксен-оливин-хлоритовой ассоциации (Maurice et al., 2020), которая отсутствует в исследуемых породах. Более того, поскольку минералы подгруппы

серпентина имеют общую формулу  $D_3[Si_2O_5](OH)_4$ ,  $D = Mg, Fe, Ni, Mn$  и т.д., т.е. соотношение  $Me:Si = 3:2$ , десерпентинизация выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию мелкокристаллических агрегатов ортопироксен + оливин, подобных тем, что показаны на Рис. 3d в работе Maurice et al. (2020). Таких агрегатов среди исследованных образцов не наблюдалось. Текстуры, обнаруженные в наших ксенолитах, такие как на Рис. 3.7, 3.9, где крупные кристаллы оливина окружены волокнистым ортопироксеном, вряд ли образовались в результате десерпентинизации. Более того, образование почти мономинеральных ортопироксенитов не может быть объяснено только десерпентинизацией. Появление флогопита, амфибола и кислого стекла (Рис. 3.8, 3.10) также не может быть объяснено в рамках десерпентинизации. Кроме того, десерпентинизация не может объяснить наблюдаемые высокие концентрации серы и меди (Таблицы 3.3, 3.4), что предполагает добавление элементов из внешних источников. Приведенные выше аргументы свидетельствуют в пользу метасоматоза, а не десерпентинизации пород. Ранее, исходя из аналогичных соображений, Bryant et al. (2007) пришли к выводу, что «ксенолиты Шивелуча, вероятно, не имели историю серпентинизации, и поэтому они, вероятно, не являются фрагментами офиолитов...». Этот вывод важен, поскольку выходы серпентинизированных офиолитов известны во многих местах на Камчатке, включая офиолиты Камчатского Мыса в 110 км к востоку от Шивелуча.

### **3.5.5. Метасоматический агент или взаимодействие с вмещающим расплавом**

Текстурные особенности и минеральный состав изученных гарцбургитов привели Bryant et al. (2007) к выводу, что метасоматические преобразования ксенолитов Шивелуча не связаны с реакцией с вмещающим андезитовым расплавом. По нашим данным, как текстура, так и минеральный состав внутренних областей гарцбургитовых ксенолитов существенно отличаются от зоны контакта ксенолита с вмещающим расплавом. Ортопироксеновые прожилки, пересекающие оливиновую матрицу (Рис. 3.6.А, В), и волокнистые/радиальные агрегаты ортопироксена (Рис. 3.6Б, Г, Рис. 3.7) имеют магнезиальность  $Mg\#86-91$ , тогда как зоны контакта в основном сложены амфиболом и флогопитом. Напротив, ортопироксен на контакте с андезитовым расплавом (рис. 3.10В) существенно менее магнезиальный и имеет тот же состав, что и ликвидусный ортопироксен из андезита ( $Mg\#71-73$ ). В зонах контакта гарцбургита с базальтовым расплавом появляется зеленый клинопироксен, отсутствующий в других местах. Можно сделать вывод, что ксенолиты, рассматриваемые в данном исследовании, претерпели метасоматические изменения в мантии при взаимодействии с метасоматическими агентами, отличными по составу от вмещающего андезитового или

базальтового расплава. Высокая магниальность ортопироксена в ксенолитах свидетельствует о том, что агенты метасоматоза содержали мало железа.

### **3.5.5. Ангидрит в гарцбургитовых ксенолитах: высокотемпературный метасоматический или низкотемпературный/гидротермальный**

Насколько нам известно, ангидрит никогда ранее не был описан в мантийных и вообще в ультраосновных породах, если только он не заключен в расплавных включениях (Métrich et al., 1999; Benard et al., 2018). Следовательно, нам нужны веские доказательства того, что происхождение ангидрита связано с высокотемпературными процессами (например, метасоматоз под воздействием слэб-расплава или слэб-флюида), а не с поздними преобразованиями пород в ходе гидротермальной или фумарольной активности. На наш взгляд, такими доказательствами могут служить следующие факты: (1) хорошо сформированные, хотя и округлые кристаллы ангидрита, встречающиеся в интерстициальном стекле, а также глобулы ангидрита; (2) сульфидные глобулы в ангидрите (Рис. 3.12, 3.13Е), поскольку это требует присутствия жидкого сульфидного расплава с температурой  $> 1000$  °С при формировании агрегатов ангидрита; (3) включения ангидрита, рассеянные в первичных мантийных минералах (оливин, хромшпинель), без признаков вторичных изменений (Рис. 3.10А); и (4) спектры концентраций РЗЭ в ангидрите и в особенности европиевый максимум, комплементарный к европиевому минимуму в интерстициальных стёклах ксенолитов (Рис. 3.15). Частая ассоциация ангидрита с интерстициальным стеклом может свидетельствовать о том, что перенос сульфатной серы происходил вместе с богатым кремнеземом слэб-расплавом.

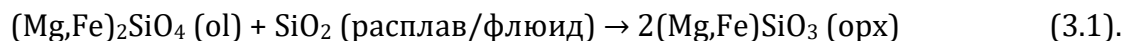
### **3.5.6. Происхождение серы**

Среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  для всех ксенолитов гарцбургитов вулкана Шивелуч (Табл. 3.8) составляет +4,5‰, считая вместе сульфидные и сульфатные минералы. Это значение совпадает с изотопным составом серы в эруптивных газах Толбачика (+4,5‰) и очень близко к среднему изотопному составу серы в газах вулканов Курильских островов (+4,2‰, Taran et al, 2018), а также к средним изотопным составам серы газов в газах надсубдукционных вулканов по всему миру (+4,6‰, Kagoshima et al., 2015). Изотопные составы серы в расплавных включениях из базальта Толбачика (+4,8‰, Zelenski et al., 2022b) и серы в фумарольных минералах из шлаковых конусов Толбачика (+4,2‰) также близки к составу серы в ксенолитах. С другой стороны, изотопный состав серы в ксенолитах Шивелуча существенно отличается от мантийных значений  $\delta^{34}\text{S} = +0,5$ ‰ для примитивной мантии и

–1.1‰ для мантии MORB (Chaussidon et al., 1989; Labidi et al., 2012; Seal, 2006). Значительная часть серы в ксенолитах имеет не мантийное (субдукционное) происхождение.

### 3.5.7. Мантийный метасоматоз в присутствии серы

Содержание Ni в перидотитах верхней литосферной мантии составляет в среднем 0,4 мас. % NiO, но варьирует в диапазоне 0,15-0,45 мас. % NiO (Sato, 1977, Sobolev et al., 2005 и др.). Оливин из мантийных перидотитов может реагировать с водным силикатным расплавом или слэб-флюидом по реакции:



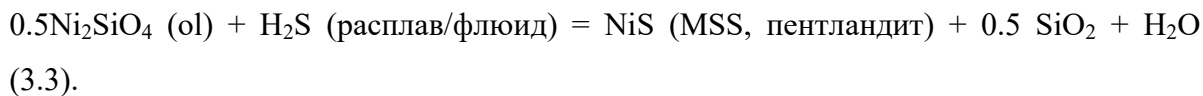
(Kelemen et al., 1998; Sobolev et al., 2005; Grant et al., 2016). Реакция приводит к увеличению содержания ортопироксена в породе, вплоть до полного исчезновения оливина. Последующее частичное плавление образовавшегося «гибридного» пироксенита (Sobolev et al., 2005) приводит к образованию магм, одновременно обогащенных Ni и SiO<sub>2</sub> по сравнению с магмами, образовавшимися при частичном плавлении оливин-содержащих мантийных перидотитов (Sobolev et al., 2005; 2007). Набор текстур, наблюдаемых в ксенолитах Шивелуча, особенно переход от скоплений и прожилков ортопироксена в оливиновой матрице (Рис. 3.6А) к остаткам кристаллов оливина в волокнистом и лучистом ортопироксене (Рис. 3.6Б) и в конечном итоге к породе, полностью состоящей из ортопироксена (Рис. 3.5Е), указывает на возможное метасоматическое замещение оливина ортопироксеном в соответствии с реакцией (3.1).

Гипотеза, предложенная Sobolev et al., (2005, 2007), не учитывает поведение никеля при метасоматическом замещении перидотита на пироксенит. Равновесное распределение  $K_{\text{Ni}}^{\text{ol/opx}} = 4.2$  (Milke et al., 2011) предполагает, что никель обогащает остаточный оливин в реакции (3.1) (Ishimaru and Arai, 2008; Milke et al., 2011; Grant et al., 2016). Учитывая присутствие никеля в оливине, реакцию (1) можно переписать следующим образом (коэффициенты приблизительные):

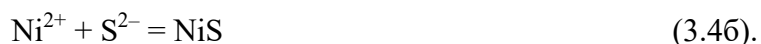
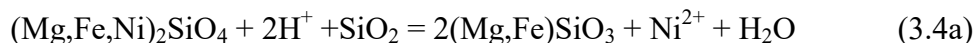


где Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – никелевая молекула оливина (например, Ishimaru and Arai, 2008). Когда оливин частично замещается ортопироксеном по реакции (3.2), ожидается образование богатых никелем контактовых зон оливина, прилегающих к границе оливин-ортопироксен (Ishimaru and Arai, 2008; Milke et al., 2011). Однако в случае метасоматизированных гарцбургитов Шивелуча никаких контактовых зон в оливине и обогащения Ni на границе ol-орх не наблюдалось (Рис. 3.17). Вместо этого в породе присутствуют Ni-содержащие сульфиды. Мы

предполагаем, что остаточный оливин не обогащен никелем из-за перераспределения последнего в сульфид в присутствии сульфид-ионов ( $S^{2-}$ ) в метасоматической среде, согласно упрощенной реакции:



Поскольку никель заключен в оливине в нерастворимой форме, условием реакции (3.3) является извлечение никеля из оливина в расплав или во флюид. Весь процесс можно записать в виде двухстадийной реакции (коэффициенты приблизительные):



Ключевым фактором для образования сульфидов Ni является реакция (3.4a), приводящая к образованию ортопироксена и высвобождению Ni из оливина.

### **3.5.8. Сульфидно-сульфатная ассоциация и состояние окисления серы в расплаве/флюиде, отделяющемся от слэба**

Условием сосуществования сульфида и сульфата в расплаве является  $fO_2$ , в диапазоне QFM+1...+1.5 (Jugo, 2009; Marini et al., 2011). Интервал сосуществования  $S^{2-}-SO_4^{2+}$  зависит от давления и смещается в сторону более окислительных условий при высоких давлениях (Matjuschkin et al., 2016). Фугитивность кислорода для гарцбургитовых ксенолитов была рассчитана с помощью оливин-шпинелевого оксибарометра (Ballhaus et al., 1991). Рассчитанный диапазон  $fO_2$  для большинства измеренных минеральных пар составляет  $\Delta QFM = +1.4...+2.8$ . Это значение близко к данным, полученным ранее для аналогичных ксенолитов (Bryant et al., 2007), но выше, чем требуется для сульфидно-сульфатного сосуществования.

Однако было обнаружено, что, по крайней мере, в двух образцах (#210729-4К и #220726-2) присутствуют кристаллы хромшпинели с явно выраженной зональностью по всем элементам (Рис. 3.10Е, 3.11). Эти кристаллы шпинели характеризуются высоким отношением  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , достигающим 3,9, и низким содержанием титана (40 – 300 ppm) в ядрах. Предположительно, периферийная часть шпинели претерпела более поздние метасоматические изменения, окислилась и обогатилась титаном в процессе метасоматоза. Наименее магнезиальный оливин в данных ксенолитах имеет магнезиальность Mg#88.6. Для внутренней согласованности мы провели окислительно-восстановительные расчеты для всех образцов, используя средний состав оливина Fo90.6. Рассчитанное окислительно-восстановительное состояние пород до эпизода метасоматоза соответствует  $fO_2 = QFM$

+0,69...+1,44, что согласуется с одновременным присутствием в ксенолитах сульфидных и сульфатных глобул.

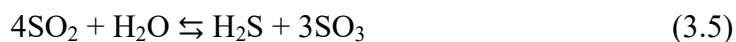
Низкое значение  $fO_2$ , рассчитанное по методике Ballhaus et al. (1991) и с использованием составов в ядрах шпинели, близко согласуется с другой оценкой, сделанной на основе распределения Ni в парах сульфид-оливин (Barnes et al., 2013). Измерения составов в пределах около 5-10 мкм от границ минералов и расчет по Barnes et al., (2013) указывают на относительно восстановительные условия при  $fO_2 = QFM+1\pm 0,5$ . Наблюдаемое расхождение в  $fO_2$  между разными образцами, вероятно, связано с поздним окислением большинства ксенолитов во время транспортировки вместе с вмещающим расплавом, когда сульфидно-сульфатная ассоциация уже сформировалась и сохранилась по кинетическим причинам.

Зоны субдукции являются важными геологическими структурами, которые играют решающую роль в геодинамическом цикле серы. Однако формы транспорта, степени окисления и изотопные составы серы во флюидах и расплавах, отделяющихся от погружающейся литосферной плиты, остается предметом дискуссий (Jégo and Dasgupta, 2013; Kagoshima et al., 2015; Pons et al., 2016; Bénard et al., 2018; Lee et al., 2018; Tomkins and Evans, 2015; Li et al., 2020 и т.д.). Некоторые исследования предполагают, что в слэб-флюидах и слэб-расплавах преобладают окисленные формы серы (Pons et al., 2016; Walters et al., 2019), в то время как другие пришли к выводу, слэб-флюиды/расплавы переносят в основном восстановленную (т.е. сульфидную) серу (Jégo and Dasgupta, 2013; Li et al., 2020).

До сих пор были известны лишь редкие прямые свидетельства присутствия той или иной формы серы в слэб-производных расплавах или флюидах, сохранившихся в расплавных или флюидных включениях. Например, Metrich et al. (1999) описали многофазные включения в оливине из гарцбургитовых ксенолитов острова Батан с одновременным присутствием сульфида, сульфата (ангидрита), ортопироксена и флюида. Benard et al. (2018) наблюдали многофазные расплавные включения с ангидритом и сульфатсодержащим стеклом в хромшпинели из ксенолитов Авачинского вулкана (Камчатка). Одним из аргументов в пользу отсутствия сульфатов в субдукционных флюидах является редкость сульфатных включений в мантийных ксенолитах (Li et al., 2020).

Данные настоящей работы однозначно свидетельствуют о том, что в метасоматизированных ксенолитах мантийного клина вместе с сульфидами могут встречаться значительные количества сульфатных минералов, в том числе включения сульфидного расплава в сульфате (Рис. 3.12, 3.13Е). Наиболее правдоподобным объяснением сосуществования сульфидов и сульфатов является предположение, что приток серы происходит одновременно в окисленном и восстановленном валентных состояниях (Jégo and

Dasgupta, 2013; Debret and Sverjensky, 2017; Tomkins and Evans, 2015, Muth and Wallace, 2022, и ссылки из этих работ). Образование окисленной ( $S^{6+}$ ) и восстановленной ( $S^{2-}$ ) форм серы может также происходить *in situ* за счет диспропорционирования  $SO_2$ , который является одним из основных компонентов магматических флюидов:



Вывод восстановленной серы ( $H_2S$ ) из системы в результате осаждения сульфидов смещает равновесие в реакции (3.5) вправо, и окисленная форма серы ( $SO_3$ ) взаимодействует с присутствующим в системе кальцием, образуя устойчивый сульфат - ангидрит:



Гипотеза о диспропорционировании  $SO_2$  косвенно подтверждается соотношением сульфидной и сульфатной серы в образцах гарцбургита, которое в среднем близко к 1:1,83, но в некоторых образцах может достигать 1:6 и более. Более подробно возможное диспропорционирование серы было рассмотрено в главе 2 настоящей Диссертации.

### 3.5.9. Масс-баланс никеля

Оценка масс-баланса для ксенолитов Шивелуча показывает, что в гарцбургите тип II ~50% общего количества Ni заключено в сульфидах. Более низкие концентрации Ni в гарцбургите по сравнению с дунитом объясняются простым разбавлением при добавлении  $SiO_2$  и других катионов в процессе метасоматоза. Для расчета баланса метасоматической массы мы изучили средний состав пяти образцов дунита и оливиновой матрицы в гарцбургите тип I, который, по мнению Bryant et al. (2007), может представлять собой дунитовый протолит под Шивелучем, служащий исходным материалом для дальнейших метасоматических преобразований. Протолит предположительно содержит в среднем 295 ppm S, 2100 ppm Ni и 25 ppm Cu. Напротив, гарцбургит тип II обогащен серой и медью, в среднем 5440 ppm S и 202 ppm Cu, но обеднен никелем (1465 ppm Ni). Среднее весовое соотношение  $S^{2-}:S^{6+}$  составляет  $\approx 1:1,83$  (Табл. 3.8), или сульфидная сера составляет 35% от общего количества серы. Таким образом, среднее количество сульфидной серы, присутствующей в гарцбургите типа II, составляет около 1922 ppm  $S^{2-}$ . Если предположить, что в среднем сульфиды содержат 38,0 мас. % S, 38,1 мас. % Fe, 16,6 мас. % Ni и 7,2 мас. % Cu (Zelenski et al., 2024, Дополнительная Таблица 7), то 2176 ppm  $S^{2-}$  будет соответствовать ~840 ppm Ni, содержащегося в сульфидах. Кроме того, содержание Ni в силикатах в количестве 830 ppm Ni(sil) было рассчитано на основе минерального состава породы, который состоит примерно из 41% оливина + 59% ортопироксена (Табл. 3.3, 3.4). Простое

добавление кремнезема к исходному дуниту (46,1% SiO<sub>2</sub>, 2100 ppm Ni) даст 1680 ppm Ni в полученном гарцбургите, что довольно близко к расчетному значению.

### 3.6. Выводы

1. Метасоматизированные гарцбургиты мантийного клина под вулканом Шивелуч (Камчатка) содержат скопления Fe-Ni сульфидов, включая MSS и высоконикелевый пентландит, наряду с подчиненным количеством медистых сульфидов. Сульфиды составляют до 0,75 мас.% от массы породы и встречаются в стабильной ассоциации с ортопироксеном и сульфатом кальция – ангидритом.

2. Предполагается, что сульфид-сульфатная ассоциация образовалась в ходе метасоматического замещения оливина на ортопироксен под воздействием субдукционных расплавов/флюидов, богатых SiO<sub>2</sub>, и содержащих значительное количество серы. Ключевым фактором образования сульфидов никеля является метасоматическая реакция  $(\text{Mg,Fe,Ni})_2\text{SiO}_4 (\text{ol}) + 2\text{H}^+ + \text{SiO}_2 (\text{богатый SiO}_2 \text{ расплав/флюид}) = 2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 (\text{орх}) + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ . Эта реакция приводит к образованию ортопироксена и высвобождению никеля в реакционно способной форме из кристаллической решетки оливина. Впоследствии реакционноспособный никель в присутствии H<sub>2</sub>S (S<sup>2-</sup>) образует сульфиды Ni (MSS, пентландит). Медь, по-видимому, была привнесена с расплавом или флюидом. Масс-балансовые расчеты для ксенолитов вулкана Шивелуч показывают, что около 50 % Ni перераспределяется из оливина в Fe-Ni сульфиды.

3. Сосуществование сульфидов и сульфатов можно объяснить притоком серы, происходящим одновременно в окисленном и восстановленном валентных состояниях (S<sup>2-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), что соответствует окислительно-восстановительному состоянию системы при  $f\text{O}_2 = \text{QFM} + 0,69...+1,44$ . Правдоподобной представляется также гипотеза о локальном диспропорционировании SO<sub>2</sub> из водного флюида по реакции  $4\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 3\text{SO}_3$ .

4. Скопления богатых Ni-Cu сульфидов в метасоматизированной мантии могут выступать в качестве промежуточного минерала-хозяина для никеля, меди и серы, обеспечивая тем самым расплавы, содержащие серу на уровне насыщения сульфидами, и одновременно обогащаясь никелем и медью в ходе последующего частичного плавления мантийного перидотита.

## Глава 4. Жидкостная сульфидно-силикатная несмесимость в окисленных надсубдукционных магмах

### 4.1. Введение

Сульфидный расплав отделяется от силикатного, если концентрация сульфидной серы  $S^{2-}$  (обычно в виде FeS, Mungall, 2002) в силикатном расплаве превышает содержание серы при насыщении расплава сульфидами (SCSS – Sulfur Content at Sulfide Saturation, например, Li and Ripley, 2005; O'Neill and Mavrogenes, 2002; Wykes et al., 2014). Халькофильные и высокосидерофильные элементы (Cu, Ni, Au, ЭПГ – элементы платиновой группы, и т.д.) присутствуют в силикатном расплаве в низких концентрациях, но обладают высокими коэффициентами распределения в системе «сульфидный расплав – силикатный расплав». За счет этого свойства сульфидная жидкость после отделения от силикатного расплава может накапливать значительные количества халькофильных и высокосидерофильных элементов, извлекая их из расплава. Из-за высокого удельного веса сульфидный расплав имеет тенденцию накапливаться в нижних частях магматических камер, которые становятся потенциальными месторождениями Cu-Ni-(PGE) магматических сульфидных руд (например, Naldrett, 2004). Явление сульфидно-силикатной несмесимости играет ключевую роль в формировании магматических сульфидных руд и широко изучено как экспериментально (например, Holzheid, 2010; Jugo et al., 2005; Jugo et al., 2010; O'Neill and Mavrogenes, 2002; Peach and Mathez, 1993; Smythe et al., 2017), так и теоретически (например, Ariskin et al., 2013; Mungall, 2002; Zhang, 2015).

Капельки сульфидов микронного размера и расплавные включения с сульфидами иногда встречаются в закалочных стеклах подводных извержений или ранних магматических фазах (оливин, шпинель), которые кристаллизуются из примитивных расплавов в зоне спрединга или внутриплитных подводных излияний (например, Ackermann et al., 1998; Czamanske and Moore, 1977; Francis, 1990; Gurenko et al., 1987; Kamenetsky et al., 2013; Mathez, 1976; Patten et al., 2012; Peach et al., 1990; Stone and Fleet, 1991). Хотя надсубдукционные базальтовые магмы обычно богаты серой (Wallace and Edmonds, 2011) и потенциально могут отделять сульфиды, такие магмы более окислены, чем базальты срединно-океанических хребтов и внутриплитных океанических вулканов (например, Evans et al., 2012; Richards, 2015 и ссылки оттуда), в диапазоне  $fO_2$  от QFM+1 до QFM+3 для большинства образцов (см. обзор в Matjuschkin et al., 2016 и ссылки оттуда). Поскольку при  $fO_2 > QFM+1 \dots 1.5$  сера существует в основном в виде сульфата (например, Jugo et al., 2005; Jugo et al., 2010), не ожидается, что в надсубдукционных базальтах может происходить

отделение сульфидных жидкостей, если только магма не будет восстановлена графитом или другими внешними восстановителями из ассимилированных вмещающих пород (Tomkins et al., 2012) или посредством реакций диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) с богатыми кальцием вмещающими породами (Henley et al., 2015; Mavrogenes and Blundy, 2017). Исключение составляют Cu-Fe сульфиды, захваченные в виде включений в минералы в эволюционировавших надсубдукционных магмах (например, Humphreys et al., 2015; Nadeau et al., 2010 и ссылки на них), что связано либо с изменением содержания летучих (Humphreys et al., 2015), либо с кристаллизацией магнетита (Jenner et al., 2010). Такие поздние сульфиды обычно богаты Cu, бедны Ni- и PGE и никогда не образуют крупных скоплений, в отличие от ранних магматических сульфидов, богатых Ni-PGE, из богатых Mg примитивных расплавов (Naldrett, 2004).

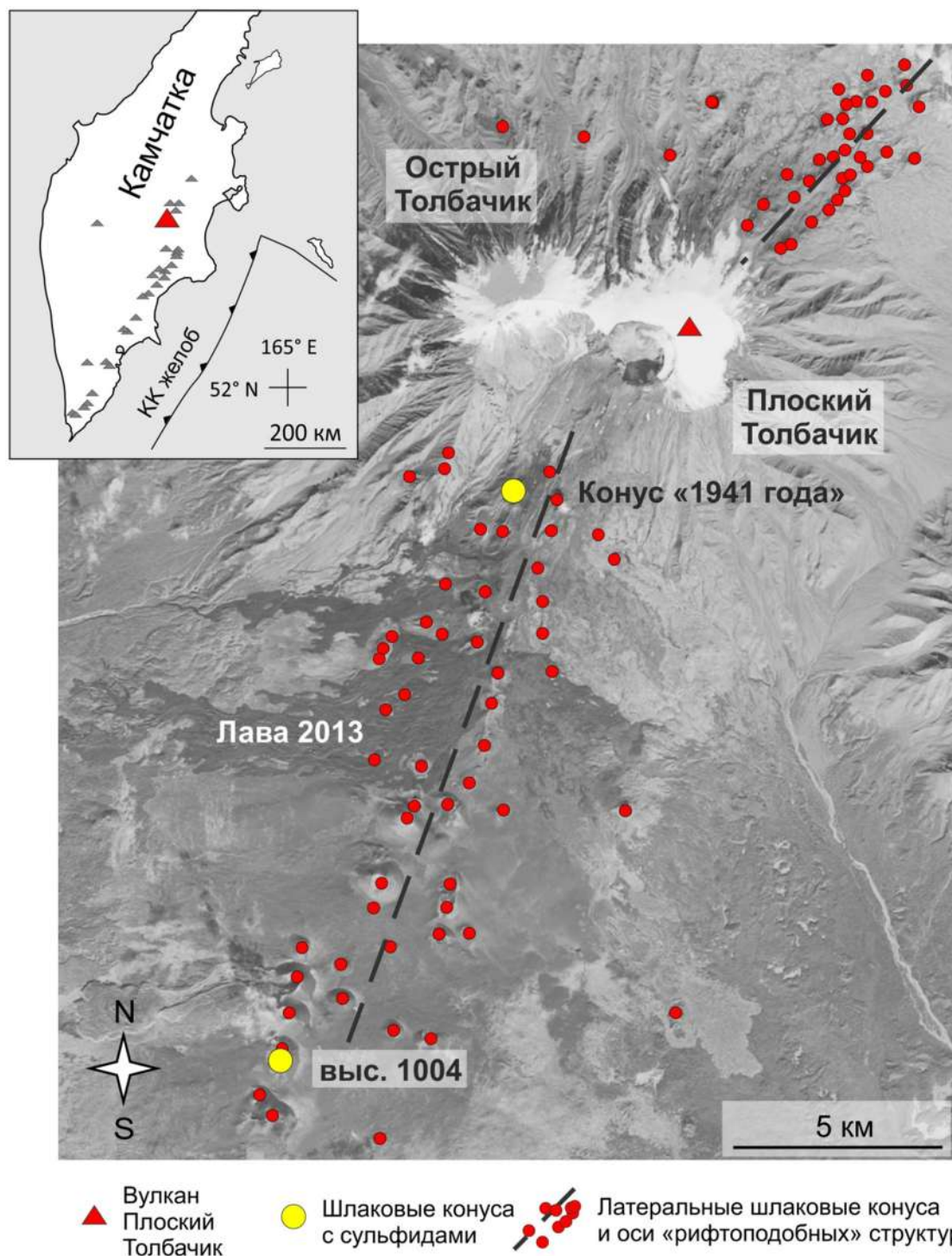
Прямые свидетельства зарождения сульфидных расплавов в континентальных условиях или в зоне субдукции частично или полностью уничтожаются в результате окисления сульфидных расплавов отделяющимися от магмы флюидами (например, Keith et al., 1997; Larocque et al., 2000; Wilkinson, 2013), растворением сульфидов при подъеме магмы к поверхности (O'Neill and Mavrogenes, 2002) и перекристаллизацией сульфидов в твердом состоянии. Единственный способ исследовать примитивные сульфидные расплавы в момент отделения сульфидного расплава от магмы – это использовать включения в ранних магматических минералах (оливин и хромшпинель). Сульфиды могут захватываться при росте минералов либо непосредственно в кристалл, либо вместе с расплавом входят в многофазное расплавное включение. Однако породы с сульфидными включениями в окисленных надсубдукционных магмах встречаются весьма редко.

В настоящей главе мы исследуем сульфидные глобулы микронного размера, заключенные в фенокристаллах оливина из базальтов вулкана Толбачик (Камчатка), шлаковый конус извержения 1941 года. Мы показываем, что насыщение сульфидами произошло в примитивной базальтовой магме ( $\text{Mg\# } 62$ ) и сохранялось во время кристаллизации оливина, несмотря на окисленный характер расплава ( $\text{QFM}+1.3\dots 1.5$ ). Мы также обсуждаем триггеры сульфидного насыщения для данного конкретного случая и делаем выводы о возможных путях дальнейшей эволюции сульфидных расплавов.

#### **4.2. Геологическое описание: вулкан Толбачик и исследуемые породы**

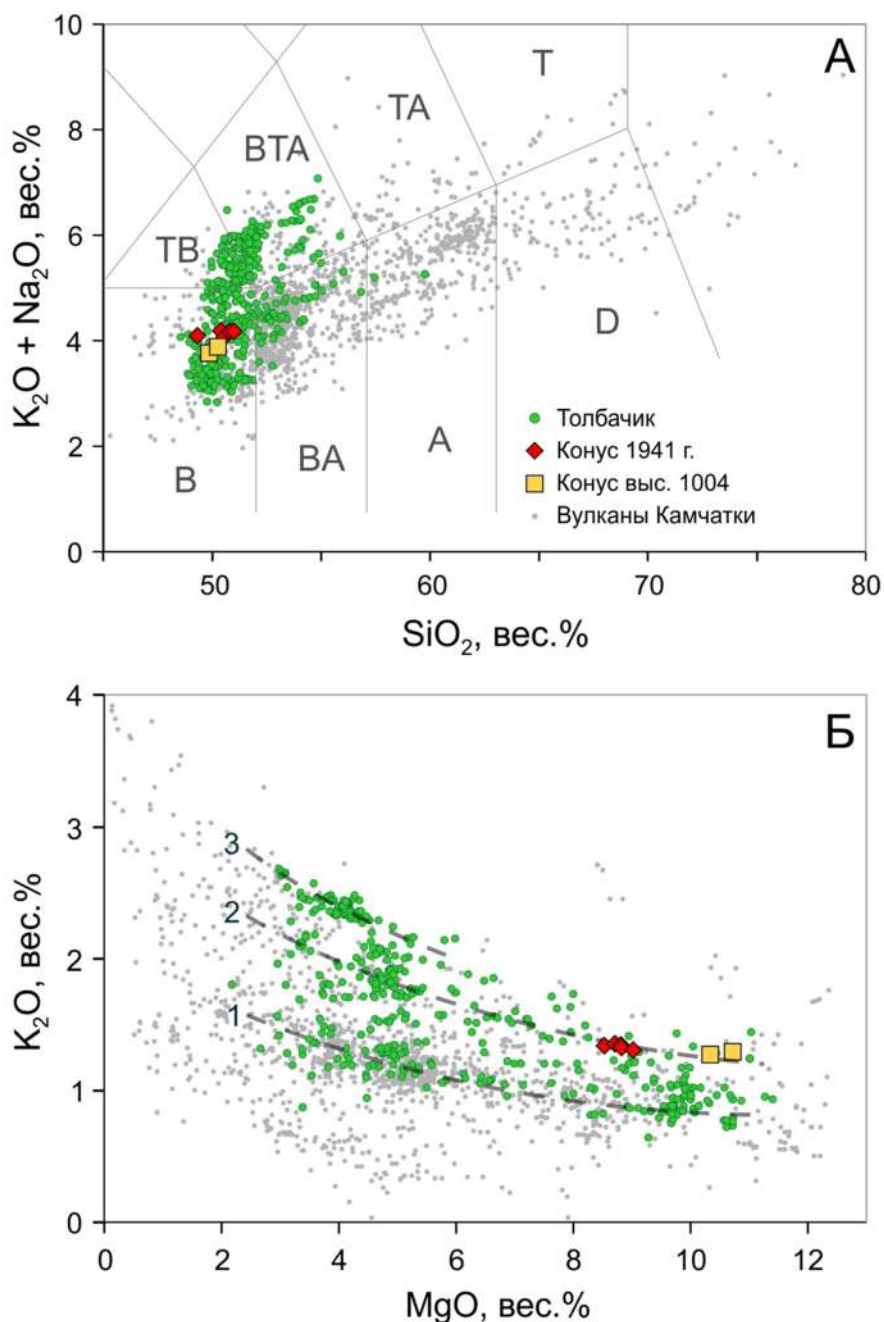
Вулканический комплекс Толбачик в центральной части Центрально-Камчатской депрессии (ЦКД) – самый южный действующий вулкан из Ключевской группы вулканов на Камчатке. Камчатка принадлежит к северному фрагменту Курило-Камчатской вулканической дуги протяженностью около 1950 км. Вулканизм на Камчатке обусловлен

субдукцией Тихоокеанской плиты, которая движется в северо-западном направлении со скоростью  $\sim 80$  мм/год (DeMets et al., 1990; Steblou et al., 2003). Субдуцирующая плита относительно холодная, ее возраст оценивается в  $\sim 90$  млн лет (Gorbatov et al., 1997). Глубина поверхности Мохо под Толбачиком оценивается в 30–42 км, с неопределенностью из-за «постепенного перехода от коры к верхнемантийным породам» (Iwasaki et al., 2013).



**Рисунок 4.1.** Вулкан Толбачик с прилегающими к нему шлаковыми конусами («Рифтовые зоны») и лавовыми полями. Показано местоположение конусов «Извержение 1941 г.» и

«конус Высота 1004», кристаллы оливина из которых содержат включения сульфидного расплава.



**Рисунок 4.2.** Составы базальтов шлакового конуса 1941 г. и конуса Высота 1004 в сравнении с другими лавами вулкана Толбачик и остальными вулканами Камчатки. (А) Диаграмма общей щелочности против  $SiO_2$ . (Б) Диаграмма  $MgO - K_2O$ . Числа в (Б) обозначают два отчетливых тренда для пород Толбачика: 1 – среднекалийевые породы; 2 – высококалийевые породы. Лавы извержения 2012–2013 гг. образуют короткий самостоятельный тренд 3. Данные для Толбачика взяты из работ Churikova et al., (2015); Portnyagin et al. (2007) и Volynets et al. (2015); данные для остальных вулканов Камчатки из базы данных Geogoc.

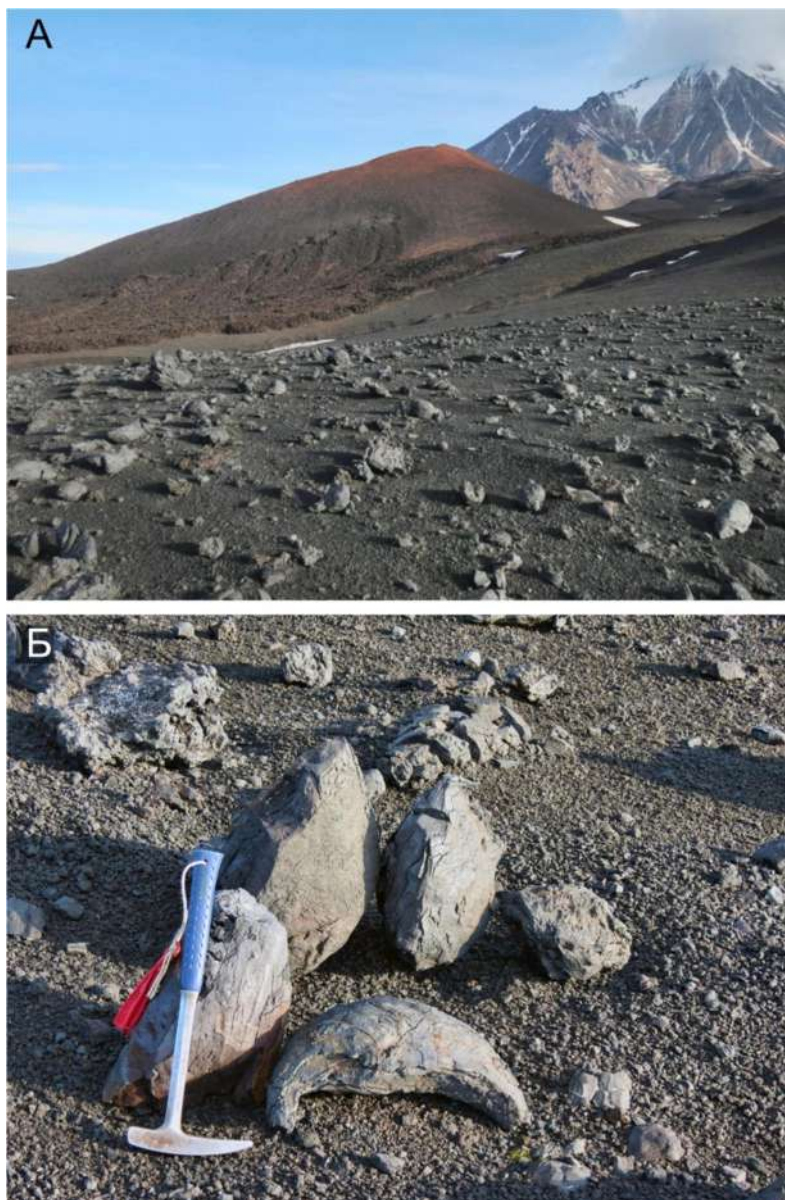
Глубина сейсмофокальной зоны (Беньюфа) под Толбачиком составляет  $\sim 180$  км (Gorbatov et al., 1997). Вулкан характеризуется аномально высокой продуктивностью. Три вулкана Ключевской группы (Толбачик, Ключевской и Шивелуч) за последние 80 лет (время

наблюдений) извергли на поверхность около  $2 \text{ км}^3$  лавы и тефры в эквиваленте плотной породы ( $\sim 5.4 \cdot 10^9$  тонн), что делает эти вулканы самыми продуктивными надсубдукционными вулканами на Земле (Portnyagin et al., 2005). Для объяснения аномально высокой продуктивности Толбачика и других вулканов ЦКД была предложена концепция мантийного апвеллинга в сочетании с декомпрессионным плавлением и флюид-обусловленным плавлением мантийного клина (Portnyagin et al., 2005).

Вулканический комплекс Толбачик состоит из стратовулкана Острый Толбачик (высота 3682 м, потухший), стратовулкана Плоский Толбачик (3086 м, действующий) и двух зон из >170 моногенных шлаковых конусов и связанных с ними лавовых полей, которые простираются к северо-востоку и юго-западу от вулкана Плоский Толбачик (Рис. 4.1). Плоский Толбачик известен своими крупными эффузивными извержениями маловязкой базальтовой магмы. Подробный литературный обзор структуры литосферы и тектонической обстановки региона приводится в работах Churikova et al. (2015) и Portnyagin et al. (2007). Недавний обзор магматической системы вулкана Толбачик был представлен в работе Belousov et al. (2015). Химический состав и петрографические характеристики пород Толбачика можно найти в опубликованной литературе (например, Churikova et al., 2015; Portnyagin et al., 2007; Portnyagin et al., 2015).

Породы Толбачика варьируют от магнезиальных базальтов до базальтовых трахиандезитов (Рис. 4.2) и имеют бимодальное распределение MgO, варьирующее от 3 до 5,5 мас.% MgO (низкомагнезиальные высокоглиноземистые базальты и трахиандезибазальты) и от 8 до 11,5 мас.% MgO (высокомагнезиальные базальты). Высокоглиноземистые базальты составляют > 90% от общего количества изверженного материала. Считается, что высокомагнезиальные базальты Толбачика представляют магмы, близкие по составу к первичным мантийным магмам (primary magmas), формирующимся в мантии как результат частичного плавления перидотита, и являются одними из самых примитивных надсубдукционных пород в мире (Portnyagin et al., 2007). Как высоко-, так и низкомагнезиальные породы Толбачика относятся либо к среднекалиевой, либо к высококалиевой сериям пород (Рис. 4.2). Существование серии с высоким содержанием калия было приписано мантийному апвеллингу вследствие внутридугового растяжения (Churikova et al., 2015). Альтернативно, составы вулканической серии Толбачика с аномально широким диапазоном (в 5–8 раз) концентраций несовместимых элементов (K, Rb, Nb, Ba) при заданном содержании MgO соответствуют модели фракционной кристаллизации с пополнением резервуара (Portnyagin et al., 2015). Базальты конуса извержения 1941 г. (Рис. 4.3) и конуса Высота 1004 классифицируются как базальты с высоким содержанием магния и

калия (Рис. 4.2) и содержат вкрапленники оливина с сульфидными глобулами, которые являются предметом данного исследования.



**Рисунок 4.3.** Объект исследования: магнезиальные оливиновые базальты, извержение вулкана Плоский Толбачик, конус 1941 года. (А) Общий вид конуса и шлаковые поля, усеянные вулканическими бомбами. На заднем плане видны склоны вулкана Острый Толбачик. (Б) Шлак и вулканические бомбы крупным планом.

**Таблица 4.1.** Локации отбора проба на шлаковых конусах Толбачика.

Локация	Наименование образца	°N	°E	Тип образца	Вес, кг
Конус 1941 г.	Tol-1 (220914-1)	55.7903	160.3349	Лава	15
	Tol-2 (220914-2)	55.7890	160.3372	Бомба	15
	Tol-4 (220914-4)	55.79657	160.3340	Шлак	20
	Tol-3 (030716-3)	55.7926	160.3398	Шлак	10
	Tol-5 (030716-5)	55.7884	160.3369	Бомба	20
	Tol-6 (030716-6)	55.7899	160.3381	Шлак	10
Высота 1004	Tol-8 (250616-8)	55.6663	160.2373	Бомба	20

### 4.3. Образцы и методы

Образцы были отобраны с эруптивного конуса 1941 г. (вершина 55,7949° N, 160,3321° E, 2104 м над уровнем моря), в 3,5 км к юго-западу от края вершинной кальдеры Плоского Толбачика (Рис. 4.1, 4.3). Шлаковый конус имеет относительную высоту ~100 м, и открыт на юг. С южной стороны из кратера вытекает лавовый поток длиной 5 км. Прилегающая местность покрыта вулканическими бомбами и слоем шлака различной толщины (Рис. 4.3). Объем изверженного базальтового материала составляет ~0,07–0,10 км<sup>3</sup> (Пийп, 1946).

Образцы включают три пробы шлака, каждый весом около 10 кг; две пробы плотной лавы и две пробы вулканических бомб, в общей сложности >60 кг породы. Образцы шлака и бомб были отобраны на расстоянии ~200 м друг от друга (Таблица 4.1), но не выявили существенной разницы в составе породы и в содержании сульфидов. Образцы лавы и шлака были измельчены и просеяны, после чего была отделена фракция 0,3–1,5 мм в тяжелой жидкости с удельным весом 3,0. В качестве такой жидкости использовали 75% бромформа (CHBr<sub>3</sub>) + 25% метилендида (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>). Добавление метилендида ( $\rho = 3,32$ ) было необходимо из-за высокого удельного веса основной массы породы ( $\rho \sim 2,9\text{--}2,95$ ), который превышает удельный вес чистого бромформа ( $\rho = 2,89$ ). Кристаллы оливина из тяжелой фракции были помещены в чашку Петри, и исследованы в иммерсии под слоем спирта при помощи бинокулярного микроскопа. Среди ~200 000 исследованных кристаллов оливина было обнаружено около 1200 зерен оливина, содержащих сульфидные глобулы. Для дальнейших исследований были отобраны только кристаллы с крупными сульфидными глобулами ( $\geq 20$  мкм) и сульфидными «роями».

Часть кристаллов оливина с сульфидами подвергли прогреву при 1200 °C с последующей быстрой закалкой с целью гомогенизации сульфидного расплава. Кристаллы сульфидсодержащего оливина смешивали с порошком алмаза для поддержания восстановительной атмосферы, помещали в платиновую ампулу диаметром 2,5–3,0 мм, нагревали в вертикальной печи при 1200 °C в течение 5 мин, после чего быстро закаляли (~500 °C/c) в воде. Как непрогретые, так и прогретые сульфидные глобулы были выведены на поверхность, отполированы и исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром (Vega Tescan II XMU, Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия; Hitachi SU-70, Центральная научная лаборатория, Университет Тасмании, Хобарт). Содержание основных и следовых элементов в образцах пород было проанализировано методами XRF и ICP-MS в коммерческих лабораториях Geoscience Laboratories, Садбери, Онтарио. Концентрации основных элементов, S и Cl в стеклах из расплавных включений были измерены с помощью электронного микрозонда Cameca SX-100 (Институт геохимии и аналитической химии РАН,

Москва). Аналитические условия: ускоряющее напряжение 15 кВ и ток зонда 12 нА с расфокусированным пятном 10 мкм и временем счета 20–60 с; матричные эффекты были скорректированы с использованием метода ZAF.

Несколько десятков сульфидных глобул были извлечены из кристаллов оливина путем полного растворения силикатной части в теплой (~60 °С) 48% HF (плавиковая кислота). В такой среде сульфид подвергается умеренному поверхностному травлению от долей микрометра до нескольких микрометров, в то время как кристалл оливина размером 1 мм растворяется в течение 15 минут с образованием  $MgF_2$ . После извлечения сульфидных глобул, их фазовый состав был изучен при помощи рентгеновской дифракции (XRD) с использованием камеры Дебая-Шеррера диаметром 57,3 мм. Применялись следующие условия: излучение Fe K-alpha, ускоряющее напряжение 50 кВ, катодный ток 14 мА, вращение образца вокруг одной оси, время экспозиции 12 ч. Сульфидные глобулы целиком приклеивали на кончик стеклянной иглы, но не превращали в пудру. Подобная техника позволила нам оценить степень кристалличности глобул. Для сравнения фазового и химического состава исследованные при помощи XRD глобулы были помещены в эпоксидную шашку, отполированы и проанализированы с помощью SEM-EDS.

## 4.4. Результаты

### 4.4.1. Составы пород, оливина и расплавных включений

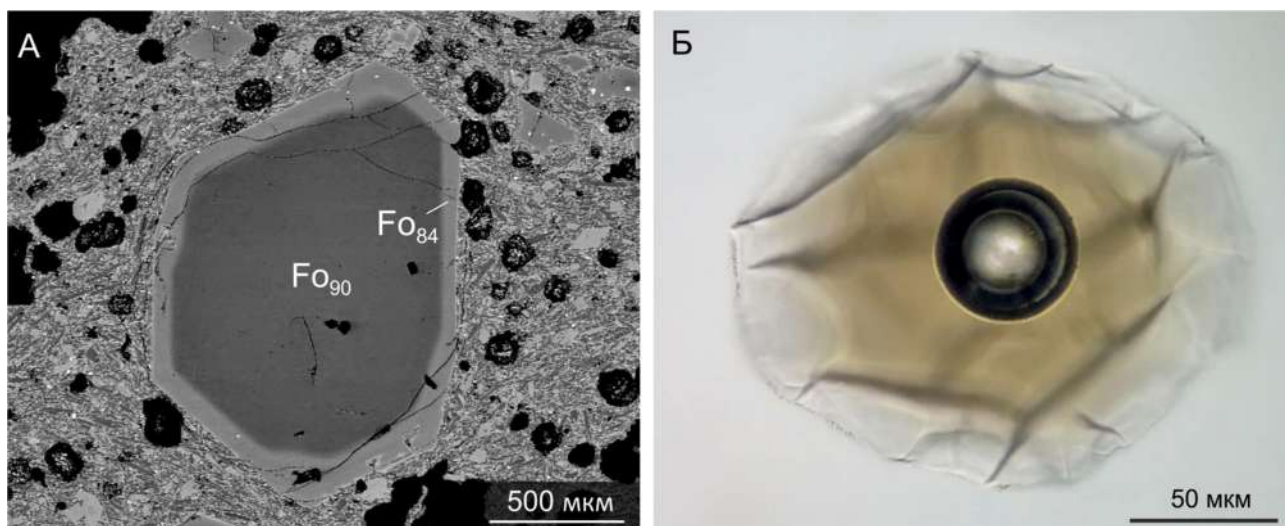
Магнезиальные базальты 1941 г. (50,5–51,0%  $SiO_2$  и 8,9%  $MgO$ ; Таблица 4.2) содержат 2–4 мас.% вкрапленников оливина, большинство из которых представляют собой кристаллы размером 1–5 мм ( $Mg\#85-91$ ; Рис. 4.4). Помимо оливина, порода содержит редкие вкрапленники клинопироксена и хромистой шпинели. Основная масса состоит из клинопироксена, плагиоклаза, титаномагнетита и стекла. Дополнительные образцы были взяты с конуса «Высота 1004» – доисторического шлакового конуса относительной высотой ~150 м (55,6753° N, 160,2369° E), расположенного в 15 км к юго-юго-западу от конуса 1941 г. (Рис. 4.1). Породы Высоты 1004 представляют собой как высокоглиноземистые, так и высокомагнезиальные базальты; последние по составу похожи на породы извержения 1941 г., но содержат больше вкрапленников оливина и клинопироксена (до 10%), что приводит к более высокому содержанию  $MgO$  (до 11,5 мас.%).

**Таблица 4.2.** Содержание главных и редких элементов в породах конусов 1941 и 1004.

Конус Ярлык	Конус 1941 г.					Высота 1004		
	Tol-1	Tol-2	Tol-4	K01-52	TOL-12-29	K01-29	K01-30	
Ссылка	Настоящая работа			Portnyagin et al., 2015	Churikova et al., 2015	Average, 1941	Portnyagin et al., 2015	
Оксид	вес. %							
SiO <sub>2</sub>	50.83	51	50.56	50.4	50.53	50.66	50.3	50.0
TiO <sub>2</sub>	1.24	1.23	1.2	1.25	1.27	1.24	1.25	1.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9	15	14.7	14.6	14.6	14.8	13.3	13.4
FeO	9.8	9.7	9.6	9.19	9.87	9.63	9.68	9.70
MnO	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.17	0.17
MgO	8.8	8.8	9	8.51	8.89	8.80	10.7	10.3
CaO	9.8	9.8	9.8	9.75	10.05	9.84	9.49	9.40
Na <sub>2</sub> O	2.8	2.8	2.8	2.85	2.8	2.81	2.60	2.53
K <sub>2</sub> O	1.4	1.3	1.3	1.34	1.39	1.35	1.29	1.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.38	0.38	0.36	0.38	0.38	0.38	0.33	0.36
Элемент	ppm							
Ba	322	318	314	316	252	304	312	315
Be	0.97	0.89	0.85	-	-	0.90	-	-
Cd	0.087	0.108	0.083	-	0.10	0.09	-	-
Ce	26.9	26.8	26.1	31.7	31.66	28.6	27.8	28.8
Co	42.5	43.1	42	41	-	42.2	46	46
Cr	404	320	366	431	745	453	621	590
Cs	0.81	0.74	0.76	-	1.16	0.87	-	-
Cu	170	166	159	-	281	194	128.8	131.8
Dy	4.64	4.59	4.5	-	5.16	4.72	-	-
Er	2.66	2.65	2.57	-	2.76	2.66	-	-
Eu	1.44	1.43	1.41	-	1.54	1.45	-	-
Ga	16.6	16.8	16.4	15.5	-	16.3	14.7	15.0
Gd	6.62	10.2	7	-	5.87	7.42	-	-
Hf	3.5	3.45	3.31	-	4.15	3.60	-	-
Ho	0.92	0.92	0.89	-	0.89	0.91	-	-
In	0.06	0.06	0.06	-	-	0.06	-	-
La	11	10.8	10.6	10.7	12.92	11.2	10.2	10.8
Li	8.9	9	8.8	-	-	8.90	-	-
Lu	0.37	0.36	0.36	-	0.43	0.38	-	-
Mo	0.55	2.3	1.05	-	-	1.30	-	-
Nb	3.56	3.63	3.4	2.8	4.93	3.66	2.3	2.6
Nd	19.7	19	18.9	21.2	22.21	20.2	20.2	20.3
Ni	165	132	143	128	231	160	184	168
Pb	3.5	3.7	3.4	2.7	3.45	3.35	2.7	5.2
Pr	4.19	4.07	4.05	-	4.57	4.22	-	-
Rb	30.9	29.3	28.9	30.0	41.52	32.1	30.9	31.0
Sb	0.25	0.27	0.24	-	-	0.25	-	-
Sc	30.5	29.5	29.9	33.1	-	30.8	36.5	37.4
Sm	4.89	4.91	4.73	-	5.62	5.04	-	-
Sn	1.73	1.78	1.48	-	1.48	1.62	-	-
Sr	300	300	303	284	-	297	288	288
Ta	0.23	0.23	0.22	-	0.31	0.25	-	-
Tb	0.74	0.74	0.73	-	0.87	0.77	-	-
Th	1.18	1.13	1.12	0.9	1.36	1.14	1.0	1.0
Ti	7237	7386	7149	-	-	7257	-	-
Tl	0.1	0.1	0.1	-	-	0.10	-	-
Tm	0.38	0.38	0.37	-	0.46	0.40	-	-

U	0.75	0.74	0.72	-	0.92	0.78	-	-
V	263	271	269	280	-	271	294	303
W	0.59	0.32	0.74	-	-	0.55	-	-
Y	25.6	24.9	24.8	25.0	28.42	25.7	25.3	25.4
Yb	2.44	2.42	2.37	-	2.77	2.50	-	-
Zn	97	97	91	86.6	72	88.7	86	86
Zr	141	147	136	133	209	153	124	125
					ppb			
Ru	0.54	0.48	0.34	-	-	0.45	-	-
Rh	0.32	0.33	0.29	-	-	0.31	-	-
Pd	7.55	7.8	8.09	-	-	7.8	-	-
Ir	0.76	0.72	0.52	-	-	0.67	-	-
Pt	6.37	6	5.81	-	-	6.1	-	-
Au	2.93	2.85	2.67	-	-	2.8	-	-

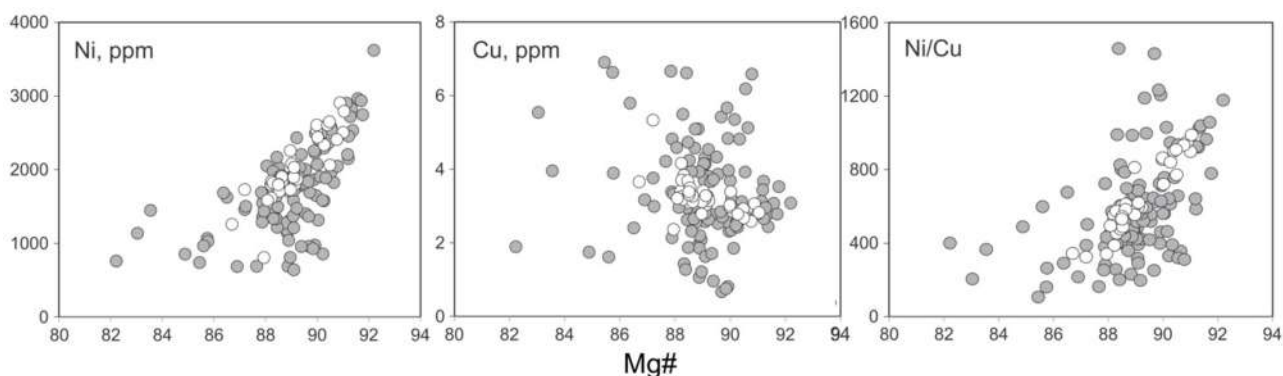
Большинство кристаллов показывают нормальную зональность от ядер Mg#88–92 до периферии Mg#82–85 с большинством составов между 88 и 91 мол.% форстерита (Рис. 4.4А). Вкрапления оливина содержат многочисленные включения кристаллов (хромшпинелида, клинопироксена и ортопироксена), силикатного расплава (стекловидного до частично кристаллизованного, Рис. 4.4Б), флюидных включений, сульфидных глобул и комбинаций перечисленных фаз в случайных пропорциях (Kamenetsky et al., 2018). Составы оливина, содержащего включения силикатного и сульфидного расплава, подробно описаны в работе Kamenetsky et al. (2017).



**Рисунок 4.4.** Фенокристаллы оливина и включения, присутствующие в оливине. (А) Фенокристалл магнезиального оливина Mg# 90 в пористой основной массе. Периферическая часть кристалла более железистая. (Б) Крупное природно-закаленное расплавленное включение в оливине, с контракционным пузырем.

Концентрации Ni и Cu в матрице кристаллов оливина, содержащих сульфидные включения (Рис. 4.5), представляют особый интерес. Эти концентрации пропорциональны

коэффициентам распределения между расплавом и оливином, с одной стороны, и концентрациями этих металлов в магме, подвергающейся сульфидной несмесимости. Так как коэффициенты распределения для приблизительно одинаковых условий в магматическом очаге можно считать константами, вариации металлов в оливине будут отражать вариации металлов в расплаве.

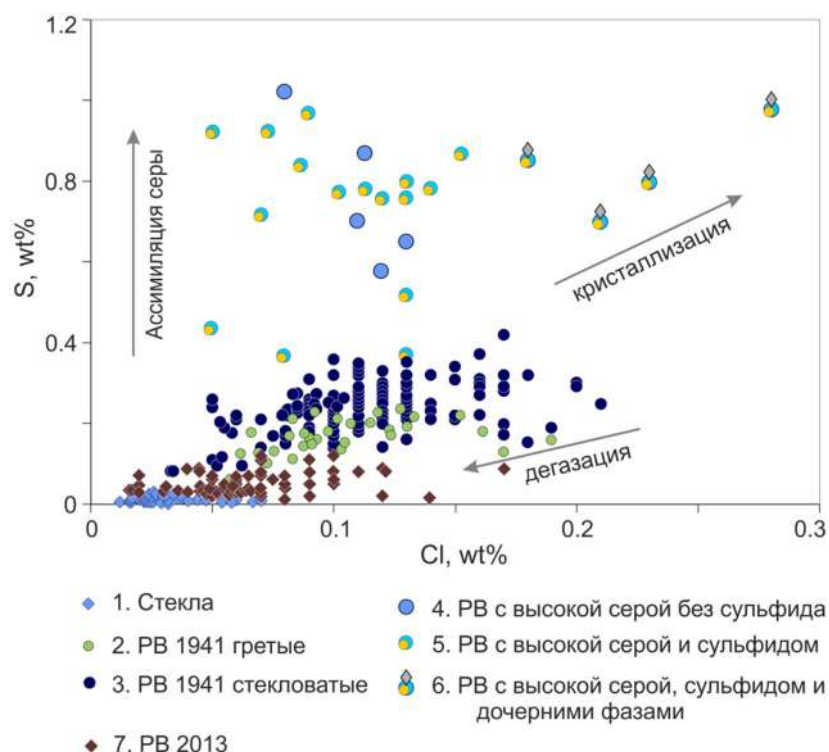


**Рисунок 4.5.** Концентрации никеля и меди в бессульфидных фенокристаллах оливина (белые кружки) и сульфидсодержащих фенокристаллах (серые кружки) из базальта извержения 1941 г.

В фенокристаллах оливина без сульфидов содержание Ni положительно коррелирует с Mg# (2900–1200 ppm в оливине Mg#91–87), тогда как концентрации Cu остаются практически постоянными ( $3,2 \pm 0,5$  ppm). Напротив, фенокристаллы оливина с сульфидными включениями характеризуются изменчивым и систематически более низким содержанием Ni и изменчивыми концентрациями Cu (0,7–6,6 ppm) при заданном Mg# (Рис. 4.5).

Составы силикатных расплавных включений, скорректированные с учетом кристаллизации оливина на стенках включений, более примитивны, но все же перекрываются с содержаниями MgO в породе (6-13 и 8,9 мас. %, соответственно) (Каменецкий et al., 2017). Однако составы расплавных включений и вмещающих базальтов не могут быть связаны простой фракционной кристаллизацией фенокристаллов оливина, поскольку содержание K<sub>2</sub>O (0.50–0.85 и 1.35 мас. %, соответственно), а также P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и соотношения Sr/Nd, Ba/Rb, Zr/Hf, Zr/Sm принципиально различны.

Содержание летучих компонентов в стекле из таких расплавных включений варьирует от почти нулевого до исключительно высоких значений, первоначально содержащих не менее 5,2 мас.% H<sub>2</sub>O, 1200 ppm CO<sub>2</sub> и 0,28 мас.% Cl (Kamenetsky et al., 2018). Природно-закаленные расплавные включения характеризуются высокими содержаниями серы (до 0,30–0,35 мас.% S, рис. 4.6). Некоторые расплавные включения, особенно ассоциированные с сульфидами и/или содержащие ангидрит еще более обогащены серой (до 1,1 мас.%).



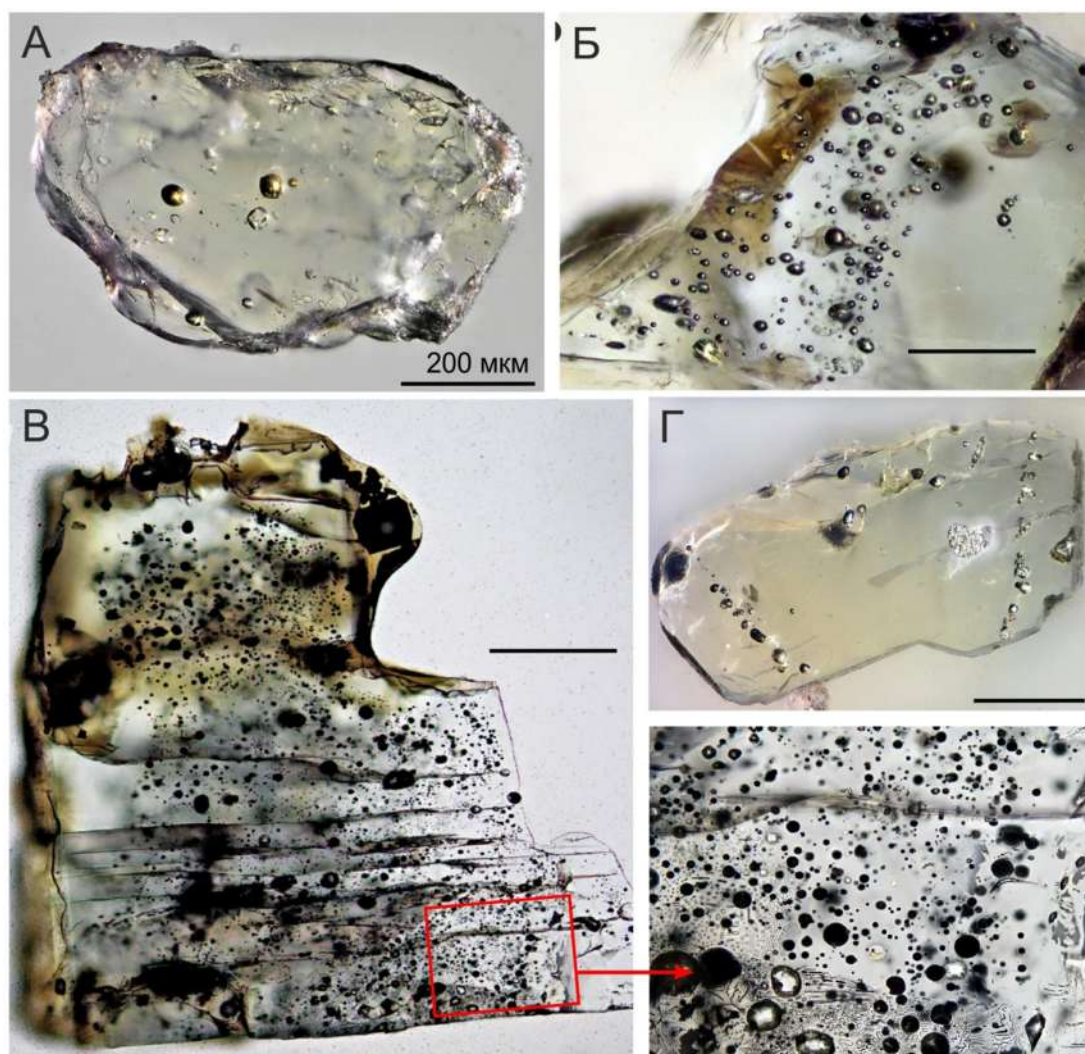
**Рисунок 4.6.** Соотношение содержания серы и хлора в базальтовом стекле (1) и расплавных включениях в оливине (2-6) из извержения Толбачика 1941 г. Большинство включений силикатного стекла (гомогенизированных (2) и закаленных естественным путем (3)) не ассоциированы с глобулами сульфида и/или ангидрита, и следуют тренду кристаллизации/дегазации. Этому тренду отвечают расплавные включения с содержанием серы не более ~0,40 мас.%. Некоторые включения силикатного расплава в оливине (4-6) содержат аномально высокое содержание серы (> 0,4 мас. % S) и представлены прозрачным стеклом (4), стеклом и глобулами сульфида (5) или стеклом, с глобулами сульфида и сульфатами (ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , 6). Для сравнения приведены составы расплавных включений из оливинов извержения Толбачика в 2021-2013 гг. Эти включения сильно деплетированы по сере по сравнению с включениями извержения 1941 г.

#### 4.4.2. Сульфидные глобулы в оливине

Приблизительно 0,6% и 0,2% кристаллов оливина, извлеченных из образцов конуса 1941 г. и высоты 1004, соответственно, содержат включения сульфидного расплава (глобулы) или группы таких глобул (рис. 4.6, 4.7). В общей сложности было отобрано ~1200 кристаллов оливина с сульфидами. Большинство капель сульфида имеют размер от 10 до 100 мкм в поперечнике, редко достигая 250 мкм. Изредка встречаются включения размером от субмикронных до микронных. Многие включения образуют «рои», состоящие из сотен и тысяч отдельных капель (рис. 4.7), с расчетной объемной плотностью, превышающей 8000 капель/мм<sup>3</sup> (расчет на объем кристалла). В редких случаях сульфиды встречаются в виде зон внутри кристаллов оливина (Рис. 4.7Г) или образуют тонкие пленки по трещинам.

Сульфиды Толбачика встречаются исключительно в виде включений в фенокристаллах оливина; в основной массе породы их нет. Сульфиды обычно заключены

непосредственно в оливине (Рис. 4.7), но ~30% окружены тонким слоем силикатного расплава, или находятся в самостоятельных включениях силикатного расплава (Рис. 4.8). Большинство капель почти сферические, хотя встречаются уплощенные или удлиненные; сферическая морфология указывает на захват в жидком состоянии.



**Рисунок 4.7.** Оптические фотографии кристаллов оливина с сульфидными глобулами. (А) Одиночные сульфидные глобулы. (Б) Рой сульфидных включений, видны также расплавные включения. (В) Рой микронных и субмикронных сульфидных включений высокой плотности, достигающей  $\sim 8000$  включений/ $\text{мм}^3$ . (Г) Зона сульфидных глобул в зональном оливине.

Включения сульфидных глобул непосредственно в расплавных включениях (Рис. 4.8) позволяют оценить пространственную плотность присутствовавших в магме сульфидных глобул. Предположим, что при захвате расплавного включения, изображенного на Рис. 4.8Б сохранились исходные пропорции присутствия сульфидов в силикатном расплаве. В этом случае грубая оценка пространственной плотности сульфида в магме, с учетом формы и размера расплавного включения и размера сульфидных глобул, дает  $\sim 4,5\%$  сульфида в магме

по объему (~7% по массе) и концентрация ~170 глобул в 1 мм<sup>3</sup> расплава. Очевидно, что столь высокая плотность сульфида не могла быть сгенерирована простой силикатно-сульфидной несмесимостью. Наблюдаемое на Рис. 4.8. распределение сульфидов в расплаве, скорее всего, соответствует либо придонным областям магматического очага с накоплением сульфидных капель, либо экстремально интенсивному сульфидообразованию, вызванному локальной контаминацией расплава каким-либо материалом с высокой концентрацией восстановленной серы.

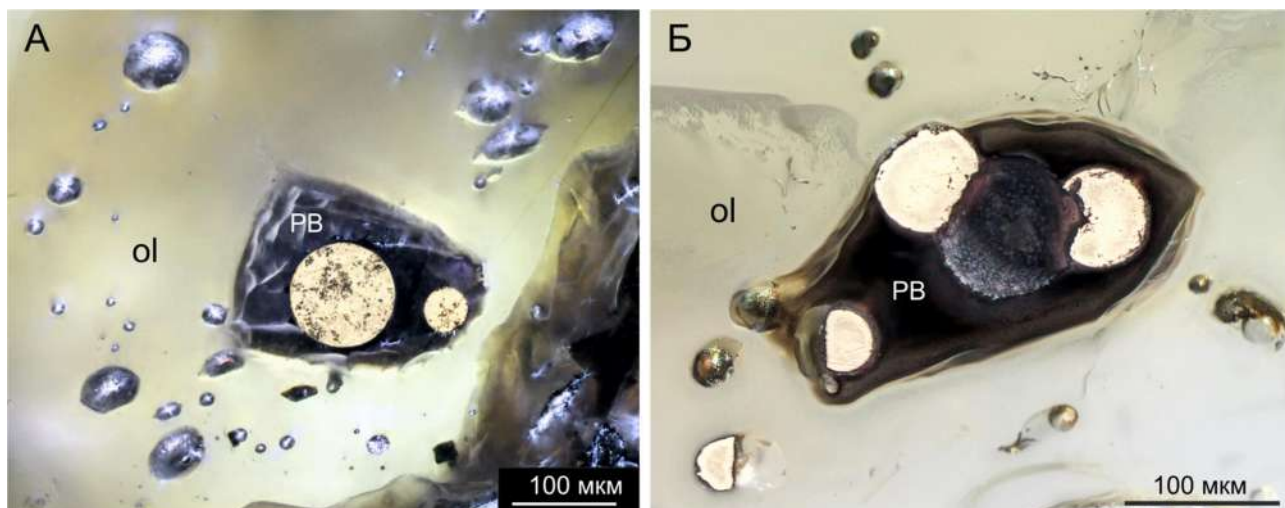


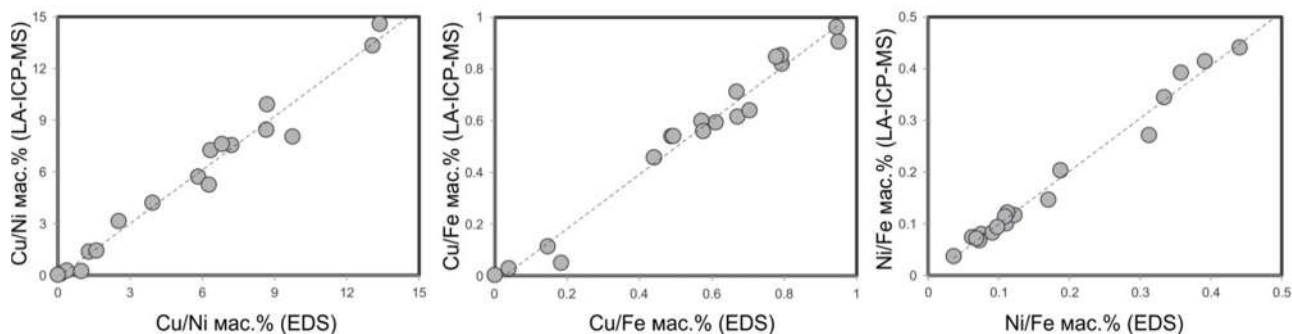
Рисунок 4.8. Примеры расплавных включений, содержащих сульфидные глобулы. Рисунок дает представление о пространственной плотности присутствующих в магме сульфидных глобул, которая может быть весьма велика. На (Б) – крупное расплавное включение с контракционным пузырем. Включение имеет размер около 250\*150\*150 мкм и содержит как минимум четыре сульфидных глобулы диаметром 30, 40, 55 и 60 мкм. Тёмный цвет стекла во включениях объясняется высоким содержанием серы в стекле (до 0,7–0,8 мас.%) и возможным присутствием тонкодисперсного FeS в расплаве.

#### 4.4.3. Химический состав сульфидов Толбачика

Средние объемные составы отдельных глобул были получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), растровым пучком, путем сканирования по всей полированной поверхности глобул. Принимая во внимание тонкозернистую текстуру большинства глобул, этот анализ позволяет получить значения, близкие к объемному составу, даже для визуально неоднородных, многофазных глобул. Репрезентативность составов, проанализированных на поверхности, была подтверждена LA-ICPMS анализами отдельных глобул, которые коррелировали с оценками EDS (Рис. 4.9).

Исследованные капли сульфида характеризуются средним отношением Me:S  $0,938 \pm 0,075$  ( $2\sigma$ ) и  $0,998 \pm 0,076$  ( $2\sigma$ ) для природно-закаленных и экспериментально-закаленных образцов, соответственно (Таблицы 4.3 – 4.5). Поскольку эти значения близки к единице, их можно представить на треугольной диаграмме FeS-NiS-CuS. Большая часть данных

распределена в пределах треугольника составов  $\text{FeS}-0,6\text{NiS}-0,6\text{CuS}$  (Рис. 4,10А, Б). Максимальное измеренное содержание NiS и CuS составляет 38,1 и 37,6 ат.% соответственно, остальное - FeS. Крупные глобулы, как правило, обогащены Cu, в то время как более мелкие глобулы в рядах обычно богаты никелем. Сульфиды из конуса 1941 и из конуса Mt. 1004 сходны по химическому составу. Количество кислорода в сульфидах Толбачика не превышает нескольких мас.%. Кислород заключен в низкотитанистом магнетите, который является интерстициальным по отношению к сульфидным фазам.



**Рисунок 4.9.** Соответствие между составами глобул сульфида, проанализированных на открытых поверхностях поверхности методом энергодисперсионной спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп, EDS), и методом объемной абляции с помощью LA-ICP-MS.

**Таблица 4.3.** Анализы\* глобул сульфида >10 мкм и оливина-хозяина, конус 1941 г.

#	Образец	O	S	Fe	Ni	Cu	Total	Mg# of host olivine
1	N1-1	2.12	34.06	41.48	5.88	15.33	98.87	86.5
2	N1-1	1.89	34.43	43.29	6.97	11.13	97.7	86.5
3	N1-1		34.16	36.62	3.23	22.7	96.71	86.5
4	N1-4	12.13	25.42	39.62	2.99	17.43	97.92	89.0
5	N2-7		35.77	40.06	10.21	12.76	98.81	90.4
6	N2-6	2.28	33.38	33.35	4.61	28.28	101.89	88.2
7	N2-3	5.17	31.02	33.09	3.02	26.24	102.9	84.8
8	N2-4	3.22	34.46	51.42	3.89		92.99	87.9
9	N2-4	3.22	34.37	47.98	5.83		91.65	87.9
10	N2-2	3.13	33.22	33.15	4.63	25.21	99.34	88.0
11	N3-2a		37.7	50.8	9.06		97.56	89.4
12	N3-3	3.69	33.8	39.25	2.46	23.97	103.17	86.8
13	N3-6	2.15	37.81	46.49	15.17	1.21	102.83	89.5
14	N3-6-1	2.28	38.45	44.97	15.16	2.12	102.97	89.9
15	N3-6-1	2.67	39.09	45.12	14.8	1.46	103.51	89.9
16	N3-6-2		38.09	44.25	15.28	2.13	100.11	89.8
17	N3-4		38.33	52.7	6.02		97.05	89.7
18	N3-7	2.41	36.97	48.04	7.93	5.38	100.72	88.0
19	N3-8	2.11	35.44	42.11	9.05	11.3	100.01	87.3
20	N3-8b		35.98	39.89	10.34	14.06	100.27	86.9
21	N3-8	2.5	30.21	42.82	5.8	5.96	87.59	88.2
22	N4-6		34.54	38.52	1.63	24.84	99.53	83.9
23	N5-4	3.37	34.63	39.11	12.58	9.00	98.69	90.6

24	N5-4		33.67	33.91	7.99	20.11	95.67	90.6
25	N5-1	2.04	33.56	43.24	8.92	5.96	93.72	89.1
26	N5-5		33.24	36.86	7.24	17.84	95.18	90.3
27	N5-6-1	3.12	29.01	37.32	6.78	6.65	86.94	88.0
28	N5-7	3.34	34.12	47.17	6.06	5.33	96.02	87.8
29	N6-5		37.67	51.6	5.91		95.18	87.8
30	N6-5		38.73	56.25	2.19		97.17	87.8
31	N6-5		38.41	55.66	2.93		96.99	87.8
32	N6-5		38.69	54.79	2.8		96.27	87.8
33	N6-5		38.75	54.56	3.05		96.36	87.8
34	N6-5		38.71	53.73	3.96		96.4	87.8
35	N6-2	2.46	35.88	45.01	11.29	2.56	97.2	88.0
36	N6-2		36.07	42.77	11.96	4.07	94.87	88.0
37	N6-1		36.67	47.17	11.7		95.53	86.6
38	N6-7	2.78	34.05	50.17	3.78	2.27	93.05	88.2
39	N6-9	2.64	34.77	51.48	3.35	2.98	95.22	88.0
40	N6-6		38.23	54.85	3.03		96.11	88.4
41	N6-6		37.3	48.34	7.36	2.02	95.02	88.4
42	N6-3		34.27	41.28	10.01	8.68	94.24	88.0
43	N6-5		37.67	51.6	5.91		95.18	87.8
44	N6-5		38.73	56.25	2.19		97.17	87.8
45	N6-5		38.41	55.66	2.93		96.99	87.8

\*Полная таблица приведена в Zelenski et al., 2018, Supplementary Table S3 (134 анализа).

**Таблица 4.4.** Анализы\* глобул сульфида <10 мкм, конус 1941 г. Рой сульфидных включений в кристалле оливина Mg#91.4.

#	S	Fe	Ni	Cu	FeS	NiS	CuS
Атомные %*							
1	50.94	28.07	18.68	2.31	57.2	38.1	4.7
2	49.94	27.59	18.59	3.88	55.1	37.1	7.8
3	51.82	28.02	18.57	1.59	58.2	38.5	3.3
4	45.99	35.32	18.39	0.29	65.4	34.1	0.5
5	51.16	27.54	18.18	3.13	56.4	37.2	6.4
6	50.25	30.17	18.15	1.44	60.6	36.5	2.9
7	48.28	30.04	18.05	3.63	58.1	34.9	7.0
8	50.73	29.39	18.05	1.83	59.6	36.6	3.7
9	47.42	32.47	17.71	2.40	61.8	33.7	4.6
10	49.42	29.45	17.38	3.75	58.2	34.4	7.4
11	51.67	29.79	17.33	1.22	61.6	35.9	2.5
12	48.43	32.39	17.31	1.87	62.8	33.6	3.6
13	50.77	31.19	17.30	0.74	63.4	35.1	1.5
14	50.82	30.73	17.28	1.17	62.5	35.1	2.4
15	52.46	29.65	17.26	0.64	62.4	36.3	1.3
16	50.87	29.55	17.25	2.33	60.1	35.1	4.7
17	51.68	29.48	17.22	1.63	61.0	35.6	3.4
18	50.53	29.60	17.21	2.65	59.8	34.8	5.4
19	51.05	29.92	17.19	1.84	61.1	35.1	3.7
20	47.55	35.45	17.00	0.00	67.6	32.4	0.0
21	50.27	30.52	16.99	2.22	61.4	34.2	4.5
22	52.23	29.09	16.96	1.72	60.9	35.5	3.6
23	51.70	30.23	16.94	1.13	62.6	35.1	2.3
24	52.11	28.85	16.85	2.19	60.2	35.2	4.6
25	50.42	32.86	16.73	0.00	66.3	33.7	0.0
26	52.71	29.71	16.72	0.86	62.8	35.4	1.8

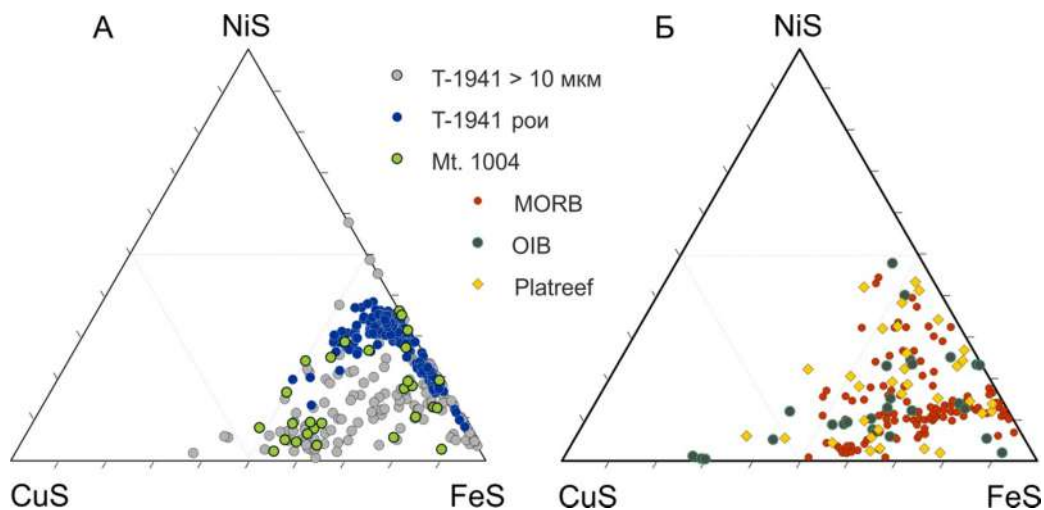
27	51.05	29.42	16.71	2.82	60.1	34.1	5.8
28	51.19	30.86	16.68	1.27	63.2	34.2	2.6
29	50.61	29.63	16.66	3.11	60.0	33.7	6.3
30	53.02	29.24	16.58	1.16	62.2	35.3	2.5
31	52.86	28.65	16.56	1.93	60.8	35.1	4.1
32	50.56	30.11	16.48	2.86	60.9	33.3	5.8
33	51.30	30.72	16.45	1.53	63.1	33.8	3.1
34	51.37	30.80	16.42	1.42	63.3	33.8	2.9
35	51.56	30.41	16.38	1.64	62.8	33.8	3.4
36	50.21	32.52	16.37	0.90	65.3	32.9	1.8
37	51.31	30.51	16.37	1.81	62.7	33.6	3.7
38	51.32	30.32	16.33	2.03	62.3	33.5	4.2
39	51.42	30.57	16.31	1.69	62.9	33.6	3.5
40	50.37	28.56	16.30	4.76	57.6	32.9	9.6
41	53.77	29.00	16.27	0.96	62.7	35.2	2.1
42	51.47	31.35	16.18	1.00	64.6	33.3	2.1
43	51.11	30.64	16.18	2.07	62.7	33.1	4.2
44	51.13	30.35	16.17	2.35	62.1	33.1	4.8
45	51.49	31.57	16.09	0.86	65.1	33.2	1.8

\*Полная таблица приведена в Zelenski et al., 2018, Supplementary Table S4 (173 анализа).

\*\*Атомные проценты в Таблице приведены ввиду малых размеров объектов (т.е, анализы нормализованы).

**Таблица 4.5.** Анализы глобул сульфида >10 мкм и оливина-хозяина, высота 1004.

#	Sample	O	S	Fe	Ni	Cu	Total	Mg# of host olivine
1	1004-1-1a	1.75	34.10	31.15	10.89	23.90	101.79	89.9
2	1004-1-1b	0.29	34.42	34.68	3.31	28.38	101.08	89.6
3	1004-1-2	0.33	34.81	38.00	5.14	23.22	101.50	87.9
4	1004-1-3	4.32	37.82	37.16	22.27	0.00	101.57	90.7
5	1004-1-4	0.79	33.30	34.37	2.8	25.38	96.64	85.5
6	1004-1-5	8.17	30.79	34.91	5.81	21.89	101.57	88.0
7	1004-1-6	0.56	34.38	35.76	19.36	11.06	101.11	86.8
8	1004-1-7	0.93	33.15	31.17	5.37	31.94	102.57	87.8
9	1004-1-8	1.43	32.24	32.42	3.87	31.74	101.70	86.6
10	1004-2-4	0.22	35.92	34.32	16.47	14.25	101.19	86.6
11	1004-2-5	1.52	36.55	41.01	17.01	2.06	98.15	90.0
12	1004-2-6	3.38	34.02	37.26	4.26	24.49	103.41	87.4
13	1004-2-7	2.81	35.65	38.14	18.72	0.36	95.69	90.5
14	1004-2-8	0.00	38.55	39.28	22.55	0.00	100.38	91.3
15	1004-2-9	0.00	34.89	38.22	0.00	27.90	101.01	86.6
16	1004-2-10	0.00	31.50	31.06	9.06	27.01	98.63	87.8
17	1004-2-11	3.23	31.93	31.82	16.18	18.67	101.83	87.8
18	1004-3-1	0.00	35.81	36.97	16.72	7.59	97.09	89.3
19	1004-3-2	0.00	32.52	41.15	2.54	25.17	101.38	79.6
20	1004-3-3a	0.00	35.19	46.61	11.52	6.02	99.34	88.3
21	1004-3-3b	0.00	36.58	48.64	12.28	4.67	102.17	88.3
22	1004-3-4	0.00	36.54	49.13	12.48	0.00	98.15	87.6
23	1004-3-5a	0.00	35.81	56.82	1.81	5.73	100.17	81.3
24	1004-3-5b	0.00	29.98	34.35	1.49	31.26	97.08	81.3
25	1004-3-6	1.46	35.88	44.54	4.93	14.82	101.63	85.9



**Рисунок 4.10.** Вариативность состава сульфидных глобул Толбачика и других объектов. Анализы по площади глобул. Для сравнения показаны сульфиды других известных локаций. (А) Сульфиды из оливинов Толбачика, конуса 1941 года и высота 1004, природно-закаленные оливины. (Б) Сульфиды из базальтовых стекол срединно океанических хребтов (MORB; Francis, 1990), сульфиды из стекол и фенокристаллов оливина, базальты вулкана Килауэа, Гавайи (OIB, Fleet and Stone, 1990) сульфидные включения в Cr-шпинели из Платрифа, Бушвельд (Holwell et al., 2011).

Сульфиды демонстрируют значительную изменчивость объемного содержания металлов (Рис. 4.10А), а также соотношения  $Me:S$  и  $S:O$ . Этот факт можно объяснить различным соотношением  $Ni:Cu:Fe$  в магме, а также вариативностью фугитивности кислорода  $fO_2$ , которая, в свою очередь, влияет на коэффициенты распределения  $Ni$  в системах «оливин – сульфид» и «оливин – силикатный расплав» (Doyle and Naldrett, 1987; Barnes et al., 2013).

Вариации содержаний элементов в сульфидных глобулах Толбачика сходны с таковыми в сульфидных глобулах MORB, как по отдельным минеральным фазам, так и по объемному составу сульфидных глобул (Czamanske and Moore, 1977), хотя вариации сульфидов Толбачика несколько выше по абсолютным значениям. Металлы ( $Ni$  и  $Cu$ ) демонстрируют наибольшую изменчивость. В частности, объемное содержание меди в сульфидных глобулах варьирует от 0 до 36 ат.%. Наименьшая изменчивость наблюдается для содержания серы ( $50,6 \pm 2,8$  ат.%,  $1\sigma$ ). Изменчивость природно-закаленных сульфидов и повторно нагретых и закаленных сульфидов сходна. Составы заполняют почти равномерно весь треугольник  $0,5Fe-0,5Ni-0,5Cu$  (Рис. 4.10А, Б). Отношение  $Cu/Ni$  варьирует в широких пределах, но в среднем близко к единице.

#### 4.4.4. Фазовый состав сульфидов Толбачика

Интерпретация фазового состава сульфидов проводилась на основе точечных анализов EDS с локальностью порядка 1.5-2 мкм (Табл. 4.6). Для уточнения состава использовали данные рентгенофазового анализа (см. п. 4.3. «Образцы и методы»). Сульфиды имеют разнообразный фазовый состав, что характерно для континентальных сульфидных руд. Точечные анализы отдельных сульфидных фаз рассеяны в поле треугольной диаграммы FeS–NiS–CuS (Рис. 4.11). Многие анализы образуют плотные скопления, которые соответствуют идеальным минеральным составам (например, халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  и кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) или заполняют почти всю FeS–NiS сторону тройной диаграммы. Ограниченное число анализов соответствует богатым медью борниту ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) и халькозину ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

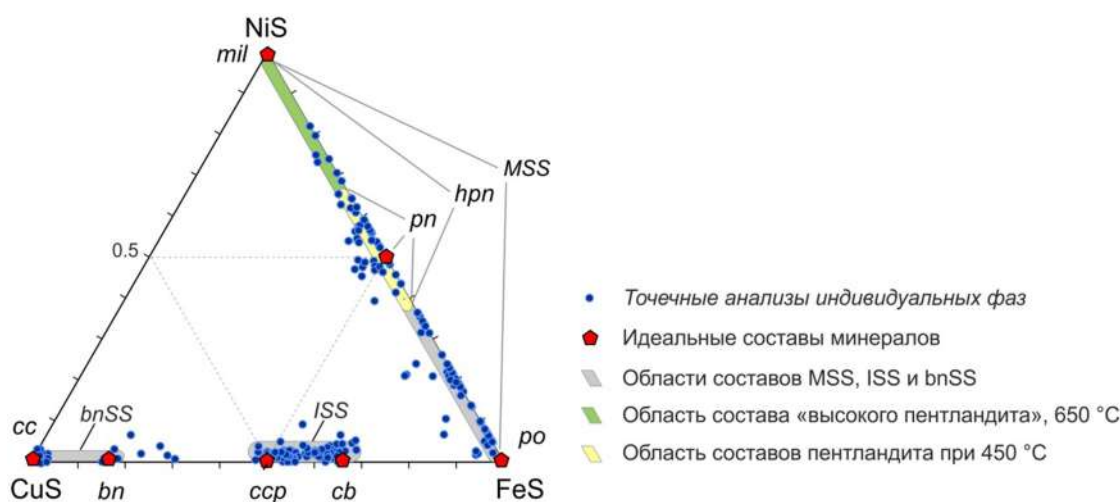
На треугольной диаграмме Fe–Cu–S (Рис. 4.12А) показаны только сульфиды с высоким содержанием Cu и низким содержанием Ni ( $\leq 3$  мас.%). Большинство анализов относится к полю ISS (Intermediate Solid Solution – промежуточный твердый раствор, высокотемпературный сульфид, богатый медью). Поле ISS охватывает составы нескольких наиболее распространенных низкотемпературных сульфидов меди - халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ), кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , талнахита ( $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ ), хейкокита ( $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ ) и мойхукита ( $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ). Также прослеживается тренд перехода от состава ISS к более богатому медью борниту и твердому раствору bnSS.

**Таблица 4.6.** Точечные анализы\* сульфидов. Нормализовано к 100%.

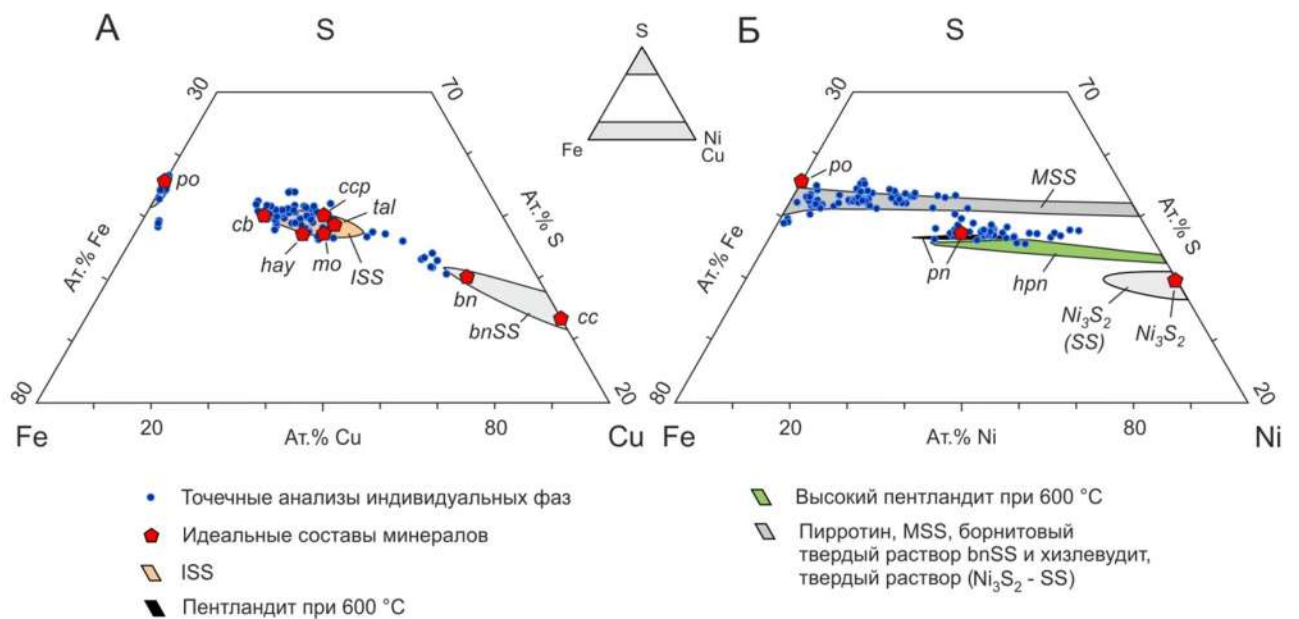
#	Sample	S	Fe	Ni	Cu	FeS	NiS	CuS
Атомные %								
		48.93	30.24	8.48	12.35	61.5	16.4	22.1
2	N1-4a	49.17	31.02	1.76	18.05	63.9	3.5	32.7
3	N2-6	48.15	28.49	1.15	22.21	58.0	2.2	39.8
4	N2-6	46.67	24.71	25.96	2.66	47.7	47.7	4.5
5	N3-1	54.12	35.09	10.79	0	77.4	22.6	0.0
6	N3-2a	53.32	34.82	9.74	2.12	75.8	20.2	4.1
7	N3-2a	52.5	40.61	6.89	0	86.1	13.9	0.0
8	N4-6	49.50	30.92	1.21	18.36	64.1	2.4	33.5
9	N4-6	48.54	31.84	0.96	18.66	64.8	1.9	33.4
10	N4-6	49.57	31.77	1.75	16.91	65.8	3.4	30.8
11	N4-6	49.03	31.69	1.02	18.27	65.1	2.0	33.0
12	N4-6	49.77	31.59	1.41	17.23	65.7	2.8	31.5
13	N5-1	53.11	37.59	9.30	0.00	80.9	19.1	0.0
14	N5-1	50.22	32.45	1.29	16.04	67.9	2.6	29.5
15	N5-5	52.70	31.59	14.91	0.80	68.0	30.5	1.5
16	N5-5	50.30	29.93	1.23	18.54	63.2	2.5	34.4
17	N5-6-1	53.17	37.75	9.08	0.00	81.4	18.6	0.0
18	N5-6-1	49.45	32.40	1.14	17.01	66.9	2.2	30.9
19	N5-6-1	53.15	37.91	8.94	0.00	81.7	18.3	0.0
20	N5-6-2	52.60	37.82	9.58	0.00	80.6	19.4	0.0
21	N5-6-2	50.34	29.80	1.50	18.36	62.9	3.0	34.1
22	N5-6-2	50.21	31.00	3.24	15.55	64.9	6.5	28.6

23	N5-7	50.69	40.71	5.17	3.43	83.7	10.1	6.2
24	N6-3a	49.80	32.96	2.27	14.96	68.3	4.5	27.2
25	N6-3a	52.08	36.50	11.42	0.00	77.1	22.9	0.0
26	N6-6	53.52	44.23	2.25	0.00	95.4	4.6	0.0
27	N7-2-2	50.57	30.80	0.00	18.63	65.3	0.0	34.7
28	N7-2-2	51.67	33.26	10.28	4.79	70.4	20.7	8.9
29	N7-2-2	50.14	30.56	1.93	17.37	64.1	3.9	32.0
30	N7-2-2	50.57	30.02	1.07	18.34	63.7	2.2	34.2
31	N7-2-2	50.22	30.94	1.43	17.41	65.0	2.9	32.1
32	N7-2-2	50.50	31.35	1.18	16.97	66.2	2.4	31.5
33	N7-2-2	52.81	38.19	9.00	0.00	81.7	18.3	0.0
34	N7-2-2	52.80	38.41	8.79	0.00	82.1	17.9	0.0
35	N7-2-2	50.77	29.22	0.86	19.15	62.3	1.7	35.9
36	N7-6	47.30	21.21	28.40	3.08	41.6	53.0	5.3
37	N7-6	49.47	26.94	1.39	22.20	56.4	2.8	40.8
38	N7-6	40.80	12.50	0.00	46.70	23.4	0.0	76.6
39	N7-7-2	53.20	37.42	9.38	0.00	80.7	19.3	0.0
40	N7-7-3	53.17	44.30	1.88	0.65	94.9	3.8	1.2
41	N8-1	52.99	36.30	10.71	0.00	78.1	21.9	0.0
42	N8-1	52.52	36.61	10.87	0.00	78.0	22.0	0.0
43	N8-1	53.19	36.09	10.72	0.00	78.0	22.0	0.0
44	N8-1	49.16	23.60	24.16	3.08	47.9	46.6	5.5
45	N8-1	50.47	24.94	2.42	22.17	53.4	4.9	41.7
46	N8-1	49.38	22.58	24.93	3.12	46.0	48.4	5.6
47	N8-2	48.61	29.76	0.78	20.84	61.0	1.5	37.5
48	N8-2	47.13	21.89	30.98	0.00	42.6	57.4	0.0
49	N8-7	48.12	25.35	24.81	1.73	50.2	46.8	3.0
50	N8-9	52.50	31.78	15.72	0.00	68.0	32.0	0.0

\*Полная таблица приведена в Zelenski et al., 2018, Supplementary Table S7 (237 анализов).



**Рисунок 4.11.** Составы сульфидов Толбачика на тройной диаграмме FeS-NiS-CuS, точечные анализы отдельных фаз (Табл. 4.6, Supplementary Table S7 from Zelenski et al., 2018). Для сравнения приведены идеальные составы сульфидных минералов и составы твердых растворов MSS, высокотемпературного пентландита и низкотемпературного пентландита. Обозначения минералов: MSS – моносulfидный твердый раствор, ISS – промежуточный твердый раствор, bnSS – борнитовый твердый раствор, bn – борнит, cb – кубанит, cc – халькоцит, pn – пентландит, hpn – высокотемпературный пентландит, mil – миллерит, po – пирротин.

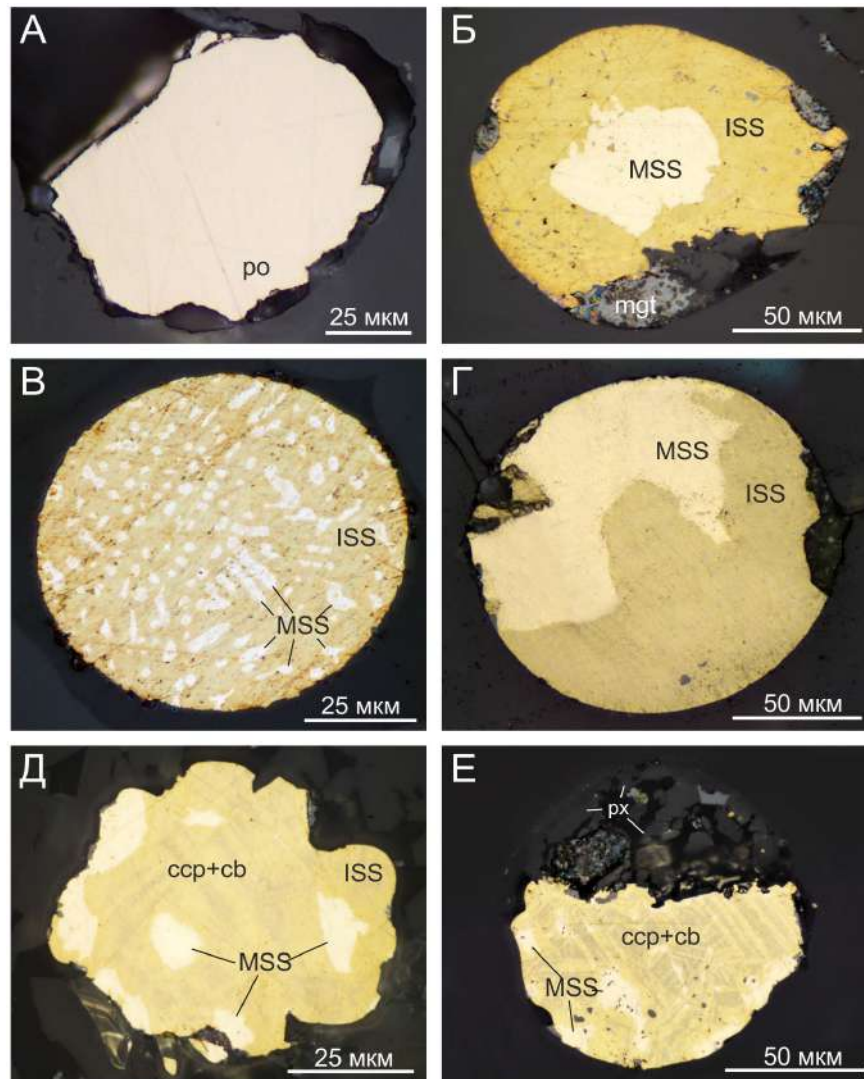


**Рисунок 4.12.** Составы сульфидов Толбачика на тройных диаграммах Fe-Cu-S и Fe-Ni-S, по данным точечных анализов отдельных фаз (Табл. 4.6, Supplementary Table S7 from Zelenski et al., 2018). Для сравнения приведены идеальные составы сульфидных минералов и составы твердых растворов MSS, ISS, bnSS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-SS, пентландита и высокого пентландита. (А) Фазы с высоким содержанием Cu и низким содержанием Ni ( $\leq 3$  мас.%). (Б) Фазы с высоким содержанием Ni и низким содержанием Cu ( $\leq 3$  мас.%). Обозначения минералов: hay – хайкоцит, moo – мойхукит, tal – талнахит; остальные сокращения см. Рис. 4.11.

Совпадение составов минералов с измеренными составами не означает, что в реальности эти минералы присутствуют в исследованных сульфидах. ISS нельзя отличить от низкотемпературных сульфидов меди только по содержанию элементов (Doyle and Naldrett, 1987). Вместо этого необходимо учитывать другие критерии, такие как данные рентгеновской дифракции и морфология. Основываясь на химическом составе, рентгенофазовом анализе, морфологии и цвете отдельных фаз, мы считаем, что крупные изотропные сульфиды желтого цвета (Рис. 4.13Б, Г) представлены ISS, а ламеллярные текстуры (Рис. 4.13Д, Е) были интерпретированы как чередование ламелей кубанита (бежевого) и халькопирита (желтого).

Сульфидные глобулы, в которых по составу преобладает пирротин или MSS с низкими концентрациями Ni и Cu, как правило, гомогенны (Рис. 4.13А). Также обычно гомогенны глобулы сульфида  $< 10$  мкм. Многие глобулы с высокими концентрациями Ni и Cu выглядят как тонкие или грубые срастания MSS (Fe-Ni-S, моносульфидный твердый раствор) и ISS (Fe-Cu-S, промежуточный твердый раствор) (Рис. 4.13Б–Г). Учитывая появление однородных в сульфидах из тефры (быстрая закалка при охлаждении) и неоднородных текстур в сульфидах из лавы (медленное охлаждение), мы связываем

различия в фазовых составах и текстурах сульфидов с разными скоростями охлаждения. Сульфиды из лав имеют наименьшую скорость охлаждения и могут состоять из пересекающихся ламелей халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и кубанита ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), ассоциирующих с «пятнами» пентландита MSS (Рис. 4.13Д, Е) или пентландита  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  (Рис. 4.14).



**Рисунок 4.13.** Взаимоотношения фаз в сульфидных глобулах Толбачика. (А) – (Г) конус 1941 г., (Д), (Е) – конус Высота 1004. (А) Визуально однородная сульфидная глобула, состоящая из MSS (84% FeS, 16% NiS), расположенная внутри флюидного пузыря. (Б) Зональное сульфидное включение с никелевым сульфидом (MSS) в центре и медным сульфидом (ISS) по периферии. Также по периферии включения присутствует магнетит. (В) Закалочная текстура распада твердого раствора на фазы MSS–ISS. (Г) Расслоенная текстура MSS–ISS. (Д) Включение, основной объем которого сложен ламеллярной текстурой халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) + кубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), образовавшейся в результате распада ISS. Также присутствуют включения MSS. (Е) Гравитационно-ориентированная текстура: комплексное сульфидно-силикатное расплавленное включение с раскристаллизованными сульфидной и силикатной составляющими. Ламеллярная текстура халькопирит-кубанит с включениями MSS и мелкими включениями магнетита (темное). Сульфид находится в расплавленном включении в оливине, видна расслоенность включения с силикатной верхней частью. Отраженный свет. Сокращения: ро –

пирротин, сср – халькопирит, сб – кубанит, ISS – промежуточный твердый раствор (Cu-Fe сульфид), MSS – моносульфидный твердый раствор (Fe-Ni сульфид).

#### 4.4.5. Исследование сульфидов: визуализация сульфидов на оптическом и электронном микроскопе и элементное картирование

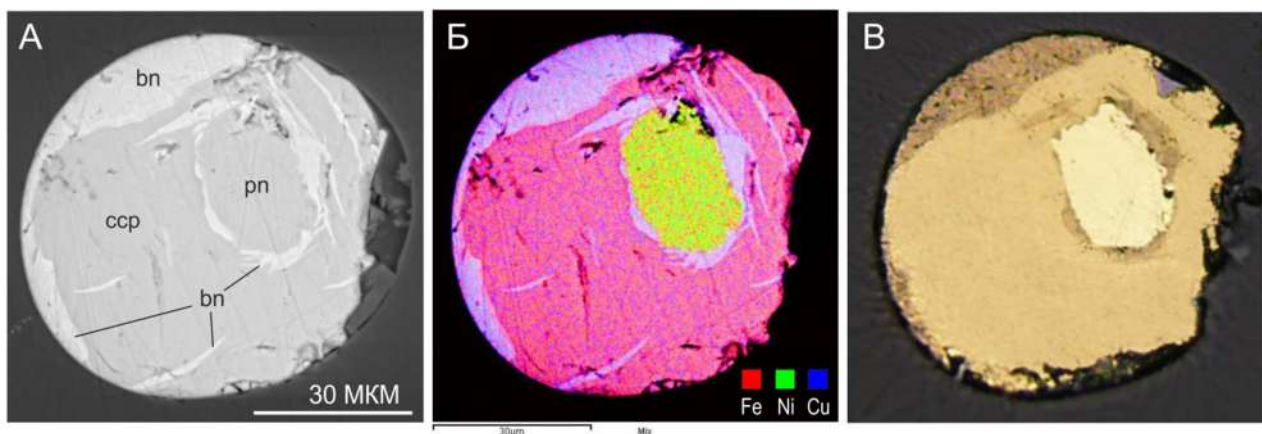
Электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром (SEM-EDS) является незаменимым инструментом для геологов благодаря широкому диапазону увеличений и возможности неразрушающего анализа области размером 1–2 мкм. Хотя электронный микроскоп имеет максимальное пространственное разрешение в режиме вторичных электронов (Secondary Electrons – SE), изображения в отраженных или обратно рассеянных электронах (Back Scattered Electrons – BSE) являются более информативными для геологов благодаря фазовому контрасту. Интенсивность сигнала BSE и, следовательно, цвет изображения в оттенках серого в этом режиме зависит от среднего атомного номера  $Z$  вещества (номер больше – изображение светлее) и в меньшей степени от плотности (плотность выше – изображение светлее) (Lloyd, 1987, и ссылки оттуда).

Однако оптические изображения в отраженном свете могут быть интересной альтернативой для работы с сульфидами неблагородных металлов. Изображения сульфидов в отраженном свете способны обеспечить не только лучшую различимость между фазами, но и лучшее пространственное разрешение.

Основные сульфиды неблагородных металлов пирротин FeS, пентландит (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, халькопирит CuFeS<sub>2</sub> и кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют близкие значения среднего атомного номера  $Z$  (Табл. 4.6). Если средние атомные номера и плотности двух минералов одинаковы, их невозможно различить под электронным микроскопом. Например, средние атомные номера халькопирита (21,75) и пентландита (21,82) отличаются не более чем на 0,3% для сульфидов идеального состава. В результате халькопирит и пентландит становятся неразличимыми в режиме BSE, как показано на Рис. 4.14А. Для разделения фаз Ni и Cu можно использовать картирование элементов с ограниченным пространственным разрешением (Рис. 4.14Б). В то же время эти минералы имеют отчетливо различные цвета в отраженном свете (Рис. 4.14В).

**Таблица 4.6.** Удельный вес, средний атомный номер  $Z$  и средний атомный вес  $A$  для наиболее распространенных сульфидов магматических месторождений.

Название	Формула	Плотность	$Z$	$A$
Пирротин	Fe <sub>0,8</sub> S	4.61	20.44	42.63
Пентландит	(Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	4.8	21.82	45.41
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	4.2	21.75	45.88
Кубанит	CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.1	21.50	45.24
Борнит	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	5.07	23.50	50.18



**Рисунок 4.14.** Сравнение электронного изображения BSE (А), карты элементов (Б) и оптического изображения в отраженном свете (В). Сульфидная глобула состоит из халькопирита (ссп), пентландита (pp) и борнита (bn). Халькопирит и пентландит имеют одинаковый оттенок серого и неразличимы режиме BSE, тогда как богатый медью борнит имеет более светлый оттенок. Все три фазы можно распознать с помощью карты элементов или в отраженном свете.

Оптическое изображение современного светового микроскопа в некоторых случаях может соперничать с электронным микроскопом по пространственному разрешению (Рис. 4.15). Разрешающая способность  $d$  для оптического микроскопа зависит от длины волны и для видимого света составляет

$$d = 0,61 \cdot \lambda / (n \cdot \sin(\theta)) = \lambda / NA \quad (4.1),$$

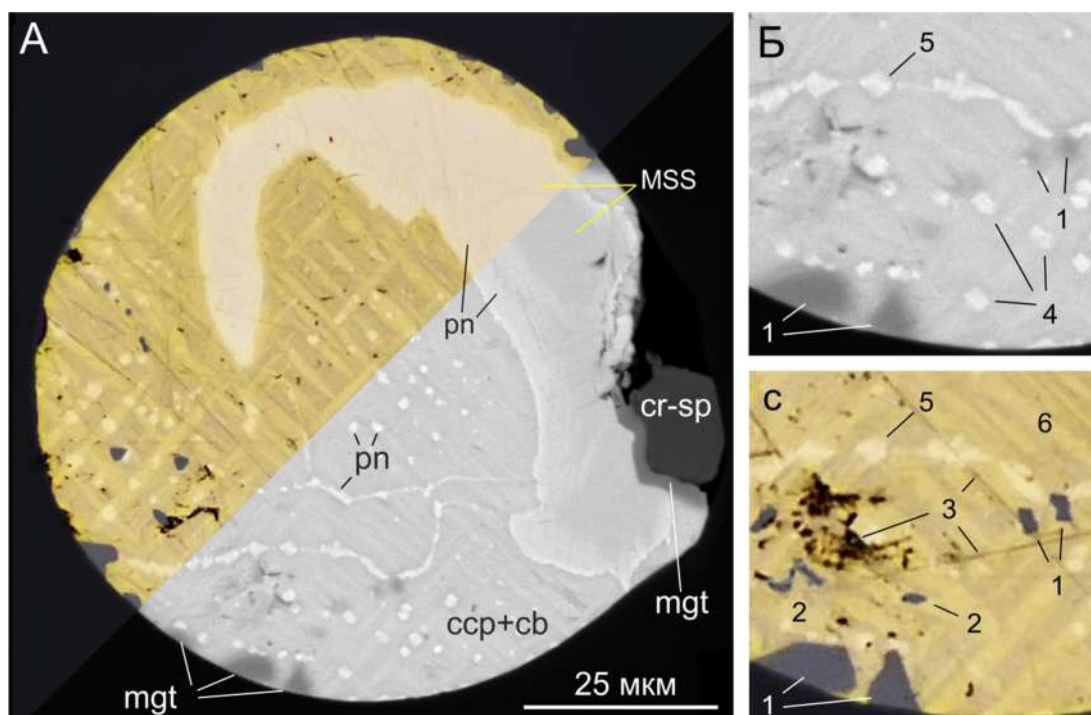
где  $NA$  — числовая апертура. Множитель 0,61 соответствует предположению, что два точечных источника света могут быть разрешены (визуализированы по отдельности) в том случае, когда центр дифракционного диска Эйри, формируемого одним из этих источников, перекрывается с отражением первого порядка в дифракционной картине второго диска Эйри (условие известно как критерий Рэля). Произведение  $n \cdot \sin(\theta)$ , где  $n$  — показатель преломления среды, а  $\theta$  — угол апертуры в пространстве изображения, для неиммерсионных линз с высоким увеличением (100x) приближается к единице. В этом случае пространственное разрешение оптического микроскопа составляет  $\sim 0,3$  мкм в видимом свете.

С другой стороны, пространственное разрешение в BSE-изображении можно оценить по критерию Кана-Окаяма (Кана and Okayama, 1972) и функции радиального распределения обратно рассеянных электронов (Muklebus and Newbury, 1991). Кана и Окаяма разработали выражение для глубины проникновения электронов:

$$R_{KO} \text{ (мкм)} = (0,0276 \cdot A \cdot E_0^{1,67}) / (\rho Z^{0,89}) \quad (4.2),$$

где  $A$  — средний атомный вес образца (г/моль),  $E_0$  — энергия падающего пучка (кэВ),  $\rho$  — плотность (г/см<sup>3</sup>), и  $Z$  — средний атомный номер образца.

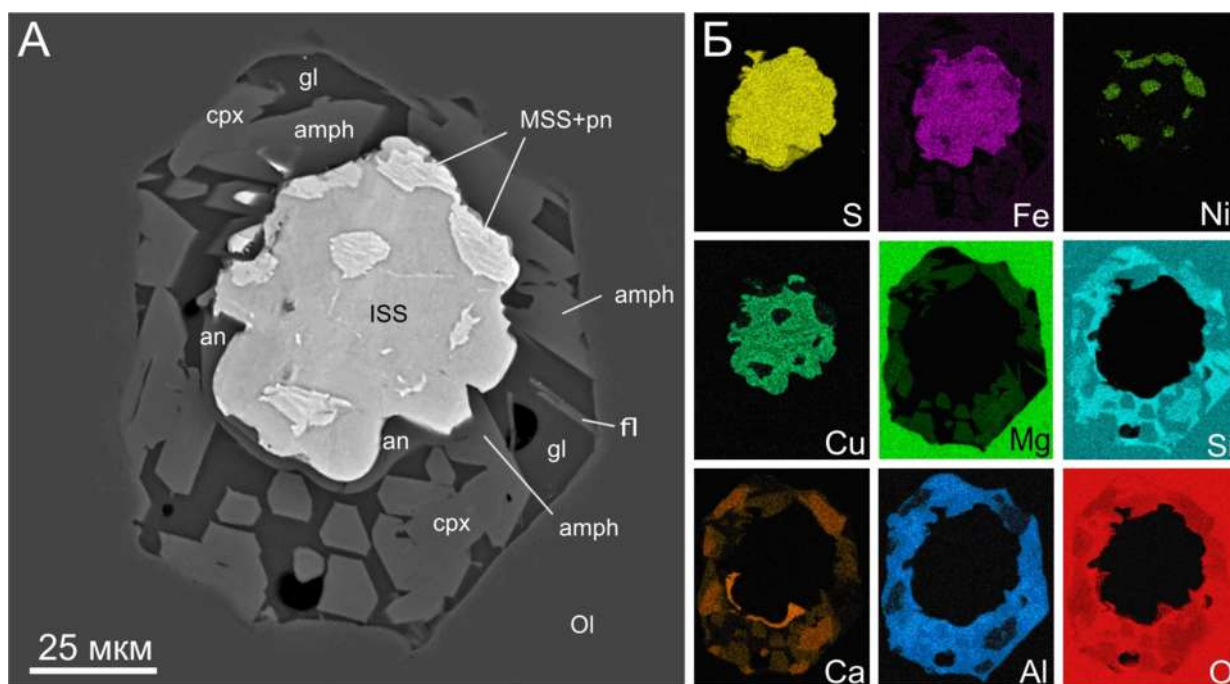
Радиальное распределение обратно рассеянных электронов зависит от  $Z$ . Если предположить, что в формировании изображения BSE участвует только самая яркая центральная зона объема ухода BSE (80% рассеянных электронов), то диаметр этой зоны  $D$ , согласно Myklebust и Newbury (1991), равен: углерод  $D_C = 0,502R_{КО}$  ( $Z = 6$ ); алюминий  $D_{Al} = 0,419R_{КО}$  ( $Z = 13$ ), медь  $D_{Cu} = 0,318R_{КО}$  ( $Z = 29$ );  $D_{Ag} = 0,25R_{КО}$  ( $Z = 47$ ) и  $D_{Au} = 0,195R_{КО}$  ( $Z = 79$ ). Для серы ( $Z = 16$ ) интерполяция дает  $0,39R_{КО}$ .



**Рисунок 4.15.** Сравнение пространственного разрешения, контрастности и деталей сульфидной глобулы на изображении SEM-BSE и на оптическом изображении в отраженном свете. Электронный микроскоп Vega Tescan XMU с напряжением ускорения 20 кВ, током зонда 160 пА и диаметром пучка 65 нм; оптический микроскоп Nikon Eclipse LV100N-POL с объективом TU Plan Fluor BD Semi-Apochromat, увеличением 100x и числовой апертурой 0,9. (А) и (Б). С точки зрения пространственного разрешения изображение SEM BSE и оптическое изображение сопоставимы; изображение BSE игнорирует мелкие царапины и дефекты поверхности. Границы магнетита и сульфида меди на изображении BSE размыты, в то время как кристаллы магнетита на оптическом изображении имеют четкие края. Более высокий контраст виден на изображении BSE между фазами Cu и Ni и между богатым никелем пентландитом и бедным никелем MSS. Напротив, между халькопиритом (желтый) и кубанитом (бежевый) на оптическом изображении наблюдается заметный цветовой контраст. (В) и (Г): Сравнение двух фрагментов изображений. 1 – магнетит (выглядит размытым на изображении BSE); 2 – мелкие включения магнетита (полностью исчезают на изображении BSE); 3, 4 – поверхностные углубления и царапины (менее заметны или исчезают на изображении BSE); 5 – включения пентландита под поверхностью (не видны на оптическом изображении); 6 – включение пентландита на поверхности (четко видно на обоих изображениях); 7 – ламели халькопирита и кубанита (гораздо меньший контраст на изображении BSE изображении).

На основании приведенных выше данных можно оценить, что пространственное разрешение в режиме BSE для сульфидов неблагородных металлов составляет порядка 1 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ. Это разрешение увеличивается до 0,62 мкм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Только при ускоряющем напряжении 10 кВ пространственное разрешение BSE-изображения для сульфидов (0,31 мкм) становится равным оптическому изображению.

Таким образом, хороший оптический микроскоп способен предоставить изображение в естественных цветах с разрешением, равным или иногда превышающим (для легких элементов) разрешение соответствующего изображения BSE. Учитывая описанную выше проблему с неразличимыми цветами BMS (Рис. 4.14, 4.15А), лучшим подходом при изучении Fe-Ni-Cu сульфидов может быть предварительный просмотр и фотографирование с помощью оптического микроскопа, совмещенный с последующим просмотром и анализами на электронном микроскопе.



**Рисунок 4.16.** Изображение в отраженных электронах, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (А), и рентгеновские карты элементов (Б) сульфидной глобулы, окруженной кристаллами амфибола и пироксена, внутри включения силикатного расплава. (А) Пироксены и амфиболы деформируют сульфидный расплав, который кристаллизовался после силикатов. На границе сульфида развивается оторочка из позднего ангидрита, который повторяет форму сульфида. Предположительно, ангидрит образовался в результате частичного окисления сульфида *in situ*. (Б) Ангидрит неотличим по цвету от силикатных минералов. В свою очередь, клинопироксен и амфибол также имеют одинаковый цвет. Элементное картирование позволяет легко различить ангидрит, пироксен и амфибол в многофазной системе.

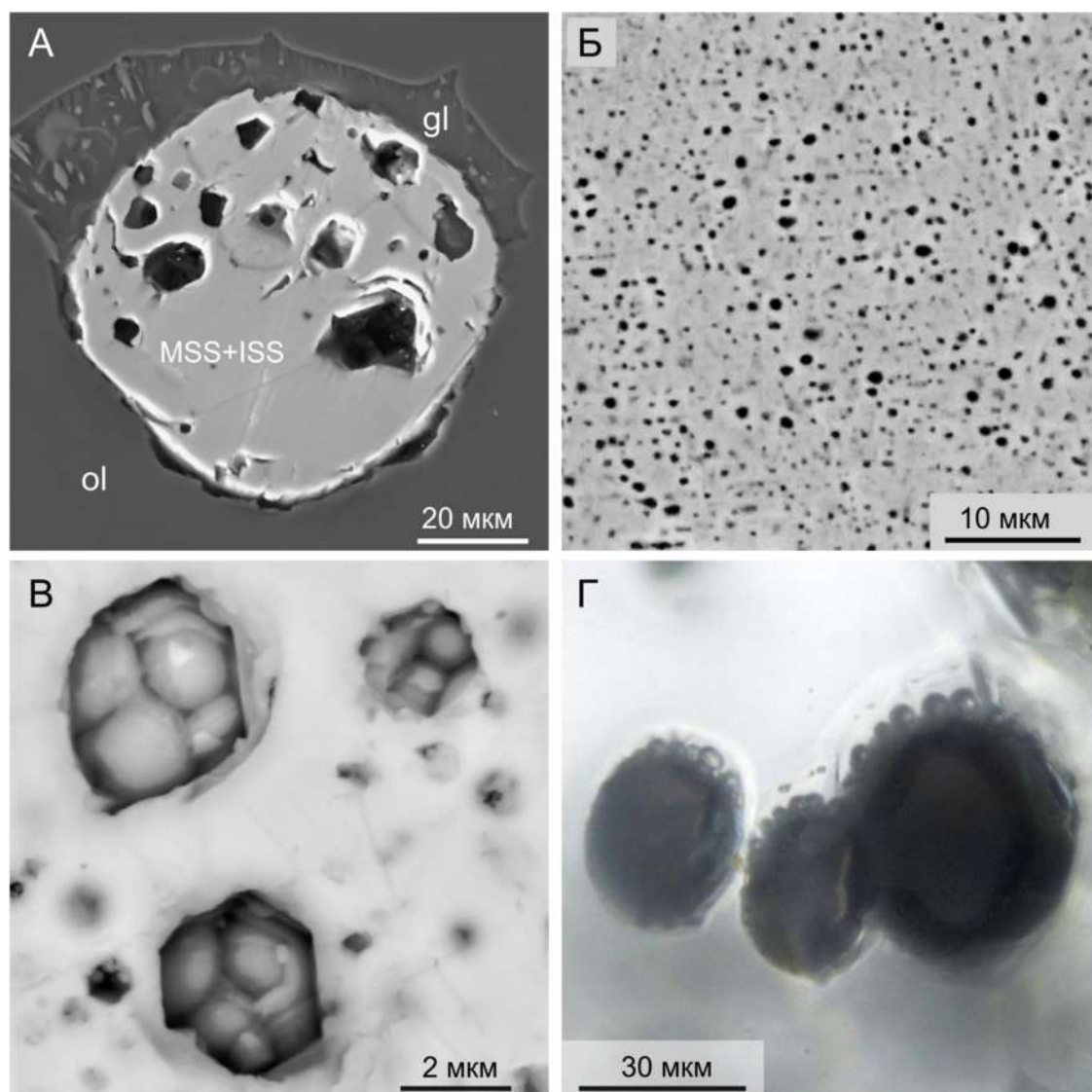
Элементное картирование (Рис. 4.16) является мощным, но трудоемким методом, помогающим различить похожие фазы. Например, на Рис. 4.16А изображена сульфидная глобула в расплавленном включении, в окружении амфибола, пироксена, стекла и ангидрита (см. также Рис. 4.13Д). При этом амфибол, пироксен и ангидрит на BSE-изображении имеют одинаковый оттенок и практически неразличимы. Также эти минералы сложно отличить и в отраженном свете под оптическим микроскопом. Карты распределения элементов (Рис. 4.16Б) позволяют увидеть ангидрит (выраженная аномалия по Ca) и отличить пироксен от амфибола (различие в концентрациях Al, Si и Ca). К сожалению, элементное картирование требует либо длительного времени (несколько часов), либо применения новейших приборов с большими площадями детекторов отраженных электронов.

#### **4.4.6. Кристаллизация раннего магнетита**

Небольшие зерна первичного низкотитанистого магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) распространены в сульфидах Толбачика. Магнетит рассеян по поверхности полированных глобул сульфида или приурочен к краям глобул (Рис. 4.13Б, 4.15). Текстурные взаимоотношения магнетита с сульфидами и окружающим оливином свидетельствуют о магматическом происхождении магнетита. Однако некоторые сульфидные глобулы без видимого магнетита (в основном с тонкозернистой текстурой) имеют высокое содержание кислорода, что позволяет предположить, что магнетит не выделился из Fe-S-O расплава по кинетическим причинам.

Зерна магнетита обычно ассоциируют с минералами более поздней кристаллизации, такими как матрица ISS или ламеллярные халькопирит-кубанитовые срастания, которые, по видимому, являются результатом распада ISS. Магнетитовые включения в раннем MSS встречаются редко. Большинство выделений кристаллов магнетита имеют округлую или неправильную форму с размерами 1-2 мкм, редко до 5 мкм. Модальное количество низкотитанистого магнетита в сульфидах может достигать 2-3%.

В сульфидах MORB магнетит встречается, аналогично сульфидам Толбачика, только в крупнозернистых сульфидах (Czamanske and Moore, 1977; Patten et al., 2012). Низкотитанистый магнетит в сульфиде объясняют присутствием растворенного кислорода в сульфидном расплаве (Fe,Ni,Cu)-S-O (Naldrett, 1969). Ранний (сингенетический) магнетит, кристаллизующийся из Fe-S-O расплава, обычно отличается по морфологии от магнетита в окисленных сульфидных глобулах.



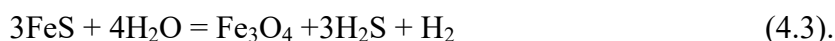
**Рисунок 4.17.** Пористые сульфиды. (А) Сульфидная глобула с несколькими крупными порами, покрывающими ~15% от общей поверхности сульфида. Обратите внимание на «слоистую» структуру включения (сверху вниз): силикатное стекло (gl) – пористый сульфид – массивный сульфид. (Б) Сетчатый рисунок пор микронного и субмикронного размера внутри сульфидной матрицы, естественно закаленный сульфид. (с) Поры крупным плано с отрицательными кристаллическими формами и небольшими сульфидными шариками внутри. (Г) Группа сульфидных глобул, окруженных силикатным стеклом, включенным в оливин. Небольшие флюидные пузырьки прикреплены к верхним поверхностям глобул. Электронные микрофотографии (А) – (В), изображение в проходящем свете (Г).

#### 4.4.7. Пористые сульфиды и растворимость воды в сульфидном расплаве

Многие из исследованных сульфидных глобул Толбачика содержат одну или несколько крупных пор (Рис. 4.17А) или множество более мелких пор (Рис. 4.17Б, В). Пористые сульфиды распространены среди образцов Толбачика, в то время как совершенно беспористые сульфиды относительно редки и встречаются только в глобулах с однородной текстурой кристаллизации. Поры обычно крупнее в центре глобулы, чем по краям.

Некоторые поры имеют форму отрицательных кристаллов (Рис. 4.17В). Поры обычно распределены рандомно, но иногда образуют сетчатые паттерны, особенно в экспериментально нагретых и закаленных глобулах. Сходные пористые структуры ранее наблюдали в экспериментальных сульфидных глобулах, уравновешенных с H<sub>2</sub>O- и S-содержащими флюидами при 200 МПа и 1150 °С (Botcharnikov et al., 2013).

Если флюид при остывании глобулы выходит через микроканалы и достигает границы сульфид – силикатное стекло, он может образовывать многочисленные пузыри, которые окружают глобулы (Рис. 4.17Г). Мы предполагаем, что поры внутри сульфидных глобул и пузыри снаружи представляют собой пузыри водного флюида, который отделяется от сульфида во время затвердевания сульфидного расплава. Маленькие пузырьки или сетчатки из пузырьков, вероятно, образуются во время быстрого охлаждения, тогда как большие пузыри требуют более медленного охлаждения. Данные факты свидетельствуют о заметной растворимости H<sub>2</sub>O в сульфидном расплаве. Известные случаи кристаллизации Fe-S-O расплава (раздел 4.4.6), возможно, на самом деле является кристаллизацией сульфидного расплава с растворенной водой. При кристаллизации вода отделяется от расплава, образуя флюидные пузыри (Рис. 4.17) или частично окисляет сульфид до магнетита (Рис. 4.13Б, 4.15). Реакция окисления сульфида водой предполагает образование сероводорода и молекулярного водорода:



Однако влияние реакции (4.3) на окислительно-восстановительный баланс системы «сульфидный расплав – силикатный расплав» представляется крайне незначительным.

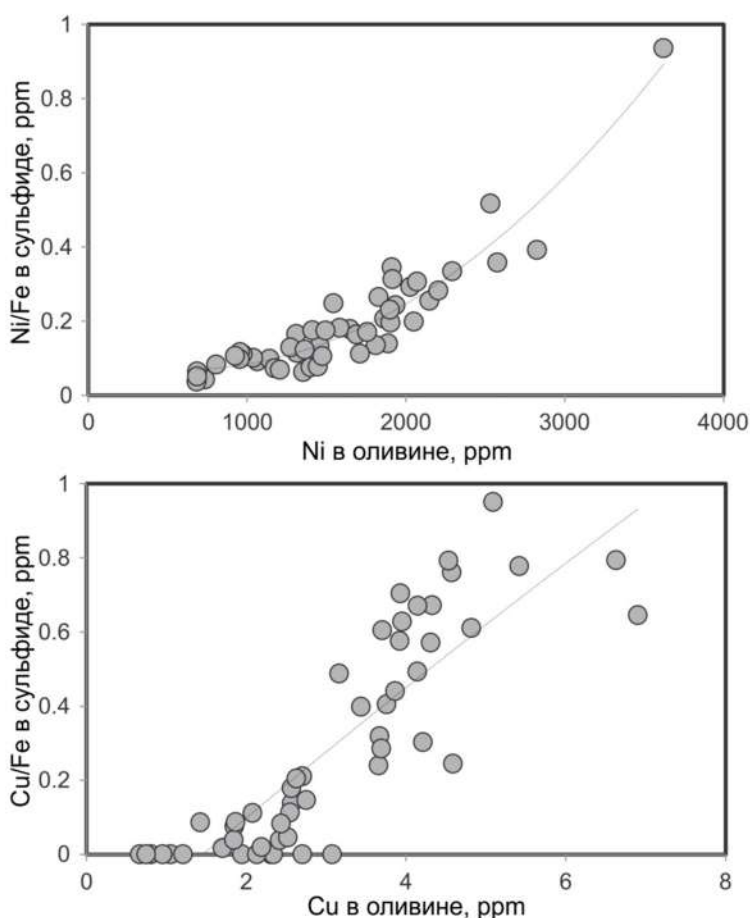
## 4.5. Обсуждение результатов

### 4.5.1. Вариативность состава сульфидного расплава

Сильная изменчивость состава, зафиксированная в сульфидных глобулах Толбачика (Рис. 4.10А), аналогична вариациям составов сульфидных включений в стеклах и фенокристаллах из пород в других тектонических обстановках (Рис. 4.10Б). Среди химических и физических факторов, которые могут отвечать за составы зарождающихся сульфидных жидкостей, мы в первую очередь исследовали концентрации металлов в силикатном расплаве. Данные о таких концентрациях в материнской магме до эпизода несмесимости могут быть выведены из составов сингенетичных расплавных включений в фенокристаллах оливина, а также из состава самих фенокристаллов.

В случае магнезиальных базальтов Толбачика, фенокристаллы оливина, не содержащие сульфидов, фиксируют типичное фракционирование Ni и Cu, тогда как состав сульфидсодержащего оливина гораздо более разнообразен (Рис. 4.5). Значительный разброс

в содержании Ni, Cu и Ni/Cu для заданного значения Mg# сульфидсодержащего оливина свидетельствует об изменчивом содержании этих металлов и их отношений в силикатном расплаве. С другой стороны, составы оливина и сульфидных включений, расположенных в оливине, однозначно связаны с содержанием халькофильных металлов и их соотношениями (Рис. 4.18). В совокупности с изменчивостью состава оливина (Рис. 4.5) это убедительно подтверждает равновесие между оливином-хозяином и захваченными сульфидными расплавами, а также указывает на изменчивость концентраций металлов в материнских магмах.



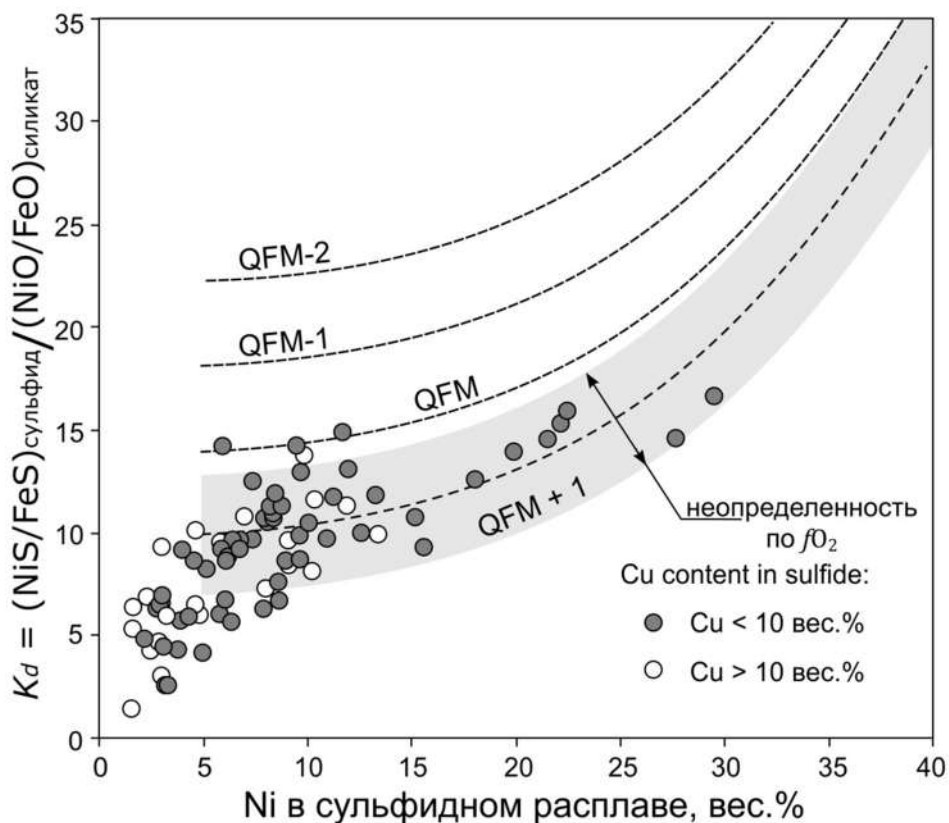
**Рисунок 4.18.** Взаимоотношения между составами кристаллов оливина и составами сульфидных включений в этих кристаллах в отношении концентраций Ni и Cu.

Другим возможным объяснением систематически более низкого содержания Ni в оливине с сульфидными глобулами (Рис. 4.5) является равновесный обмен никелем между оливином и сульфидом (Barnes et al., 2013). Коэффициент распределения

$$K_d = (\text{NiS}/\text{FeS})_{(\text{сульфид})}/(\text{NiO}/\text{FeO})_{(\text{оливин})} \quad (4.4)$$

возрастает с увеличением Ni в сульфидном расплаве и уменьшается с увеличением фугитивности кислорода (Рис. 4.19; Barnes et al., 2013). Для сульфидов Толбачика,

соотношения составов сульфида и оливина-хозяина соответствует  $fO_2 \approx \text{QFM}+1$  или немного более окисленным условиям (Рис. 4.19). Эти данные согласуются с фугитивностью кислорода  $fO_2 \approx \text{QFM}+1.3$  для базальтовой магмы извержения Толбачик-1941, рассчитанной по составам пар оливин-шпинель (Kamenetsky et al., 2018).



**Рисунок 4.19.** Связь между содержанием Ni в сульфидных расплавах и коэффициентами распределения  $K_d$  (Ni-Fe) для пары оливин-сульфид в образцах Толбачика. Большинство сульфидов, независимо от содержания Cu, образовались в узком диапазоне летучести кислорода ( $\sim \text{QFM}+1 \dots +1.5$ ). Вывод сделан на зависимости между  $K_d$  и  $fO_2$  (Barnes et al., 2013).

Два других существенных фактора, влияющих на концентрации металлов в сульфидном расплаве – это объем уравнивания с силикатной жидкостью (R-фактор) и время взаимодействия сульфид – расплав. R-фактор и его вариативность будут рассмотрены ниже (раздел 4.5.2). Что касается времени взаимодействия, то этот параметр самый неопределенный и может варьировать на порядки величины.

Совокупность случайных сочетаний трех рассмотренных выше факторов приводит к значительной изменчивости составов сульфидных глобул (Рис. 4.10А). Лимитирующим фактором, по-видимому, остаются максимальные концентрации металлов в магме и коэффициенты распределения, которые вместе определяют предельные концентрации меди и никеля в равновесных сульфидах (см. раздел 4.5.2).

#### 4.5.2. Коэффициенты распределения металлов и R-фактор

Концентрации Ni и Cu в магме Толбачик 1941 приблизительно равны и составляют около 160 ppm (Zelenski et al., 2017). Также приблизительно одинаковы максимально зафиксированные концентрации Ni и Cu в сульфидных глобулах – 29 и 31 мас.%, соответственно. Согласно теории R-фактора (Campbell and Naldrett, 1979), концентрация металла (кроме железа) в сульфиде  $Y_i$  составляет:

$$Y_i = X_{i(0)} \cdot d_i^s \cdot (R+1) / (R + d_i^s) \quad (4.5),$$

где  $X_{i(0)}$  – исходная концентрация металла в силикатном расплаве,  $d_i^s$  – коэффициент распределения (partition coefficient) металла в системе «сульфид/силикат» и  $R = \text{«R-factor»}$  – отношение масс силикатной и сульфидной жидкостей, которые пришли в равновесие. Из уравнения (4.5) следует, что при  $R \gg d_i^s$  отношение концентраций металла в сульфидной и силикатной жидкостях приближается к коэффициентам распределения:  $Y_i/X_i \approx d_i^s$ . Для приведенных выше концентраций,  $d_{Cu}^{sul/sil} \approx d_{Ni}^{sul/sil} \approx 1900$ , что соответствует данным экспериментов по распределению Ni и Cu в системе «сульфидный расплав – силикатный расплав» (Li and Audétat, 2012). R-фактор, отвечающий условию  $R \gg d_i^s$ , принимается равным  $\geq 10000$ . Из этого следует, что сульфидная капля диаметром 50 мкм должна уравновеситься по Cu и Ni с силикатной каплей диаметром  $> 50 \times \sqrt[3]{10000} = 1.077$  мм. Присутствие сульфидных включений в оливине, в том числе в расплавных включениях (Рис. 4.8), подтверждает реалистичность предполагаемого соотношения объемов  $V_{sul/sil}$ . При других значениях  $V_{sul/sil}$  концентрации Ni и Cu в сульфидном расплаве могли быть ниже, что объясняет равномерное заполнение треугольника FeS–0.5NiS–0.5CuS (Рис. 10А).

#### 4.5.3. Кинетический контроль составов сульфидных расплавов

Альтернативный, «кинетический» подход к определению R-фактора предложен Дж. Мангаллом (Mungall, 2002), в отличие от классического «равновесного». Обычно считается, что ранний сульфидный расплав, образующийся при сульфидно-силикатной несмесимости, в момент образования беден халькофильными элементами и состоит преимущественно из FeS (Naldrett, 2004; Zhang, 2015). Авторы предполагают, что от силикатной магмы отделяется почти чистый сульфид железа, который постепенно насыщается металлами при взаимодействии с новыми объемами магмы. Однако модель «кинетического равновесия» допускает высокое содержание халькофильных металлов в сульфиде уже в момент зарождения сульфидной капли при условии малого пересыщения по FeS. В медленно растущей сульфидной капле может достигаться локальное равновесие с силикатным расплавом, богатым Cu и Ni уже на самых ранних стадиях сульфидно-силикатной несмесимости.

Согласно первому закону Фика, масса flux  $J = -D \cdot (d\phi/dx)$ , где  $D$  – коэффициент диффузии, а  $d\phi/dx$  – градиент концентрации. При пересыщении по сере, в силикатном расплаве диффундирует лишь избыток FeS. Точное решение уравнений диффузии для растущей капли весьма сложно, но отношение потоков металлов (Ni, Cu и др.) к потоку FeS можно выразить через «кажущийся» R-фактор – соотношение объемов сульфида и силикатного расплава, из которого поступают металлы. Согласно Mungall (2002), если сульфидная капля практически неподвижна (что справедливо для микронных капель), то кажущийся R-фактор можно выразить как:

$$R = \frac{D_{(me)}}{D_{(FeS)}} \times \frac{1}{C_0^{FeS}} \quad (4.6),$$

где  $D_{(me)}$  и  $D_{(FeS)}$  – коэффициенты диффузии металла и FeS, а  $C_0^{FeS}$  – степень превышения концентрации FeS над порогом насыщения. Если пересыщение мало, второй множитель в уравнении (4.6) стремится к бесконечности, и кажущийся R-фактор становится высоким даже для элементов с низкими скоростями диффузии. В этом случае потоки Cu и Ni, обладающих высокими коэффициентами распределения в сульфид, могут превышать поток FeS, способствуя насыщению зарождающихся капель сульфида металлами. Такой механизм, вероятно, действовал в магмах Толбачика, обеспечив высокие концентрации NiS и CuS (до 30–38 мол.%) даже в самых мелких сульфидных глобулах.

#### 4.5.4. Высокие концентрации серы и степень окисления расплава

Умеренно коррелированные содержания серы и хлора в большинстве включений силикатного расплава без сульфидов (0,1–0,35 мас.% S и 0,05–0,14 мас.% Cl) формируют тренд, контролируемый как кристаллизацией, так и дегазацией (рис. 4.6). Максимальные концентрации 0,35 мас.% S и 0,14 мас.% Cl, измеренные в таких расплавах, можно рассматривать как концентрации этих летучих в расплаве при давлении и температуре захвата включений ( $< 0,5$  МПа и  $< 1230$  °C; Kamenetsky et al., 2018). Однако некоторые стёкла в расплавных включениях с сульфидами (рис. 4.8Б) и расплавные включения в оливине с сульфидными роями (Рис. 4.7Б, В), значительно обогащены серой (0,5–1,1 мас.% S, рис. 4.6) и даже иногда содержат ангидрит. В целом, содержание серы в расплавных включениях из Толбачинского базальта 1941 г. в 2–3 раза выше, чем в любых измеренных расплавных включениях из других пород Камчатки (например, Portnyagin et al., 2007). Хотя содержание CaO и отношение CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в изученных расплавных включениях может быть несколько велико для расплавов мантийного происхождения (Kamenetsky et al., 2018), в данном случае сера является единственным летучим элементом, содержание которого близко

или превышает максимальное содержание, измеренное в островодужных магмах (Wallace and Edmonds, 2011).

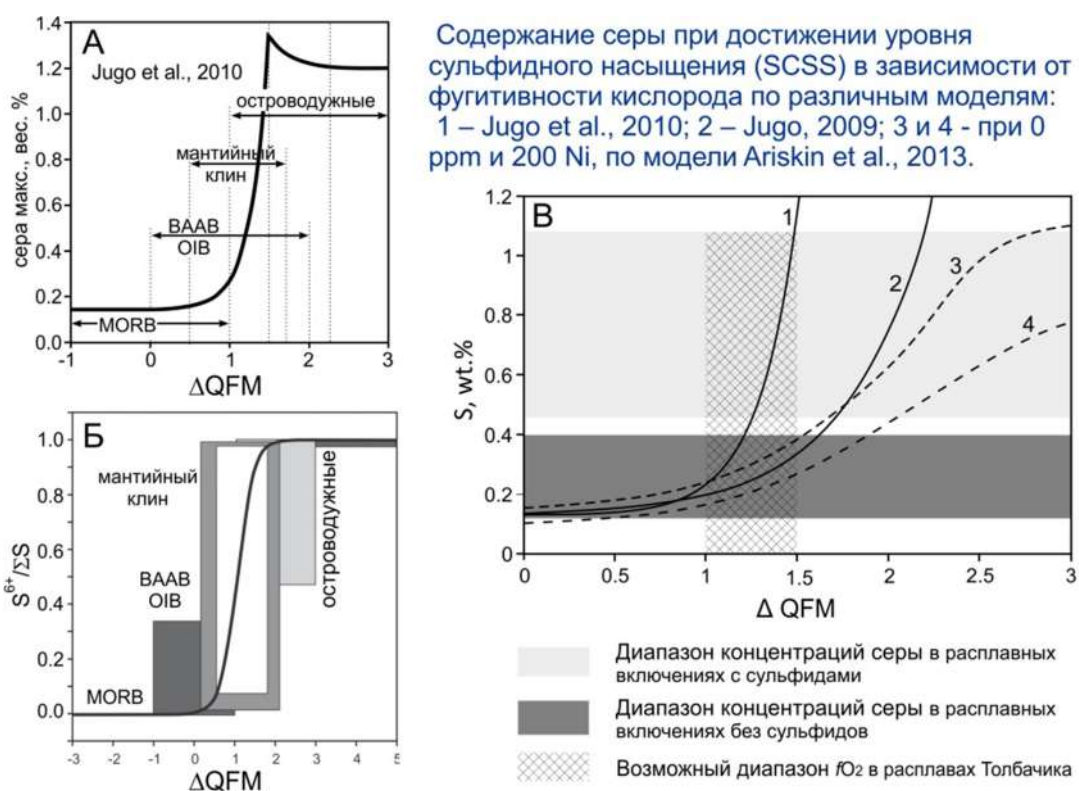
Содержание серы при насыщении сульфидом (SCSS) в силикатных расплавах зависит от температуры, давления, летучести кислорода ( $fO_2$ ) и состава расплава. Большинство моделей по растворимости серы предсказывают, что SCSS положительно коррелирует с температурой и  $fO_2$  и отрицательно с давлением. Однако влияние состава расплава на значения SCSS все еще остается спорным. Например, 100–200 ppm Ni в расплаве могут привести к снижению уровня SCSS в 1,5–2 раза (Ariskin et al., 2013), тогда как экспериментальная модель Smythe et al. (2017) рассчитывает еще большее снижение SCSS до порядка величины в присутствии нескольких сотен ppm Ni и Cu. К сожалению, последняя модель вряд ли применима к надсубдукционным магмам, поскольку эксперименты проводились для безводных расплавов при мантийных P-T параметрах (1400–2160 °C, 1,5–24 ГПа) в сильно восстановительных условиях. Другие модели, основанные на экспериментах с базальтовыми расплавами, насыщенными  $H_2O$  (Fortin et al., 2015; Liu et al., 2007), показывают противоположные тренды влияния концентрации воды в расплаве на SCSS и не учитывают летучесть кислорода. Модель Li and Ripley (2009) оценивает содержание серы при насыщении сульфидом или ангидридом, но имеет ограниченное применение к расплавам, где сосуществуют сульфид и сульфат.

Влияние фугитивности кислорода на SCSS была рассчитана Jugo et al. (2010) по следующей формуле:

$$SCSS = [S^{2-}] \times (1 + 10^{(2\Delta QFM - 2,1)}) \quad (4.7).$$

Согласно формуле (4.7), с возрастанием летучести кислорода  $fO_2$  в диапазоне  $QFM + 0.5 \dots + 2.3$  фракция сульфидной серы ( $S^{2-}$ ) в силикатном расплаве снижается со 100% почти до нуля (Рис. 4.20Б), и соответственно возрастает роль сульфатной серы ( $S^{6+}$ ) (Jugo et al., 2005; Jugo, 2009; Jugo et al., 2010). Суммарное максимально возможное количество серы в расплаве при этом сильно возрастает (Рис. 4.20А), достигая максимума около  $fO_2 = QFM + 1.5$ . Иные формы серы в расплаве, помимо сульфида и сульфата, в расплаве практически не встречаются (Métrich et al., 2002). С переходом все большей части серы в сульфатную форму концентрация общей серы, вызывающая сульфидное насыщение (SCSS), возрастает (Рис. 4.20В) и может достигать 10000–14000 ppm при  $fO_2 = QFM + 1.5 \dots + 2.3$  (Jugo et al., 2010). Присутствие в расплаве никеля (200 ppm Ni), напротив, снижает SCSS до ~8000 ppm даже при  $fO_2 = QFM + 3$  (Ariskin et al., 2013). Следовательно, сульфидная ликвация возможна даже в окисленных островодужных расплавах, если концентрации серы  $S \geq 4000$  ppm – как в магмах Толбачика ( $QFM + 1.5$ , Kamenetsky et al., 2018).

Однако такие концентрации серы редки: большинство магм содержат не более 3000–4000 ppm (Wallace and Edmonds, 2011). Лишь в магнезиальных расплавах Толбачика зафиксировано до 1,2% S (Zelenski et al., 2022b), что видимо и привело к сульфидной ликвации (Zelenski et al., 2018). Происхождение столь высокой серы остается неясным, однако изотопный состав серы в сульфидах  $\delta^{34}\text{S} = +4.5 \pm 2\text{‰}$  (Zelenski et al., 2022b) соответствует магматическим газам и вулканическим флюидам в зонах субдукции, исключая ассимиляцию коры. Примитивный характер ( $\text{Mg}\# = 62$ ) магм извержения Толбачик-1941 г. и конуса «Высота 1004» также свидетельствует против контаминации. Среди возможных объяснений возможной опцией является плавление метасоматизированной мантии с сульфидно-сульфатной минерализацией (Zelenski et al., 2024), что согласуется с присутствием, как сульфидных глобул, так и ангидрита, унаследованного от исходной мантии.



**Рисунок 4.20.** Содержание серы в расплаве (А), доля сульфатной серы (Б) и содержание общей серы в расплаве при достижении сульфидного насыщения (В) в зависимости от фугитивности кислорода, выраженной в виде  $\Delta\text{QFM}$ .

#### 4.5.5. Распределение сульфидных расплавов в магматическом резервуаре

Растущие фенокристаллы оливина могут захватывать силикатный расплав, а также другие жидкости (например, сульфидный расплав), твердые частицы и пузырьки флюида, рассеянные в магмах. Локальный характер обогащения серой и связанные с этим проявления сульфидной несмесимости в магме Толбачика может быть выведен из содержания серы во включениях расплава и статистических параметров сульфидных глобул. Мы считаем, что

более 200 тыс. исследованных фенокристаллов оливина являются репрезентативными для магматического резервуара. Из них, менее 0,5% фенокристаллов содержат сульфиды. Группы по несколько глобул или сульфидные рои (Рис. 4.7, 4.8) встречаются чаще, чем одиночные сульфидные глобулы. Аналогично, лишь несколько расплавных включений характеризуются аномально высоким содержанием серы ( $> 0,5$  мас.%, Рис. 4.6) и содержат ангидрит, тогда как большинство расплавных включений содержат 0,3–0,35 мас.% S или меньше (Kamenetsky et al., 2018). Неоднородное распределение серы в расплаве отражается в распределении составов расплавных включений.

В первом приближении, оседающие зерна оливина, образующиеся при фракционной кристаллизации базальтовой магмы, более или менее равномерно распределены в остывающей магматической камере (например, Hawkesworth et al., 2000 и ссылки отсюда). Поэтому растущие и оседающие кристаллы оливина могут служить «зондами», случайным образом захватывая капли сульфида и расплава по всему пространству магматического резервуара и доставляя их нетронутыми на поверхность. Согласно закону Стокса, скорость оседания частицы в жидкости  $V$  прямо пропорциональна разности плотностей и увеличивается как квадрат размера частицы  $R$ :

$$V = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} g R^2 \quad (4.8),$$

где  $\rho_p$  и  $\rho_f$  – удельные плотности частицы и жидкости соответственно,  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости, а  $g$  — ускорение свободного падения. Разница в плотности между оливином ( $3,2 \text{ г/см}^3$ ) и расплавом ( $2,8 \text{ г/см}^3$ ) составляет около  $0,4 \text{ г/см}^3$ , а разница в плотности между сульфидом ( $4,8 \text{ г/см}^3$ ) и силикатным расплавом составляет  $\sim 2 \text{ г/см}^3$ , что в пять раз выше. Однако средний размер кристаллов оливина ( $\sim 1 \text{ мм}$ ) на 1,5–3 порядка больше, чем у большинства капель сульфида (1–30 мкм), что в конечном итоге приводит к существенному различию в скоростях осаждения кристаллов оливина и капель сульфида: оливин оседает на 3–5 порядков быстрее. Поэтому кристаллы оливина, которые при оседании проходят сквозь домен локально пересыщенного сульфидом расплава, выступают своеобразными пробниками и могут включать большое количество глобул сульфида вдоль плоскостей роста и трещин (Рис. 4.7). Остальная часть магмы ( $> 99\%$  от общего объема в нашем исследовании) с «обычным» содержанием серы остается недосыщенной сульфидом и образует вкрапленники оливина, не содержащие сульфидов. Причины столь неравномерного пересыщения магмы по сере остаются за рамками настоящего исследования.

## 4.6. Выводы

1. Сульфиды в примитивных надсубдукционных магмах Камчатки (вулкан Толбачик) предоставляют редкую возможность исследовать феномен сульфидно-силикатной

жидкостной несмесимости *in situ* в природных условиях. Ранее этот процесс изучали либо теоретически или экспериментально, либо по природным образцам сульфидно-вкрапленных и массивных руд, в которых свойства первоначальных сульфидов в момент отделения от магмы были изменены более поздними гидротермальными процессами и процессами перекристаллизации и выветривания. Изученные сульфидные глобулы, а также вмещающий их магнезиальный оливин демонстрируют существенную изменчивость в содержании Cu и Ni, вероятно, вызванную гетерогенностью состава магмы и другими факторами.

2. Ранние сульфидные расплавы Толбачика уже в момент сульфидно-силикатный несмесимости обладают высокими содержаниями халькофильных металлов. Низкая степень пересыщения расплава по сульфиду вызывает диффузионное уравнивание растущих сульфидных глобул с относительно большими объемами силикатного расплава (высокий кажущийся R-фактор), что обеспечивает высокие концентрации Cu и особенно Ni даже в самых ранних глобулах микронного размера.

3. Сегрегация сульфидов в расплавах Толбачика происходила при относительно высоком окислительно-восстановительном потенциале расплава  $fO_2 = QFM+1,3...+1,5$ , что стало возможным благодаря высокой концентрации суммарной серы ( $S^{2-} + S^{6+}$ ) до ~1 мас.% и более.

4. Исследованные надсубдукционные сульфиды характеризуются минеральным составом, близким к составу магматических сульфидных месторождений. Текстуры сульфидных глобул зависят от скорости закалки кристаллов вмещающего оливина и химического состава сульфидного расплава. Присутствие растворенной воды в сульфидной жидкости выражается в образовании заметной пористости твердых сульфидов, а также образовании сингенетичного магнетита.

5. Исследование показало возможность сульфидной сегрегации на ранних этапах эволюции окисленных надсубдукционных базальтов, что предполагает возможность формирования сульфидных отложений на глубинных уровнях магматических систем в зонах субдукции. Данные наблюдения могут быть важны для дальнейшей разработки геохимических циклов меди, никеля и серы, а также для совершенствования моделей образования магматических сульфидных месторождений.

## Глава 5. Благородные металлы в сульфидах надсубдукционных магм

### 5.1. Введение

Примечательной особенностью магматических сульфидных руд являются высокие концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота, которые могут превышать соответствующие концентрации этих элементов в исходных силикатных расплавах на 3–5 порядков (Barnes and Ripley, 2016; Campbell and Barnes, 1984; Naldrett, 2004). Накопление Au-ЭПГ в сульфидных расплавах, образовавшихся в результате жидкостной сульфидной несмесимости, зависит от эффективности диффузионного переноса металлов из когенетичных силикатных расплавов (Barnes and Ripley, 2016; Mungall, 2002; Zhang, 2015). Диффузия металлов в силикатном расплаве происходит относительно медленно даже при магматических температурах (Zhang et al., 2010, и ссылки оттуда), а содержание Au-ЭПГ в силикатной магме составляет долей до единиц ppb (part per billion – частей на миллиард, мг/т) (например, Bezos et al., 2005; Meisel and Moser, 2004; Naldrett, 2004). Поэтому обогащение магматических сульфидных жидкостей благородными металлами требует достаточно длительного взаимодействия сульфида с большими объемами силикатного расплава, даже с учетом чрезвычайно высоких коэффициентов распределения благородных металлов в системе «сульфид – силикат». Тем не менее, современные теории формирования месторождений сульфидных руд рассматривают диффузию как основной процесс, ответственный за концентрацию благородных микроэлементов в сульфидной жидкости (например, Campbell and Barnes, 1984; Naldrett, 2004).

Кроме диффузии, концентрации ЭПГ в сульфидном расплаве могут быть дополнительно повышены путем прямого захвата микронных и субмикронных частиц, содержащих ЭПГ (включая чистые металлы, сплавы ЭПГ, сульфиды, висмутиды и т. д.), которые могут присутствовать в примитивных магмах до и во время сегрегации сульфидов. Хотя существование таких нано- и микрочастиц ЭПГ в силикатных расплавах было напрямую подтверждено (Park et al., 2012; Kamenetsky et al., 2015) и предложено в ряде работ (например, Tredoux et al., 1995; Andrews and Brenan, 2002; Anenburg and Mavrogenes, 2016), сбор таких частиц растущими каплями сульфида еще не получил признание как важный или основной способ обогащения сульфидных жидкостей благородными металлами.

Массивные или вкрапленные магматические сульфидные руды не могут предоставить надежных доказательств физического включения ранних частиц ЭПГ из силикатного расплава в магматические сульфиды из-за их высокой растворимости в сульфидных жидкостях (Fonseca et al., 2009; Pruseth and Palme, 2004). Кроме того, магматические и

постмагматические процессы стирают исходные составы зарождающихся сульфидных капель. Такие процессы включают коалесценцию сульфидных капель в основании магматических камер (усреднение составов), перекристаллизацию отложенных сульфидов, увлечение сульфидных расплавов новыми порциями магмы и изменения, вызванные син- и постмагматическими флюидами. С другой стороны, капли сульфида, захваченные и закаленные в ранних магматических минералах (например, оливин и хромшпинель) представляют собой наименее измененные составы несмешивающихся сульфидных расплавов. Важно, что эти глобулы иногда содержат многочисленные микровключения благородных металлов, которые кристаллизовались из сульфидного расплава при охлаждении, но также могли быть захвачены из магмы каплями сульфида (например, Holwell et al., 2011; Kamenetsky et al., 2013, 2015).

Мы исследовали капли сульфидного расплава (сульфидные глобулы), включенные в примитивных фенокристаллах оливина из надсубдукционной магмы – магнезиальных базальтов, доставленных на поверхность при извержении вулкана Плоский Толбачик (Камчатка) в 1941 году. Многие из исследованных сульфидных глобул обнаруживают высокие концентрации Au-ЭПГ. Наши данные показывают наличие и общую распространенность благородных металлов, их сплавов и минералов в несмесимом сульфидном расплаве. Мы также показываем, что высокое содержание ЭПГ в сульфидах может быть связано, по крайней мере частично, с прямым захватом фаз, богатых ЭПГ, непосредственно из силикатной магмы.

## **5.2. Образцы и методы**

В работе мы использовали сульфидные глобулы из тех же образцов, которые были описаны в Главе 4 настоящей диссертации. В Главе 4 представлены Геологический очерк, составы пород и минералов, фазовые и химические составы включений сульфидных глобул в оливинах, условия кристаллизации фенокристаллов оливина и условия отделения несмесимого сульфидного расплава от магмы. Также в Главе 4 подробно описаны методы предварительной обработки проб.

Два главных инструментальных метода, которые применялись в работе с сульфидными каплями для исследования благородных металлов, это исследования при помощи электронного сканирующего микроскопа с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDS) и анализ сульфидных глобул методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS).

**5.2.1. Следующие аналитические условия** были применены во время анализа EDS: ускоряющее напряжение 15 или 20 кВ, ток электронного зонда 300–400 пА и размер электронного зонда 100–200 нм. Стандарты, используемые для измерений EDS в Черноголовке, перечислены в Табл. 5.1. Анализы EDS без стандартов были выполнены в Хобарте, Тасмания, UTAS (Тасманийский Университет). Для повышения точности измерений EDS и снижения пределов обнаружения, для некоторых критических измерений использовались длительные времена счета, до 600 с, исключая мертвое время, что обеспечивало пределы обнаружения для большинства элементов и точность измерений около 0,05 мас.% (2 $\sigma$  или уровень достоверности 95%).

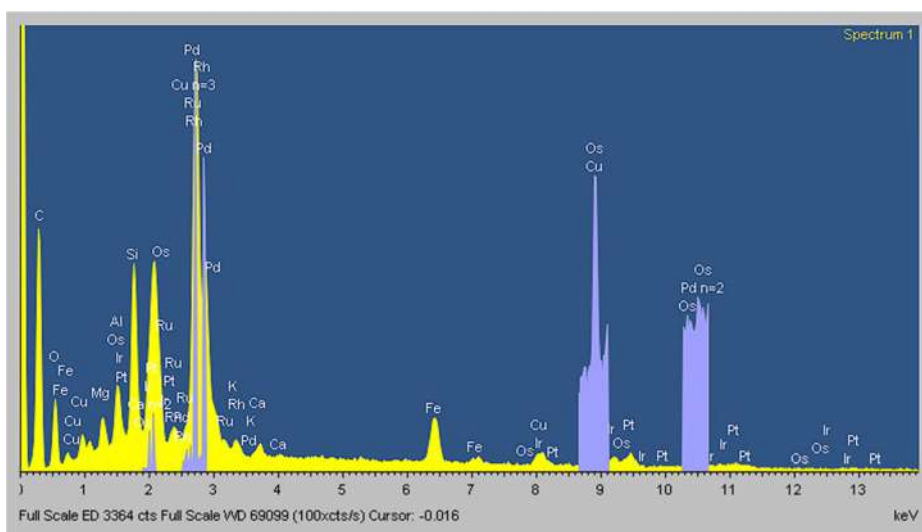
**Таблица 5.1.** Стандарты, использованные для анализов EDS.

Элемент	Стандарт	Элемент	Стандарт	Элемент	Стандарт
Na	Альбит	Cr	Cr, металл	Ru	Ru, металл
Mg	MgO	Mn	Mn, металл	Rh	Rh, металл
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Fe, металл	Pd	Pd, металл
Si	SiO <sub>2</sub>	Ni	Ni, металл	Os	Os, металл
P	LaPO <sub>4</sub>	Cu	Cu, металл	Ir	Ir, металл
S	FeS <sub>2</sub>	Zn	Zn, металл	Pt	Pt, металл
Cl	NaCl	Ag	Ag, металл	Au	Au, металл
K	Ортоклаз	Cd	Cd, металл	Pb	Pb, металл
Ca	Волластонит	Te	Te, металл	Bi	Bi, металл

### 5.2.2. Анализ микрочастицы сплава ЭПГ.

Необычная микрочастица металлического сплава, богатого платиноидами, была обнаружена внутри залива во фрагменте кристалла оливина. Это наблюдение стало возможным благодаря свойству кристаллов оливина с крупными включениями расплава раскалываться пополам при дроблении породы. Самородок был проанализирован энергодисперсионным спектрометром на неполированной поверхности с использованием точечного луча при 20 кВ, ток луча 350 пА, время сбора данных 300 с (без учета мертвого времени). Анализ неполированного образца может быть неоднозначным, поскольку выход рентгеновского излучения и, следовательно, измеренные концентрации зависят от угла поверхности. Среди прочего, были получены два анализа с удовлетворительными суммами 102,84 и 105,98 мас.%. Хотя эти данные являются полуколичественными, они показывают, что объект содержит все элементы платиновой группы, с наибольшим содержанием Ir и наименьшим содержанием Os и Ru. Два последних элемента образуют летучие оксиды и могли быть потеряны в ходе извержения. Остаток анализов после вычитания силикатной фракции, скорее всего, представляет собой сплав Cu и ЭПГ, содержащего Ru, Rh, Pd, Os, Ir и

Pt. В дополнение к спектру EDS (желтый) были получены несколько фрагментов спектра WDS (синий). Режим WDS использовался для подтверждения присутствия Os и Ru, которые имели самые низкие содержания. Иридий и платина уверенно разделяются с использованием пиков L-серии.



**Рисунок 5.1.** Измеренный спектр EDS (желтый) и фрагменты измеренного спектра WDS (голубой) микрочастицы сплава ЭПГ. Обратите внимание на разницу в разрешении пиков между режимами EDS и WDS. Присутствие кремния и других легких элементов в анализе объясняется частичным захватом силикатной матрицы.

**5.2.3. Анализ LA-ICP-MS** был выполнен в аналитических лабораториях CODES, Университет Тасмании. В качестве оборудования использовался лазерный микрозонд ASI RESOLution-LR-S155, оснащенный эксимерным лазером Coherent Compex-Pro 193 нм Ar-F, соединенный с квадрупольным масс-спектрометром ICP-MS Agilent 7700s. Использовался диаметр лазерного луча 50 мкм с частотой импульсов 5 Гц и плотностью потока энергии излучения 2,7 Дж/см<sup>2</sup>. Абляция проводилась в атмосфере He, скорость потока гелия составляла 0,35 л/мин. Абляционный аэрозоль смешивался с Ar (1,05 л/мин) в качестве транспортного газа перед выходом из ячейки. Настройка была выполнена для минимизации оксидов (<0,15% ThO/Th) и максимизации чувствительности для изотопов средней и высокой массы. Измерялись следующие изотопы: <sup>34</sup>S, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>99</sup>Ru, <sup>101</sup>Ru, <sup>103</sup>Rh, <sup>105</sup>Pd, <sup>106</sup>Pd, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>125</sup>Te, <sup>185</sup>Re, <sup>189</sup>Os, <sup>193</sup>Ir, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au, <sup>206</sup>Pb и <sup>209</sup>Bi. Мышьяк отсутствовал среди анализируемых элементов, поскольку предварительное исследование сульфидных глобул с помощью EDS не показало присутствия этого элемента. Время пребывания на массе составило 5 мс для S, Fe, Pb и Bi, 10 мс для Ag и 20 мс для всех остальных элементов, что дало общее время развертки 0,346 с. Общее время сбора данных для каждого анализа составило 90 с, в том числе 30 секунд сбора газового фона и 60 секунд сбора полезного сигнала. Количественная оценка проводилась в соответствии со стандартными методами (Kořler, 2001; Longerich et al., 1996). Калибровка включала

эталонные материалы STDGL2b2 (Danyushevsky et al., 2011), NIS3 (Gilbert et al., 2013) и Po724-T (Sylvester et al., 2005), а также Fe в качестве внутреннего стандартного элемента. Инструментальный дрейф корректировался ежечасными анализами эталонных материалов в течение аналитической сессии. Из-за неизвестного объемного состава сульфидных включений количественная оценка включала нормализацию до 100 мас.% общего количества.

Для количественной оценки Ru, Rh и Pd методами LA-ICP-MS требуются поправки на помехи аргидов металлов (Guillong et al., 2011; Sylvester, 2001). При анализе магматических сульфидов могут возникать ионы типа  $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$  с отношением масса/заряд 101, которые вызывают интерференции с  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$  с интерференцией на  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$  на  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$  на  $^{105}\text{Pd}$  и  $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$  на  $^{106}\text{Pd}$ . Для количественного определения Ru, Rh и Pd степень образования аргидов металлов определялась путем абляции чистых металлов Ni, Cu, Zn и Co и поправочный коэффициент применяли к результатам. Все результаты  $^{106}\text{Pd}$  были скорректированы на изобарическую помеху от  $^{106}\text{Cd}$ , которая контролировалась путем регистрации сигнала на  $^{111}\text{Cd}$ .

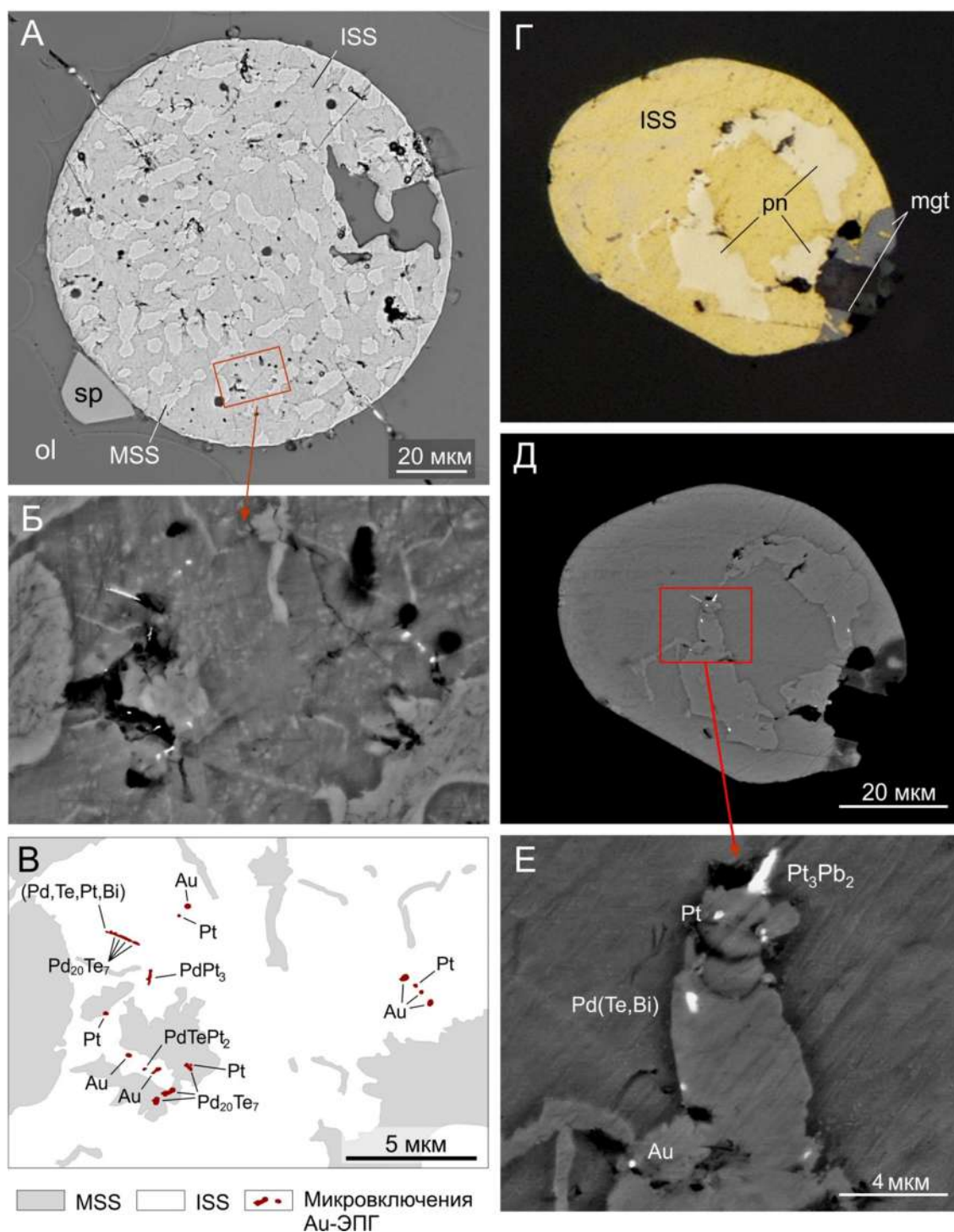
### **5.3. Результаты**

#### **5.3.1. Сульфиды Толбачика**

Данный раздел кратко повторяет информацию о сульфидах Толбачика. Полная информация дана в Главе 4, разделы 4.4.2. – 4.4.7. настоящей Диссертации. Около 0,5% кристаллов оливина из базальтов Толбачика, извержение 1941 года, содержат глобулы сульфида. Многие глобулы почти сферические, что определяет их как захваченные сульфидные жидкости. Глобулы обычно имеют размеры в пределах 1-100 мкм, редко достигая 250 мкм. В зависимости от скорости закалки текстура глобул сульфида может быть визуально однородной, либо представлена мелко- или крупнозернистыми срастаниями различных фаз. Большинство глобул содержат халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), кубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), пентландит ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ ) и нестехиометрические фазы, богатые Ni и Cu, которые соответствуют MSS (твердый раствор моносульфида Fe-Ni-S) и ISS (промежуточный твердый раствор Fe-Cu-S). Большинство данных о составе сульфидов Толбачика отображаются в треугольнике FeS-0,5NiS-0,5CuS. Максимальные измеренные содержания NiS и CuS составляют 38,1 и 37,6 ат.% соответственно.

#### **5.3.2. Фазы благородных металлов в сульфидах**

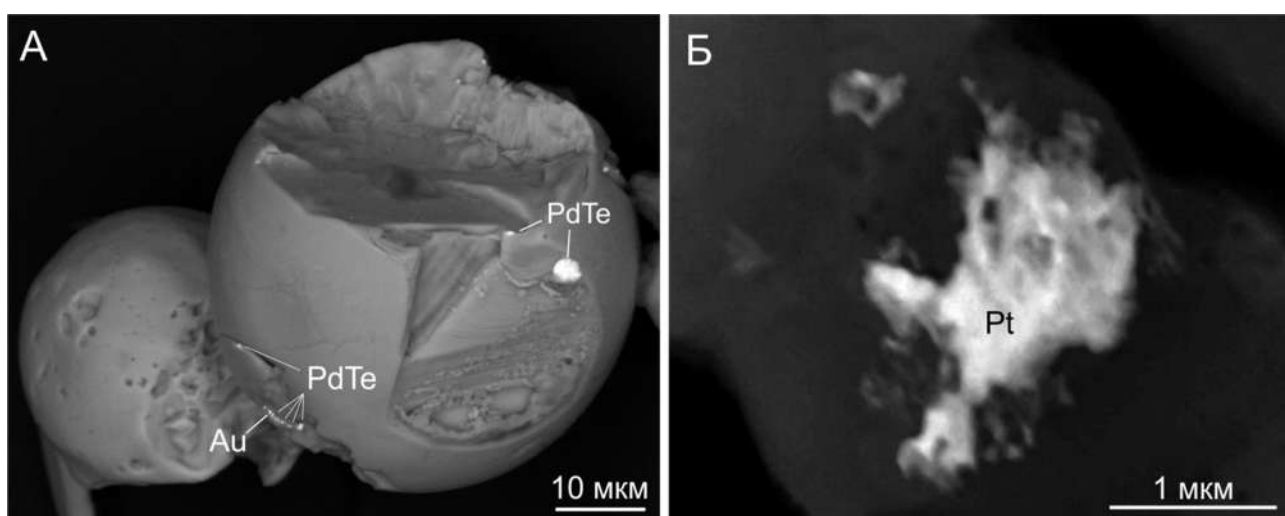
Некоторые сульфидные глобулы содержат мельчайшие фазы, состоящие из элементов с высоким атомным числом (Pd, Ag, Te, Pt, Au, Pb и Bi). Такие «тяжелые» включения легко



**Рисунок 5.2.** Микровключения благородных металлов в сульфидных глобулах, расположенных в оливине. (А) Изображение в отраженных электронах типичной сульфидной глобулы, состоящей из тонкого сращения MSS и ISS с обильными микровключениями (Б) преимущественно Au, Pt, Pd–Pt и Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> (кейтконнит), рассеянными на полированной поверхности. (В) Расшифровка состава включений, показанных на панели (Б). (Г) Изображение сульфидной глобулы в отраженном свете и (Д) в отраженных электронах. Глобула состоит из ISS и пентландита, с многочисленными микровключениями, содержащими Pd, Te, Pt, Au, Pb и Bi. Микровключения в основном приурочены к фазовой границе между ISS и пентландитом, как показано на увеличенном фрагменте изображении (Е). Обозначения минералов: ol – оливин, sp – хромшпинель, mgt- магнетит, MSS – моносульфидный твердый раствор, ISS – промежуточный твердый раствор, pn – пентландит.

распознаются на изображениях образцов под электронным микроскопом в отраженных электронах (Рис. 5.2 – 5.4). Такие фазы (далее именуемые «микровключениями» из-за их размера, обычно  $<0,5$  мкм) встречаются поодиночке или в скоплениях на обнаженных поверхностях сульфидных глобул.

Большинство микровключений, по-видимому, образовалось *in-situ* в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава с растворенными металлами, во время остывания сульфида. Однако в некоторых случаях присутствие микровключений может быть отнесено к прямому захвату из окружающего силикатного расплава или пересыщению сульфидного расплава благородными металлами, вызванному селективным растворением сульфидных капель (см. разделы 5.3–5.4).

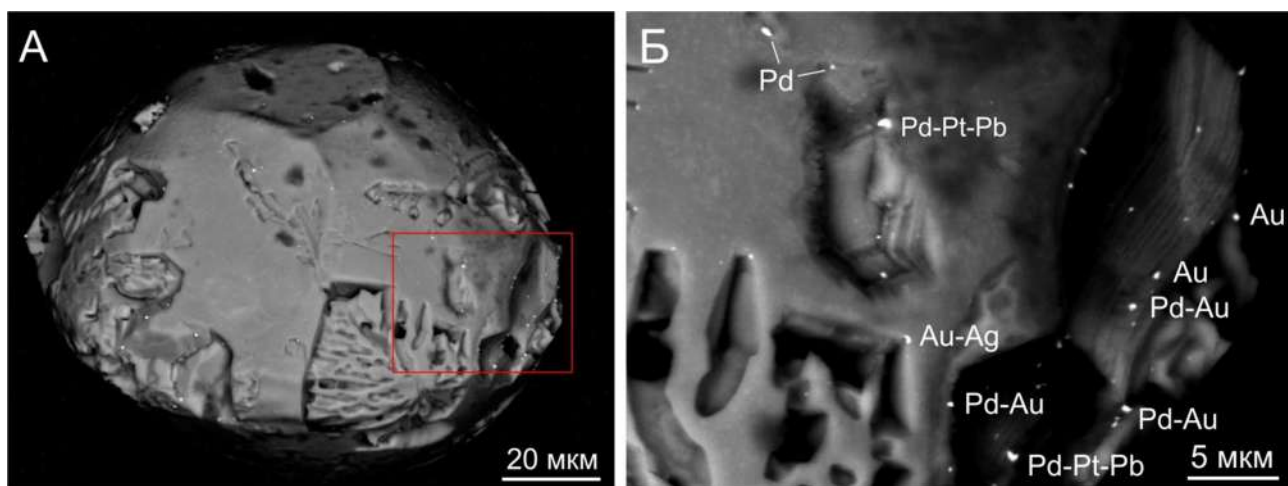


**Рисунок 5.3.** Сульфидные включения с расположенными на внешней поверхности микровключениями минералов благородных металлов. Сульфиды были извлечены из оливина согласно методике, описанной в разделе 3.4. настоящей Диссертации. (А) Глобулы преимущественно никелевого сульфида (MSS) и микровключения палладиевых минералов (PdTe, котульскит) и самородного золота на поверхности глобул. (Б) Морфология выделений губчатой платины на поверхности сульфидной глобулы (MSS).

### 5.3.3. Внешний вид и пространственное распределение микровключений

Размер микровключений варьируется от  $\leq 100$  нм до 3 мкм, но большинство попадает в диапазон 200–500 нм. Самые маленькие включения имеют круглую или эллиптическую форму, что, скорее всего, отражает случайное гауссово распределение отраженных электронов, а не реальные формы. Более крупные включения часто демонстрируют пластинчатую, игольчатую или сложную форму, особенно те, которые расположены в полостях в сульфидной матрице (Рис. 5.2.Е). Самое крупное включение диаметром  $\sim 3$  мкм (PdTe) было обнаружено на внешней поверхности сульфидной глобулы (Рис. 5.3А). Количество микровключений на открытых поверхностях глобул варьирует от одиночных

до многих десятков в зависимости от масштаба наблюдения (рис. 6г). За редким исключением, микровключения наблюдаются в глобулах диаметром  $\geq 20$  мкм. Микровключения могут быть распределены случайным образом по поперечному сечению глобул, однако многие включения приурочены к углублениям (порам) на полированной поверхности и границам между фазами, богатыми Ni и Cu (Рис. 5.2.Е), или прикреплены к внешним поверхностям глобул (Рис. 5.3, 5.4).



**Рисунок 5.4.** Разнообразие состава микровключений благородных металлов на поверхности сульфидных глобул. (А) Общий вид сульфидной глобулы, извлеченной из оливина. Характерные углубления на поверхности глобулы представляют собой отпечатки силикатных минералов (видимо, пироксены), которые кристаллизовались раньше сульфидного расплава из сопутствующего силикатного расплава. См. также Рис. 4.16А настоящей Диссертации. (Б) Увеличенный фрагмент (А) демонстрирует разнообразие состава микровключений благородных металлов.

#### 5.3.4. Состав микровключений благородных металлов

Малый размер микровключений затрудняет точное определение составов методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), поскольку аналитический объем (при ускоряющем напряжении 15 кэВ, плотность образца  $\sim 4,5$  г/см<sup>3</sup>) составляет около 1–1,2 мкм в поперечнике. Это значительно превышает размер большинства микровключений. Самые маленькие микровключения (100–200 нм) проанализировать имеющимися средствами вообще невозможно, поскольку относительный объем таких включений в сравнении с аналитическим объемом  $\sim 1$  мкм<sup>3</sup> составляет менее 1%; сигнал от таких маленьких объектов не выделяется на уровне шума. Полуколичественный состав микровключений размером  $\geq 200$  нм можно оценить, вычитая элементы матрицы (Fe, Ni, Cu, S и O) из анализов.

Составы более двухсот проанализированных микровключений перечислены в Табл. 5.2. В состав микровключений входят элементы Pd, Ag, Te, Pt, Au, Pb и Bi, которые составили 45 комбинаций.

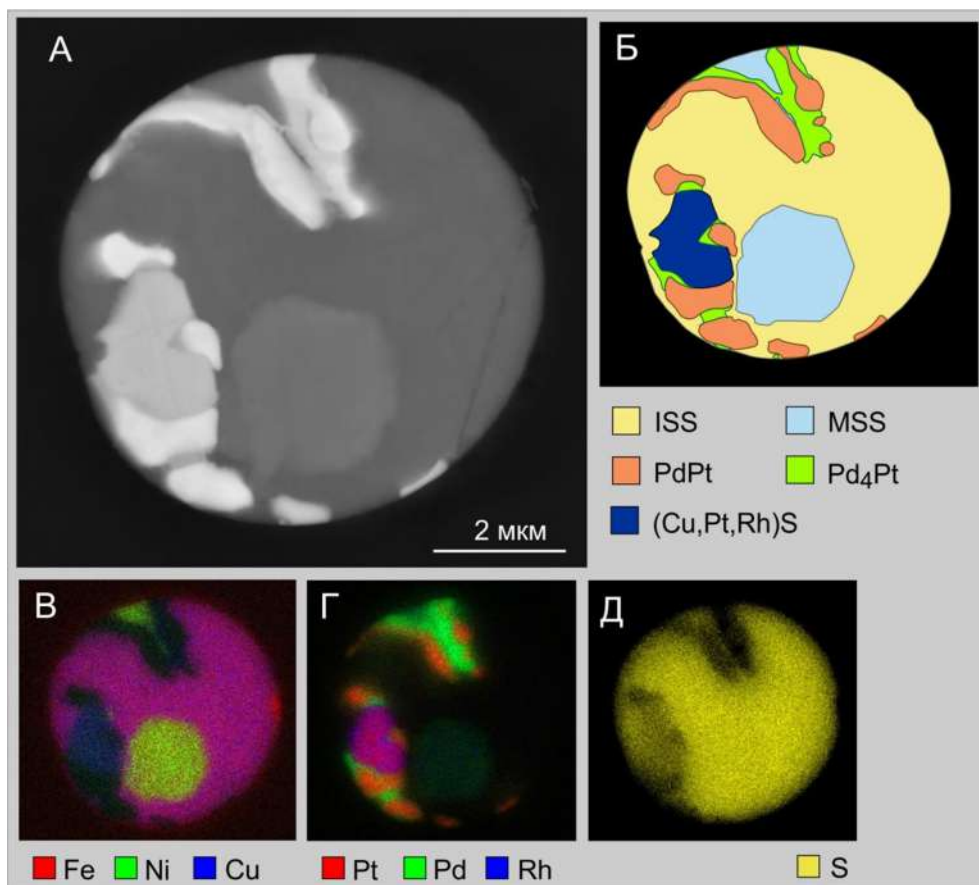
**Таблица 5.2.** Составы микровключений и статистика.

Система	Количество	Состав и количество разновидностей
Моносистемы		
Ag	3	Ag <sub>2</sub> S
Pt	23	Pt
Au	18	Au
Pb	11	PbS
Бинарные системы		
Pd-Au	16	Au <sub>6</sub> Pd (5)
		Au <sub>3</sub> Pd (4)
		Au <sub>2</sub> Pd (5)
		Variable (2)
Pd-Te	23	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> (5)**
		PdTe (18)
Pd-Pt	8	От 2:1 до 1:10
PdPb	2	PdPb
Ag-Au	11	От 1:0.4 до 1:4.5
Te-Pt	2	PtTe <sub>3</sub>
Pt-Au	7	PtAu (4)
		Pt <sub>2</sub> Au <sub>11</sub> (3)
Pt-Pb	7	Pt <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>
Pt-Bi	3	От 1:1.5 до 1:4.6
AuPb	1	AuPb
PbBi	3	Pb <sub>2</sub> Bi
Тройные системы		
Pd-Ag-Au	2	Вариабельно
Ag-Au-Pb	1	
Pd-Au-Pb	1	
Pt-Au-Pb	1	
Ag-Pt-Au	2	(AgPt)Au <sub>2</sub>
Pd-Te-Pt	8	(Pt,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>8</sub> (2)
		Вариабельно (6)
Pd-Te-Au	1	Pd <sub>9</sub> Au <sub>9</sub> Te <sub>2</sub>
Pd-Te-Bi	2	Вариабельно
Pt-Te-Bi	4	Вариабельно
Pd-Pt-Au	11	Вариабельно
Pd-Pt-Pb	13	PdPt <sub>4</sub> Pb (2)
		(PdPt) <sub>2</sub> Pb (11)
Pd-Pt-Bi	4	(Pt,Pd) <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>
Pd-Au-Bi	1	
Ag-Au-Bi	1	Ag <sub>9</sub> Au <sub>9</sub> Bi <sub>2</sub>
Pt-Pb-Bi	2	Pt <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> Bi
Более сложные системы		
Pd-Te-Pt-Bi	3	
Pd-Te-Pb-Bi	1	
Pd-Pt-Au-Pb	6	
Pd-Ag-Pt-Au	1	
Pd-Ag-Pt-Au-Bi	1	
Ag-Pd-Pt-Pb	1	
Ag-Pd-Pt-Au-Pb	1	
Pt-Au-Bi-Te	1	

Список предполагаемых фаз включает четыре чистых металла (Ag, Pt, Au и Pb), 16 бинарных, 17 тройных и 8 более сложных комбинаций элементов. Полные EDS-анализы (мас.%) опубликованы в статье Zelenski et al., 2017, Дополнительная Таблица S5a. Число наблюдаемых микровключений намного больше числа анализированных (Рис. 5.4Б). При большем увеличении микровключения размером менее 0,1–0,3 мкм становятся хорошо заметными, но их размер делает количественную оценку невозможной. Хотя Ru, Os и Ir присутствуют в сульфидах в измеримых количествах (см. раздел 5.3.5), эти элементы не были достоверно обнаружены в микровключениях. Точная расшифровка состава микровключений является сложной задачей, поскольку анализ включает матричные элементы. Например, микровключение в матрице ISS, обозначенное как «Ag», может быть самородным серебром, акантитом  $\text{Ag}_2\text{S}$ , аргентопиритом  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ , фризейтом  $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$ , ленаитом  $\text{AgFeS}_2$ , аргентопентландитом  $\text{Ag}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_8$ , штрмейеритом  $\text{AgCuS}$ , маккинстриитом  $\text{Ag}_{5-x}\text{Cu}_{3+x}\text{S}_4$ , неким неизвестным минералом или агрегатом из нескольких фаз. Микровключения золота, скорее всего, являются самородным золотом, но также могут быть аурикупридом  $\text{Cu}_3\text{Au}$  или тетрааурикупридом  $\text{CuAu}$ .

В большинстве случаев соседние микровключения имеют различные составы и морфологию (Рис. 5.2–5.4). Мы не обнаружили зависимости между составами сульфидной матрицы (то есть Fe–Ni или Fe–Cu) и составом микровключений. Самородная платина (23 находки), самородное золото (18) и сплавы Au–Pd (16) являются наиболее распространенными самородными металлами среди изученных микровключений. Pd–Te является наиболее распространенным бинарным соединением с соотношением Pd/Te, аналогичным таковому в кейтконните  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  и котульските  $\text{Pd}(\text{Te},\text{Bi})$ . Последний был надежно проанализирован в самом крупном наблюдаемом включении диаметром ~3 мкм (Рис. 5.3А). Палладий является наиболее распространенным элементом в самородках; 190 из 207 измеренных составов включают Pd, Pt или Au. Четырнадцать микровключений состоят исключительно из Ag или Pb, однако, учитывая высокое сродство этих элементов к сере, такие включения, скорее всего, на самом деле представлены минералами акантитом ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), галенитом (PbS) или более сложными сульфидными минералами.

Необычный случай присутствия многочисленных крупных частиц Pd–Pt сплавов был зафиксирован в сульфидной глобуле диаметром всего 7,5 мкм. Во включении присутствовали 18 микровключений, преимущественно с составами PdPt и  $\text{Pd}_4\text{Pt}$  и сульфидная фаза, содержащая 38 мас.% Pt, 7 мас.% Rh и 4 мас.% Pd вместе с 13 мас.% Cu (Рис. 5.5). По массе, Rh, Pd и Pt составляют ~25 мас.% в пересчете на массу всей глобулы. Минерал родия в глобуле по составу близко соответствует недавно описанному минералу эзохиит (Nishio–Hamane and Saito, 2024).



**Рисунок 5.5.** Изображение в отраженных электронах (А), фазовая карта (Б) и рентгеновские карты элементов для сульфидной глобулы с микровключениями трех минералов ЭПГ (В–Д). Глобула содержит 18 зерен двух сплавов Pd–Pt с различными соотношениями Pd:Pt, сульфид Cu–Pt–Rh, богатую никелем фазу MSS и богатую медью фазу ISS. Электронная микрофотография и карты элементов объекта были выполнены с использованием прибора Versa 3D Dual Beam SEM/FIB (FEI) с полевой эмиссией (FEG) при ускоряющем напряжении 10 кВ, рабочем расстоянии 10 мм и времени картирования 12 ч. Химический анализ был выполнен с использованием APOLLO X Silicon Drift Detector (SDD) и программного обеспечения TEAM.

### 5.3.5. Концентрации микроэлементов в сульфидных глобулах

Девятнадцать сульфидных глобул в оливине были проанализированы с использованием техники LA–ICP–MS (масс-спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией) для определения концентраций и распределения высокосидерофильных элементов (Au, Re и PGE), полуметаллов (Te) и халькофильных микроэлементов (Zn, Ag, Cd, Re, Pb и Bi). Фотографии глобул, предназначенных для исследования, показаны на Дополнительном рисунке S8, Zelenski et al., 2017). Основные элементы сульфидной матрицы (Fe, Ni, Co, Cu и S) также были измерены в анализах LA–ICP–MS. Сульфидные глобулы были обнажены приблизительно на уровне «экватора» путем тщательной полировки, исследованы при помощи оптического и электронного микроскопа и проанализированы на основные элементы с помощью EDS. В качестве критерия выбора

глобул для анализа использовали наличие видимых микровключений благородных металлов. Также была поставлена задача исследовать как можно более широкий диапазон составов сульфидов по главным элементам Fe–Ni–Cu.

Четырнадцать глобул вмещали одно аналитическое пятно, тогда как пять глобул были достаточно большими для двух или трех анализов. Концентрации, измеренные в сульфиде (округленные до 3 значащих цифр) вместе с основными статистическими данными приведены в Таблице 4; необработанные аналитические данные приведены в Дополнительной Таблице S6 (Zelenski et al., 2017). За немногими исключениями, все 19 анализируемых элементов были обнаружены в каждой аналитической точке. Поведение элементов во время анализа контролировалось с использованием спектров лазерной абляции с разрешением по времени (Рис. 5.6). Спектры использовались для определения того, являются ли сульфиды однородными по глубине (т. е. постоянные ли соотношения элементов в удаляемом объеме), и содержат ли сульфиды достаточно крупные микровключения, чтобы их можно было зарегистрировать при помощи лазерной абляции.

Большинство анализов демонстрируют однородный состав глобул по основным элементам, однако в некоторых случаях спектры демонстрируют переменное отношение Ni/Cu (например, #2-6, #8-9 и #12-5; Рис. 5.6). Вариации по основным элементам могут сопровождаться соответствующими изменениями некоторых малых элементов; например, Zn и Ag по отношению к Cu и Ni соответственно (#8-9 и #2-6). Сравнение состава по основным и малым элементам при наличии дублирующих анализов в одной глобуле показывает степень ее неоднородности. Две исследованные таким образом глобулы оказались однородны (#2-3 и #1-4), с макс/мин отношениями <1.5 для всех элементов; две глобулы умеренно однородны (#3-3 и #13-7) по отношению ко всем элементам, кроме Rh и Au; и одна глобула (#13-8) неоднородна. Концентрации основных элементов, измеренные с помощью LA-ICP-MS, в целом соответствуют анализам EDS на открытых поверхностях (Рис. 4.9, глава 4 настоящей Диссертации).

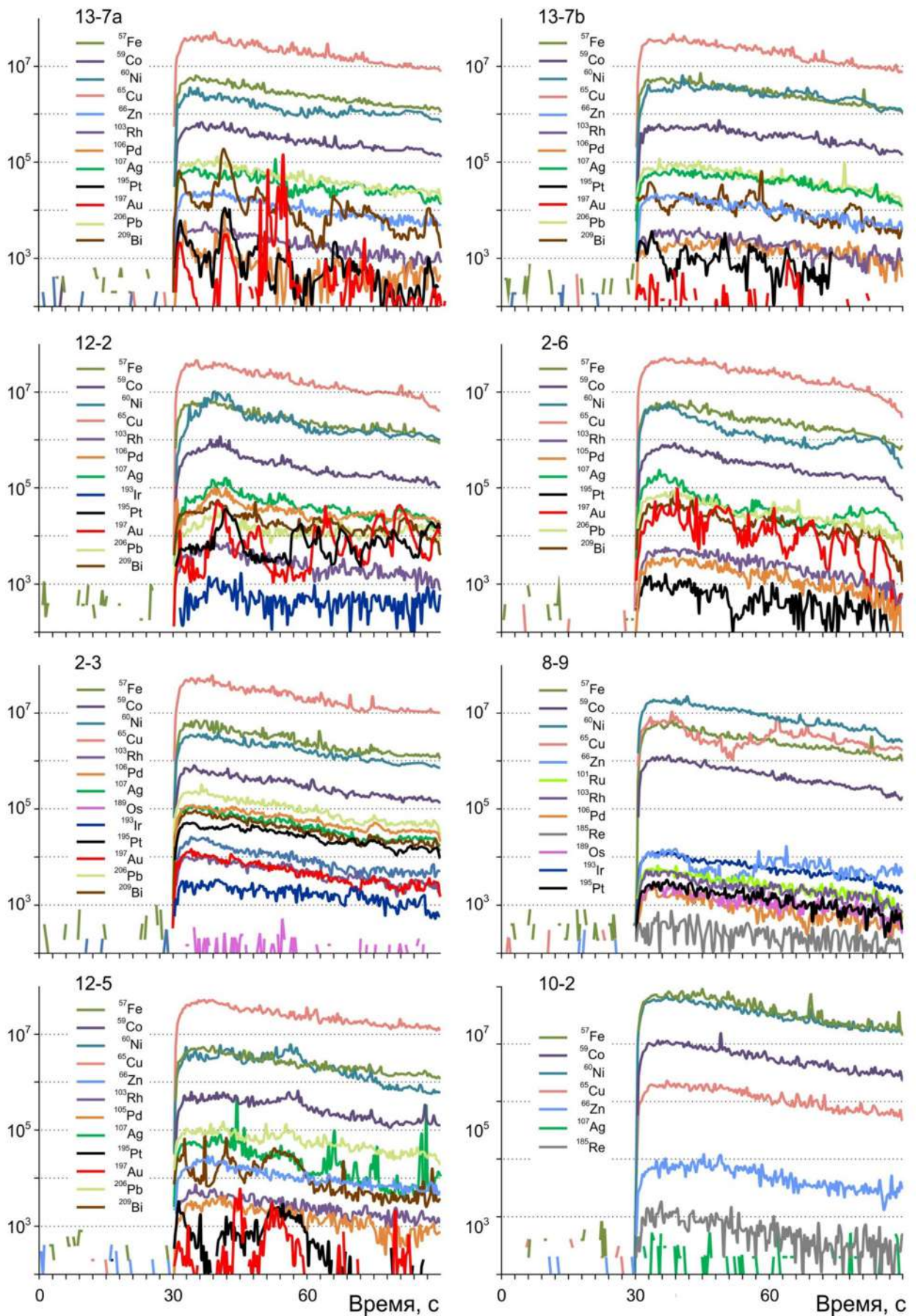
Приблизительно половина спектров показывает однородное распределение малых элементов (например, #2-3, #8-9 и 10-2; рис. 5.6), что предполагает, что либо микровключения слишком малы, чтобы вносить сигнал, либо отсутствуют. Другая половина спектров показывает резкие изменения в интенсивности определенных элементов (#13-7a, 12-2, 2-6 и 12-5; Рис. 5.6). Подобные вариации интенсивности сигнала интерпретируются как микровключения. Подобные включения, зарегистрированные на спектрах, чаще всего содержат Au, Ag, Pt и Pd (#13-7a, 12-2 и 2-6; Рис. 5.6). Это согласуется с составами включений, наблюдаемых на полированных поверхностях (Рис. 5.2–5.4, Табл. 5.2).

**Таблица 5.3.** Концентрации главных элементов и микроэлементов в сульфидах Толбачика (ppm) и базовая статистика.

Номер образца	D, мкм	Текстура	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru	Rh	Pd
1-4	250	Тонкая	343000	427000	957	34100	195000	172	0.137	0.834	86.9
<b>2-3</b>	160	Тонкая	343000	345000	1080	28500	283000	154	0.405	4.71	<b>299</b>
2-6	120	Средняя	343000	333000	1030	22600	301000	180	0.135	0.244	1.88
3-3	200	Средняя	365000	380000	1200	28000	225000	203	0.104	0.155	2.17
3-6	75	Тонкая	385000	446000	2150	154000	12800	132	0.191	0.0594	0.354
8-2	50	Грубая	347000	319000	2080	141000	191000	161	0.632	3.22	9
8-6	60	Грубая	375000	294000	1150	79600	251000	125	0.119	0.954	48.7
<b>8-9</b>	90	Средняя	387000	400000	2020	166000	45300	118	<b>22.3</b>	3.4	4.38
9-1	80	Средняя	377000	394000	1500	14600	213000	192	0.161	0.147	4
9-6	90	Средняя	366000	392000	1510	28100	212000	190	0.175	0.184	0.537
9-7	100	Тонкая	342000	334000	1220	39000	283000	148	0.162	3	35.7
<b>10-2</b>	250	Тонкая	364000	574000	2060	57700	1650	92.3	0.126	0.0172	0.0894
10-3	80	Грубая	369000	322000	1560	126000	180000	91.4	0.381	0.239	29.6
10-5	140	Грубая	345000	371000	1210	54300	228000	170	0.135	0.0539	9.97
12-2	80	Грубая	367000	359000	1070	43700	230000	176	0.133	1.68	<b>173</b>
12-5	120	Средняя	358000	309000	909	35200	297000	175	0.119	0.0521	2.26
12-6	110	Тонкая	388000	487000	2040	98900	24000	64.9	0.316	0.806	34.4
13-7	130	Тонкая	358000	355000	1090	33200	253000	184	0.126	< dl	5.88
13-8	130	Грубая	395000	378000	1610	91100	135000	131	0.115	0.0915	4.21
Минимум			342000	294000	909	14600	1650	64.9	0.104	0.0172	0.0894
Максимум			395000	574000	2150	166000	301000	203	22.3	4.71	299
Макс/мин			1.15	1.96	2.37	11.4	<b>182</b>	3.13	214	273	<b>3350</b>
Медиана			365000	371000	1220	43700	213000	161	0.137	0.242	5.88
Среднее			364000	380000	1440	67100	187000	151	1.36	1.1	39.6
<i>Среднее/медиана</i>			<i>0.996</i>	<i>1.02</i>	<i>1.19</i>	<i>1.54</i>	<i>0.882</i>	<i>0.932</i>	<b>9.93</b>	<b>4.56</b>	<b>6.74</b>

**Таблица 5.3.** (продолжение).

Номер образца	Ag	Cd	Te	Re	Os	Ir	Pt	Au	Pb	Bi	Total Au+PGE
1.4	211	16.9	174	0.0355	0.0532	0.362	21.1	18.8	95.1	25.4	128
<b>2.3</b>	157	21.4	132	0.0401	0.466	2.95	<b>115</b>	13.4	288	34.5	<b>436</b>
2.6	126	21.2	102	< dl	0.00963	0.0112	1.92	37.5	93.2	17.6	41.7
3.3	125	27.8	80.4	0.0324	0.0183	0.0165	2.26	6.57	110	19.3	11.3
3.6	0.349	8.91	3.38	0.12	0.0148	< dl	0.317	0.0349	0.497	0.0811	0.97
8.2	94.4	12.3	60.5	0.0283	0.983	3.15	15	5.76	101	28	37.7
8.6	110	12	76.8	0.0983	0.128	0.598	21.7	9.58	92.2	24.3	81.7
<b>8.9</b>	3.02	7.56	2.85	0.511	<b>7.73</b>	<b>10.5</b>	6.3	0.0653	1.61	0.101	54.7
9.1	51	17.3	42.1	0.0126	< dl	0.0157	2.39	1.21	44.2	6.49	7.9
9.6	106	16.6	41.6	0.039	< dl	0.0336	1.47	0.334	81.7	10.7	2.7
9.7	136	17.4	104	0.0513	0.088	0.884	32.2	25	94	17.1	97
<b>10.2</b>	0.355	0.164	0.133	0.963	< dl	0.00115	< dl	0.0527	0.141	0.00342	<b>0.29</b>
10.3	90.3	9.77	23.5	0.502	0.134	0.0845	7.49	7.01	63.5	8.29	45
10.5	102	14.5	66.7	0.0333	0.0704	0.0226	3.22	5.67	136	16.7	19.1
12.2	177	14.6	332	0.0767	0.135	0.797	34.5	28.6	46.8	20.1	239
12.5	101	16.8	56.4	0.0204	0.0134	0.034	2.04	0.941	175	11.6	5.5
12.6	20.3	3.45	1.02	0.154	0.325	0.548	15.5	0.0855	0.249	< dl	52
13.7	136	14.6	79.4	0.044	0.0763	0.0177	3.93	4.94	157	15	15
13.8	65.9	13.1	44.8	0.256	0.0246	0.0949	2.82	6.03	72.4	11.7	13.4
Минимум	0.349	0.164	0.133	0.0126	0.00963	0.00115	0.317	0.0349	0.141	0.00342	0.29
Максимум	211	27.8	332	0.963	7.73	10.5	115	37.5	288	34.5	436
Макс/мин	604	169	2500	76.7	803	<b>9110</b>	362	1080	2050	<b>10100</b>	1520
Медиана	102	14.6	60.5	0.0476	0.0822	0.0897	5.12	5.76	92.2	15.8	38
Среднее	95.4	14	74.9	0.168	0.642	1.12	16	9.03	86.9	14.8	68
<i>Среднее/медиана</i>	<i>0.931</i>	<i>0.961</i>	<i>1.24</i>	<b>3.52</b>	<b>7.81</b>	<b>12.5</b>	<b>3.13</b>	<i>1.57</i>	<i>0.943</i>	<i>0.936</i>	<i>1.8</i>



**Рисунок 5.6.** Репрезентативные сигналы лазерной абляции с разрешением по времени, отсчеты в секунду. Показаны спектры для выбранных изотопов в сульфидных глобулах из кристаллов оливина Толбачика 1941 года. Подробности см. в тексте.

Глобула #13-7 содержит фазу или фазы Pd–Pt–Au–Bi (Рис. 5.6), причем этот состав ранее не наблюдался по данным электронной микроскопии. Некоторые проанализированные глобулы без видимых микровключений на поверхности содержат такие включения на глубине (например, #12-2 и #2-6; Рис. 5.6). Хотя вклад микровключений учитывался при расчете валовых составов сульфидов, самые высокие содержания Pd, Pt, Pb и Bi, и заметные количества других ЭПГ, Au и Ag зафиксированы в полностью однородной глобуле #2-3 (Рис. 5.6), которая имеет гладкие спектры (т. е. нет микровключений). Аналогично, включения ЭПГ не были обнаружены в глобуле № 8-9 (Рис. 5.6), которая содержит в 10–1000 раз более высокие концентрации Rh, Os и Ir, чем любые другие глобулы. Микровключения также не были зафиксированы в глобуле #10-2, которая характеризуется самым высоким содержанием Re, но является наиболее обедненной по всем другим микроэлементам. Гладкие спектры для глобулы #1–4 показывают самое высокое содержание Ag и одновременно небольшие содержания Pd, Pt, Au и Te (Табл. 5.3).

## **5.4. Обсуждение результатов**

### **5.4.1. Микровключения благородных металлов в сульфидной матрице**

Некоторые микровключения рассеяны случайным образом внутри сульфидной матрицы (Рис. 5.2Б–В), другие приурочены к границам раздела фаз (Рис. 5.2Г–Е) или прикреплены к внешним поверхностям сульфидных глобул (Рис. 5.3, 5.4). Пространственное положение и размер включения взаимосвязаны. Маленькие включения (<100 нм) чаще заключены внутри сульфидной матрицы, в то время как более крупные (0,2–3 мкм) встречаются вдоль границ между фазами, богатыми Ni и Cu или на поверхности глобул.

Средний частиц включений в общее содержание благородных металлов в сульфиде можно оценить, учитывая их объемную плотность, размер и состав. Известно («принцип Делессе», например, Royet, 1991), что фракция частиц в единице объема равна доле площади поперечного сечения частиц на единицу площади на произвольном плоском сечении:  $V_V = A_A$ . Для некоторых сульфидных глобул с высокой концентрацией микрочастиц благородных металлов (например, таких, как показано на рис. 5.2А–В), суммарная площадь поперечного сечения была оценена при помощи анализа изображений как 0,02%. Следовательно, объемная плотность микрочастиц составляет до ~0,02 об.%, или ~0,07 мас.% сульфида, с учетом разницы плотностей сульфида и ЭПГ-минералов. Такая плотность обеспечивает общий вклад 320 ppm Pd, 120 ppm Pt и 240 ppm Au. Предполагаемые вклады Pt и Pd приблизительно соответствуют наиболее высоким концентрациям этих элементов, измеренным при помощи LA-ICP-MS в однородных сульфидных глобулах (299 ppm Pd и 115 ppm Pt). Расчетное содержание золота (240 ppm Au) превышает максимальное

измеренное (37 ppm Au) в шесть раз. Данные расчеты демонстрируют, что субмикронные частицы ЭПГ в сульфидных глобулах могут вносить значительный вклад в общее содержание благородных металлов в сульфиде, т.е. по факту, являются одной из основных форм присутствия ЭПГ в исследованных сульфидных глобулах.

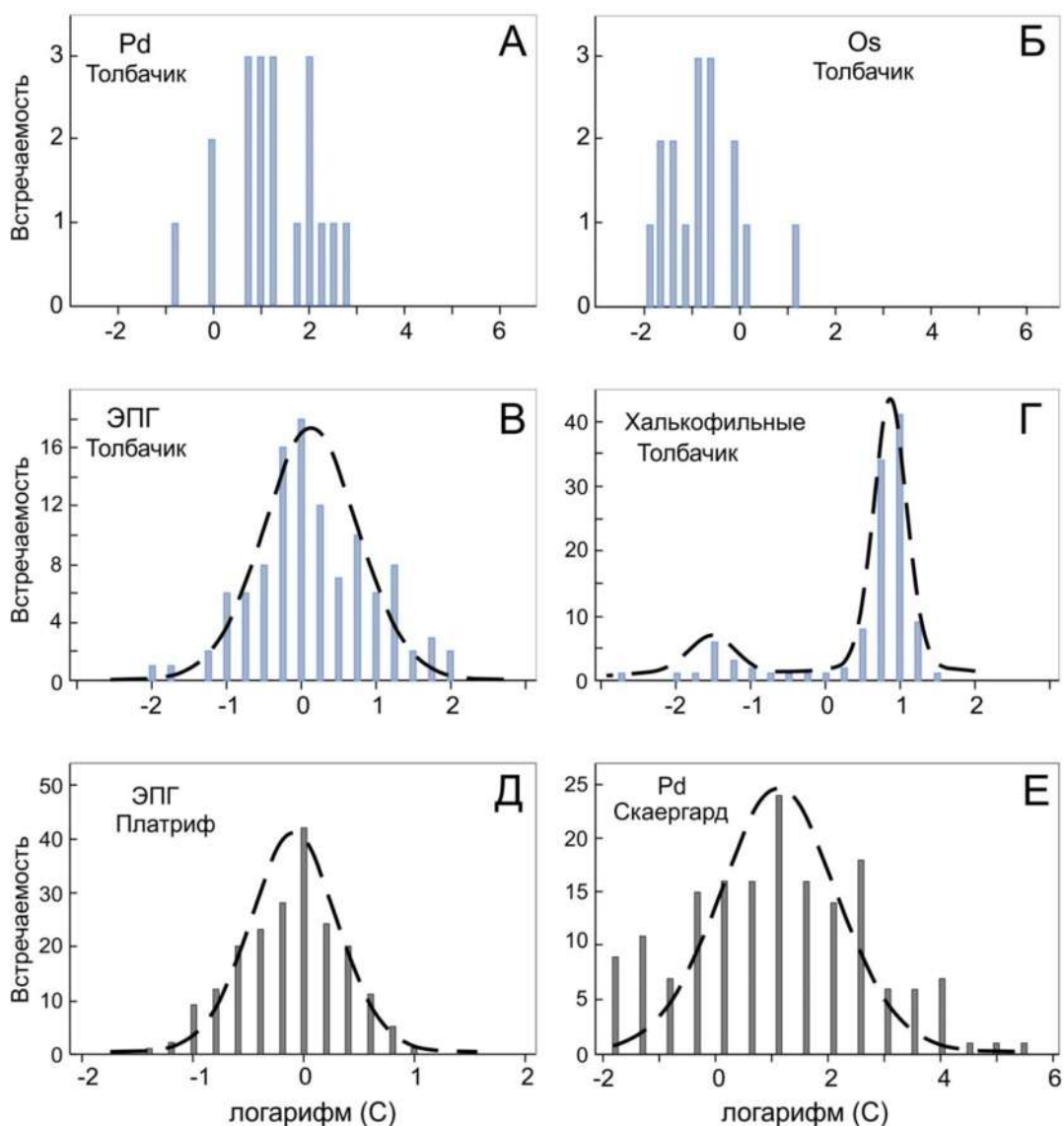
#### 5.4.2. Статистика концентраций элементов в сульфидных глобулах

Измеренные содержания халькофильных и высокосидерофильных элементов в сульфидных глобулах (Ag, Te, Au, Pb, Bi, ЭПГ) варьируют на два-четыре порядка (Табл. 5.3). Сравнительно небольшие вариации (макс./мин. = 1,2–3,1) демонстрируют главные элементы сульфидов (S, Fe, Ni), а также кобальт и цинк. Напротив, концентрации Ir и Bi имеют макс./мин. отношения ~10 000. Самое высокое суммарное содержание ЭПГ и Au в сульфиде составляет 436 ppm (#2-3, Рис. 5.6, таблица 5.3), что включает 299 ppm Pd, 115 ppm Pt и 13,3 ppm Au, в то время как несколько сульфидных глобул содержат в сумме всего несколько ppm благородных металлов. Не наблюдалось значительной статистической разницы в измеренных концентрациях металлов между однородными и неоднородными сульфидными глобулами или между сульфидными глобулами с микровключениями ЭПГ или без таковых, как видимыми под электронным микроскопом, так и обнаруженными с помощью LA-ICP-MS. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что большинство микровключений ЭПГ (за исключением исключительного случая, показанного на рис. 5.5) выделились из сульфидного расплава при охлаждении и затвердевании последнего.

Основные статистические данные о концентрациях элементов (максимум, минимум, диапазон, среднее, медиана и отношение среднего к медиане) приведены в Табл. 5.3. Отношение среднего к медиане (С/М) является простым и информативным индикатором степени неравенства в распределении, т. е. насколько популяция далека от нормального распределения значений. На среднее значение влияют несколько или даже одно аномальное измерение, тогда как медиана нечувствительна к одиночным аномалиям; для популяции с нормальным распределением среднее и медианное значения равны. Отношения С/М для всех элементов, кроме Re и ЭПГ, находятся в диапазоне 0,882–1,57. Неудивительно, что два наиболее распространенных элемента (сера и железо) имеют отношения С/М, близкие к единице (0,996 и 1,020 соответственно). Отношения С/М для малых халькофильных элементов (Zn, Cd, Pb, Bi) также весьма близки к единице (0,932–0,961). С другой стороны, отношения С/М для Re (3,52) и PGE (3,13–12,5) значительно выше 1, что указывает на концентрацию элемента преимущественно в одной-трех глобулах из всей популяции.

Концентрации PGE в сульфидах Толбачика следуют логнормальному распределению, т. е. логарифмы концентраций показывают нормальное распределение (Рис. 5.7). Из-за

ограниченного числа анализов характерное колоколообразное распределение концентраций Pd и Os не очевидно (5.6А, Б). Однако, если мы суммируем все ЭПГ вместе и нормализуем общее количество каждого элемента до 100%, то результирующее распределение логарифма концентрации будет близко к нормальному (рис.5.7В).



**Рисунок 5.7.** Гистограммы распределения частот встречаемости для логарифмов концентраций элементов (Pd, Os, сумма ЭПГ и сумма халькофильных элементов (без серы); концентрации каждого элемента нормализованы к 100%), измеренных в сульфидных глобулах Толбачика. Для сравнения показаны аналогичные данные для суммы ЭПГ на месторождении Платриф, Бушвелд (Южная Африка) и для палладия на месторождении Скаергард (Гренландия).

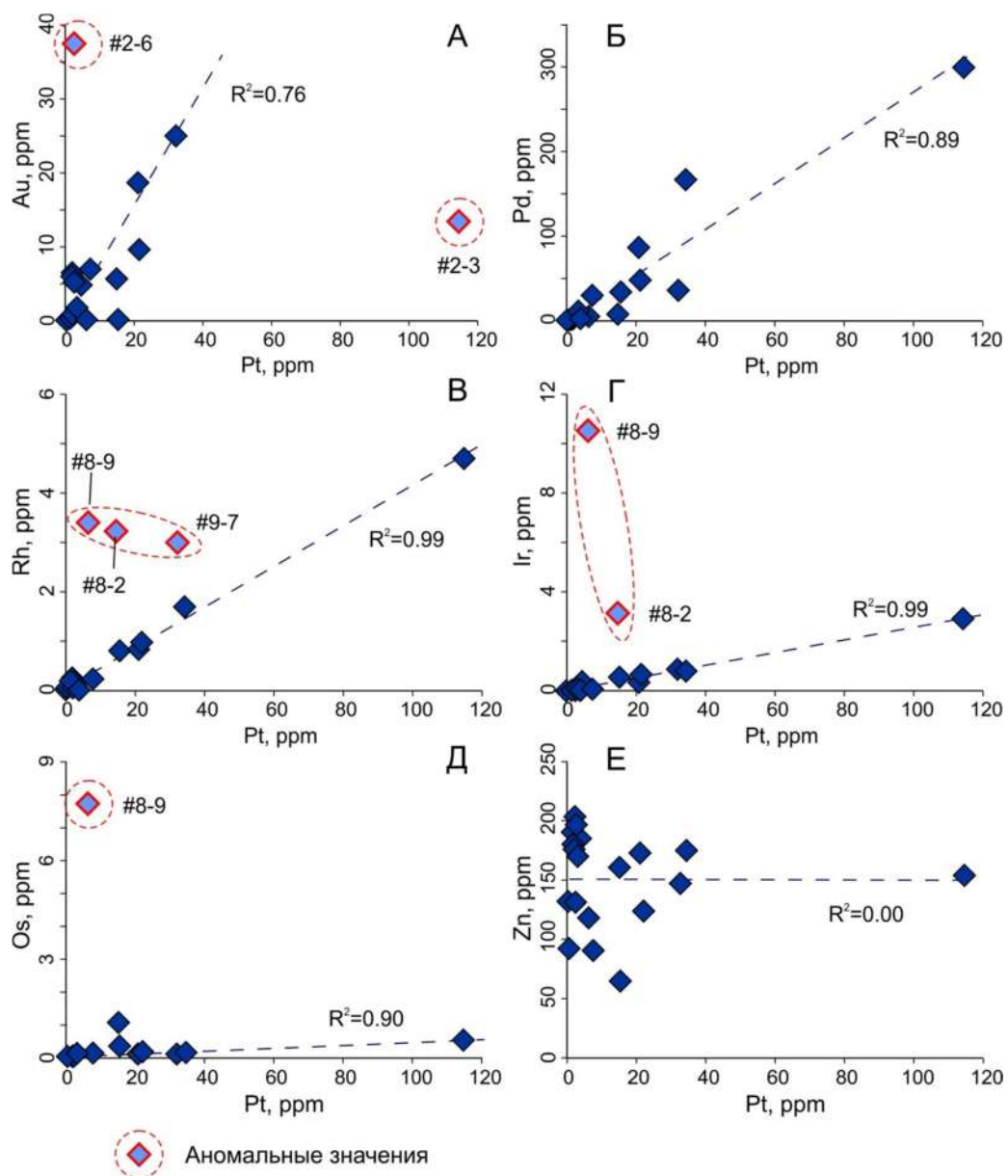
Логнормальные распределения концентраций элементов указывают на то, что основная доля данного металла присутствует только в нескольких глобулах сульфида. Например, одна глобула № 8-9 (Рис. 5.6, Табл. 5.3) содержит больше Os и Ir, чем все остальные 18 проанализированных глобул вместе взятые, учитывая концентрации элементов

и объемы глобул. Логнормальное распределение также означает, что средняя концентрация благородных металлов в сульфидах намного выше их модальных (наиболее часто встречающихся) концентраций. Концентрации халькофильных элементов, за исключением Zn, показывают бимодальное распределение (Рис. 5.7Г).

Логнормальное распределение, которое является «фундаментальным законом распределения концентрации элемента...» (Ahrens, 1954), генерируется многими случайными эффектами, которые являются мультипликативными. В нашем случае такие случайные факторы, способствующие концентрации ЭПГ в сульфидной жидкости, включают: (1) концентрацию элемента в силикатном расплаве; (2) продолжительность взаимодействия между силикатным и сульфидным расплавами; (3) степень пересыщения силикатного расплава по отношению к сульфиду железа  $C_0^{\text{FeS}}$ , когда рост капель сульфида обусловлен слабым диффузионным потоком FeS ( $\text{S}^{2-}$ ), а кажущийся R-фактор (Campbell and Naldrett, 1979) пропорционален обратной величине  $C_0^{\text{FeS}}$  (кинетический контроль состава сульфида, Mungall, 2002, см. раздел 4.5.3 настоящей Диссертации). Концентрация элемента в силикатном расплаве, вероятно, является наиболее стабильной переменной. Продолжительность взаимодействия сульфида и силиката неизвестна, но может значительно варьироваться (от минут до лет, например, Zhang, 2015). Обратная величина  $C_0^{\text{FeS}}$  (и, следовательно, кажущийся R-фактор) может изменяться сильнее всего, поскольку она изменяется от относительно небольшого значения до бесконечности, когда уровень пересыщения сульфидами приближается к нулю.

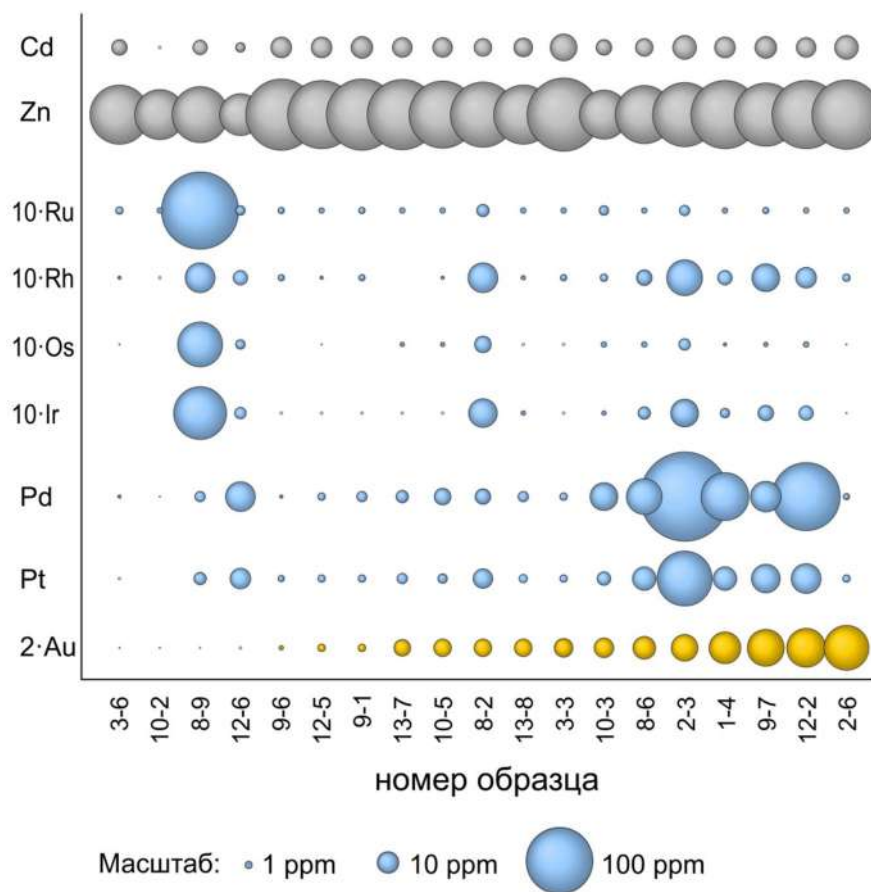
#### **5.4.3. Косвенные доказательства присутствия в силикатном расплаве фаз, богатых Au–PGE**

Мультипликативное взаимодействие факторов (1) – (3), ответственных за логнормальное распределение концентраций элементов в равной степени влияет на концентрации всех металлов, заключенных в данной конкретной сульфидной глобуле. Иными словами, при наличии в системе только двух фаз – силикатного и сульфидного расплавов – концентрации элементов в сульфидных глобулах могут варьировать, но должны коррелировать между собой. И действительно, концентрации ЭПГ и золота в сульфидах хорошо коррелируют, если исключить аномальные измерения одного или нескольких благородных металлов (Рис. 5.8А – Д). На графиках показаны парные корреляции для Au, Rh, Pd, Os и Ir в сравнении с Pt. После исключения аномальных значений корреляции между этими элементами довольно высоки ( $R^2 = 0,76–0,99$ ).



**Рисунок 5.8.** Парные корреляции концентраций ЭПГ–Pt и Zn–Pt в сульфидных глобулах. Благородные металлы (А) – (Д) имеют значительные корреляции между собой и с платиной после исключения аномальных значений, что предполагает одинаковые механизмы концентрации металлов в сульфидах. Аномалии могут отражать захват растущими сульфидными каплями микрочастиц ЭПГ из расплава. Нулевая корреляция умеренно распространенного халькофильного элемента (Zn) с платиной демонстрирует насыщение сульфидной жидкости цинком на почти постоянном уровне ( $150 \pm 50$  ppm), тогда как концентрация Pt варьируется более чем на 3,5 порядка величины. Аномальные значения не использовались для расчета коэффициентов детерминации ( $R^2$ ).

Халькофильные элементы (в данном случае цинк, Рис. 5.8Е) демонстрируют принципиально иное поведение. Корреляция Zn и Pt близка к нулю; судя по диаграмме, сульфидные глобулы были насыщены цинком приблизительно в равной степени (вариации в пределах 100–200 ppm) начиная с самых ранних стадий формирования сульфидного расплава.



**Рисунок 5.9.** Графическое представление всех измеренных концентраций Au, ЭПГ и некоторых халькофильных элементов в сульфидах Толбачика. Образцы расположены в порядке возрастания концентраций Au. Площади пузырьков пропорциональны концентрациям металлов. Халькофильные элементы Zn и Cd демонстрируют приблизительно постоянные концентрации для большинства образцов. Диапазоны концентраций Au и ЭПГ составляют 3–4 порядка величины. Наиболее высокие концентрации Ru, Rh, Os и Ir в образце #8-9 и Au в образце #2-6 не коррелируют с другими элементами (сравните с Рис. 5.8). Несмотря на аномально высокие концентрации Ir-ЭПГ в образце #8-9, локализованные микровключения металлов обнаружены не были ни под электронным микроскопом, ни в спектре лазерной абляции с разрешением по времени (см. Рис. 5.6).

Другим способом графического представления взаимных корреляций металлов в анализируемых сульфидах является пузырьковая диаграмма (Рис. 5.9). Площади пузырьков на рисунке пропорциональны концентрациям металлов в отдельных глобулах сульфида; образцы расположены в порядке возрастания концентрации золота. Золото было выбрано в качестве референтного элемента из-за его высокой растворимости в силикатных расплавах (Botchatnikov et al., 2013), что обеспечивает диффузионное поглощение золота сульфидной жидкостью.

Концентрации халькофильных элементов Zn и Cd приблизительно одинаковы в большинстве глобул (см. также Рис. 5.8E), поддерживая представление о равновесном

фракционировании этих элементов между магмой и сульфидной жидкостью. Цинк и кадмий имеют относительно низкие коэффициенты распределения  $d = C_{sul}/C_{sil}$ , поэтому они быстро достигают предельной концентрации в сульфидном расплаве практически при любом R-факторе. Напротив, содержание ЭПГ далеко от равновесия, так как при  $d = C_{sul}/C_{sil}$  в диапазоне  $10^5-10^6$  или выше (например, Barnes и Ripley, 2016; Fonseca et al., 2009; Mungall и Brenan, 2014) и  $C_{sil} \sim 0,3-8$  ppb, равновесные концентрации ЭПГ в сульфидной жидкости должны достигать  $\sim 1000$  ppm. В реальности таких концентраций наблюдать не удалось.

Аномально высокие концентрации ЭПГ (глобулы #8-2, 8-9 и 9-7) и золота (глобула #2-6) (Рис. 5.8, 5.9) выделяются на фоне довольно высоких корреляциями между элементами в большинстве остальных сульфидных глобул. В частности, в глобуле #8-9 содержание Ru в  $\sim 10^3$  раз, а содержание Os и Ir в  $\sim 10^2$  раз выше ожидаемого. Такое превышение не может быть объяснено в рамках контролируемого диффузией накопления благородных металлов. В качестве альтернативы мы предполагаем захват в сульфидные глобулы ранее существовавших фаз благородных металлов из силикатного расплава.

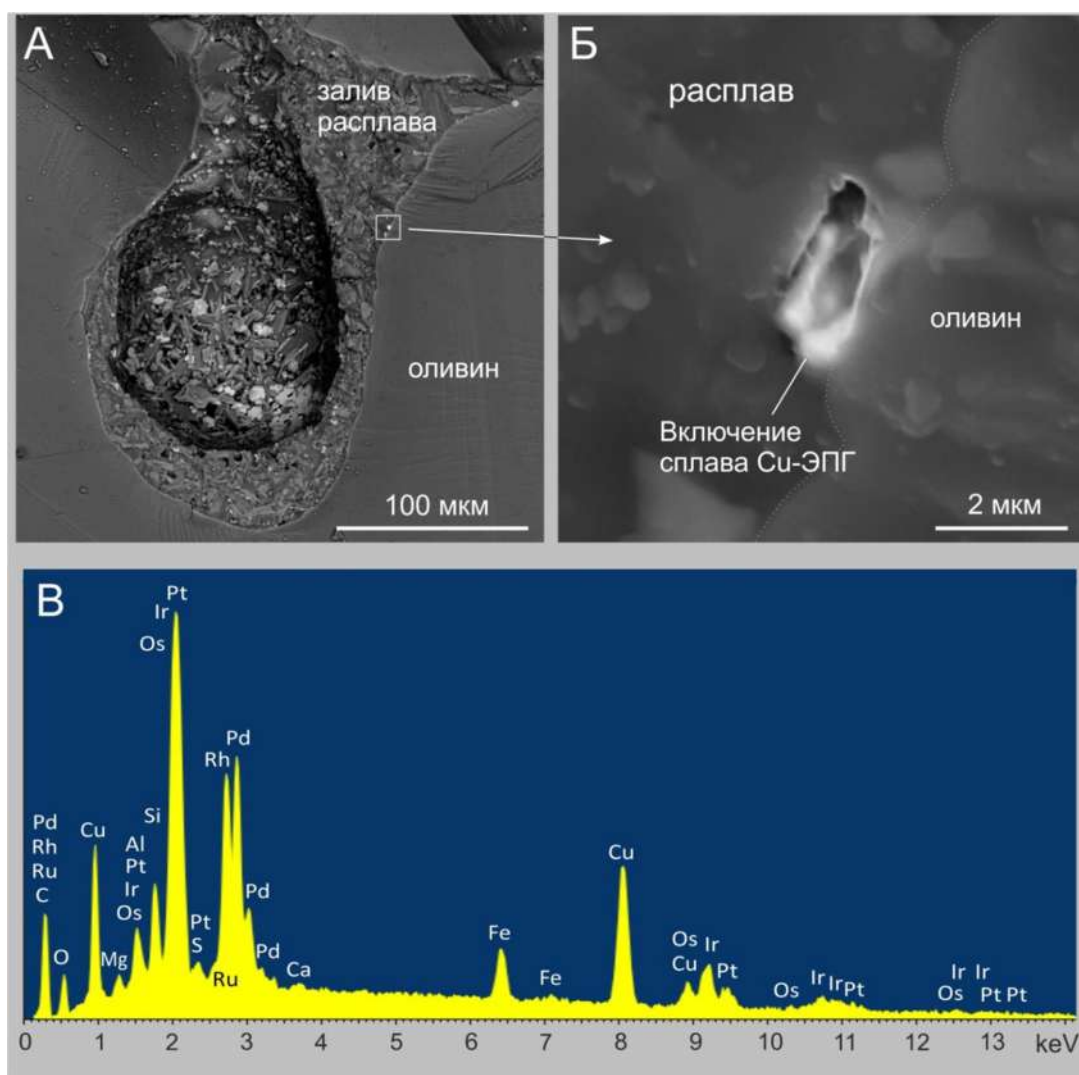
Возможность такого захвата подтверждаются расчетами. Например, для 100-мкм глобулы #8-9 аномально высокие концентрации Ru (22,2 ppm), Rh (3,15 ppm), Os (7,7 ppm) и Ir (10,4 ppm) можно объяснить случайным захватом 3-мкм кристалла лаурита  $(Ru,Rh,Os,Ir)_2S_2$  или агрегата лаурита со сплавом Os–Ir. После включения фазы, богатые ЭПГ, растворились в сульфидном расплаве из-за чрезвычайно высокой растворимости этих элементов в таких расплавах (например, Fonseca et al., 2009, 2011; Pruseth and Palme, 2004). Глобулы #8-2 и #9-7 также содержат заметные количества избыточного Rh и Ir (Табл. 5.3, Рис. 5.8, 5.9), что можно объяснить захватом фаз, богатых Rh–Ir  $\pm$  Os, непосредственно из силикатного расплава. Лаурит термодинамически стабилен при магматических температурах  $\sim 1250$  °C (Talkington and Lipin, 1986), тогда как растворимость Ru в базальтовых расплавах при  $fO_2 \leq QFM$  может быть ниже, чем растворимости других PGE (Borisov and Palme, 2000 и ссылки оттуда). Кристаллизация лаурита непосредственно из силикатного расплава была подтверждена включениями лаурита в раннем магматическом хромшпинелиде (например, Kamenetsky et al., 2015).

Непосредственный захват микрокристаллов ЭПГ из расплава растущими каплями сульфида с микронными размерами кажется маловероятным с учетом малого радиуса захвата объектов. Однако можно рассмотреть другой сценарий, в котором минералы (частицы) ЭПГ в силикатном расплаве служат центрами зародышеобразования для сульфидных капель (например, Ballhaus and Sylvester, 2000; Mungall and Su, 2005; Patten et al., 2012) с последующей коалесценцией таких капель. Размеры таких зародышей могут быть

очень малы, вплоть до «многоатомных металлических кластеров в расплаве» (Anenburg and Mavrogenes, 2016; Ballhaus and Sylvester, 2000; Helmy et al., 2013; Tredoux et al., 1995).

#### 5.4.4. Прямое доказательство присутствия частиц ЭПГ в силикатном расплаве

Доказательства присутствия частиц ЭПГ в силикатном расплаве обычно сводятся к весьма редким находкам минералов ЭПГ, включенных в ранние ликвидусные минералы типа хромшпинели (например, Kamenetsky et al., 2015). Присутствие мелких включений ЭПГ непосредственно в базальтовом расплаве детектируется еще реже, в том числе по причине возможности контаминации образца техногенными частицами.



**Рисунок 5.10.** Микровключение металлического сплава Cu-ЭПГ в «заливе» силикатного расплава. Частица содержит одновременно все шесть элементов платиновой группы. (А) Залив расплава в олиивине (Mg#83), неполированный образец. (Б) Увеличенный фрагмент (А). Микровключение заключено в небольшом пузырьке размером 1,5×3 мкм на границе олиивин-базальт. (В) Энерго-дисперсионный спектр микровключения, с помеченными пиками. (А), (Б) – электронные микрофотографии в отраженных электронах.

Микрочастица сплава ЭПГ, найденного в «заливе» базальтового расплава в оливине Mg#83 (Рис. 5.10; Табл. 5.4), представляет одну из подобных находок. Состав этой микрочастицы (Табл. 5.4) соответствует сплаву Cu + Fe + ЭПГ, содержащему все шесть элементов платиновой группы (60–64 мас.% ЭПГ суммарно). Предположительно, микрочастица могла сформироваться при полном растворении и частичном окислении капли сульфида, содержащей заметные количества элементов платиновой группы. Техногенное загрязнение можно исключить, исходя как из морфологии частицы, так и из состава (медь + шесть ЭПГ одновременно).

Образование частицы подобного состава может быть связано не с сегрегацией ЭПГ из расплава, а с наоборот, с полным растворением сульфидной капли, ранее абсорбировавшей ЭПГ из расплава. На подобный генезис указывает состав и морфология объекта. Микрочастица явно представляет собой металлический сплав, в состав которого, помимо всех шести ЭПГ, входит медь и небольшое количество железа. Подобный состав хорошо соотносится с идеей полного растворения капли Cu-Fe сульфида с накопленными в сульфиде платиноидами. Данная гипотеза косвенно подтверждается наличием среди наших образцов сульфидной глобулы, которая, вероятно, подверглась частичному растворению (Рис. 5.5, раздел 5.4.5).

**Таблица 5.4.** Энергодисперсионный анализ микрочастицы сплава Cu-ЭПГ.

Элемент	Аналитическая линия	Спектр 1			Спектр 2			Только ЭПГ, мас.% (среднее)
		мас.%	2 σ	ат.%	мас.%	2 σ	ат.%	
O	K_series	10.7	2.36	38.8	10.49	1.08	38.71	
Mg	K_series	0.67	0.13	1.59	0.51	0.06	1.25	
Al	K_series	1.26	0.13	2.7	1.33	0.06	2.92	
Si	K_series	2.26	0.13	4.67	2.32	0.06	4.88	
S	K_series	0.51	0.12	0.92	0.5	0.06	0.93	
K	K_series	0.2	0.12	0.3	0.25	0.06	0.38	
Ca	K_series	0.29	0.12	0.42	0.39	0.06	0.58	
Fe	K_series	4.35	0.23	4.52	3.98	0.11	4.2	
Cu	K_series	21.62	0.53	19.75	22.76	0.26	21.15	
Ru	L_series	0.51	0.43	0.29	0.77	0.2	0.45	1.0
Rh	L_series	15.52	0.61	8.76	13.1	0.28	7.52	23.0
Pd	L_series	11.49	0.59	6.27	11.37	0.28	6.31	18.4
Os	L_series	2.99	1.22	0.91	2.83	0.59	0.88	4.7
Ir	M_series	20.9	0.72	6.31	20.97	0.34	6.44	33.6
Pt	M_series	12.73	0.79	3.79	11.26	0.37	3.41	19.3
Сумма		105.98		100	102.84		100	
ЭПГ		64.14			60.3			100.00

#### **5.4.5. Частичное растворение сульфидного расплава, содержащего ЭПГ**

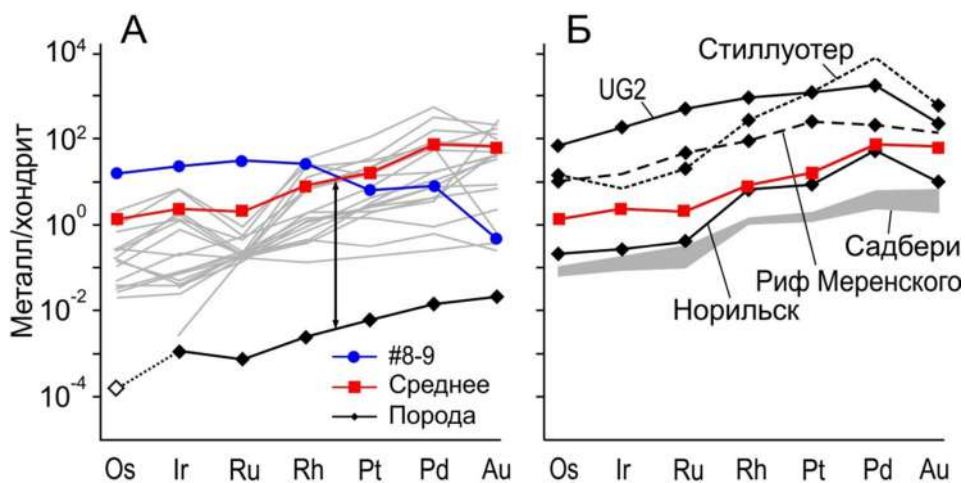
Избирательное растворение сульфидных капель может происходить в процессе гравитационной седиментации капли или при смешении магм, если сульфидная капля дрейфует из восстановленной, сульфид-насыщенной магмы в другую магму с меньшим содержанием серы или более окисленную. Также сульфиды могут растворяться при декомпрессии магм во время подъема к поверхности (O'Neill and Mavrogenes, 2002). Сценарий частичного растворения сульфида может быть весьма вероятен для магмы Толбачика 1941 года, которая предположительно контаминирована внешней серой (Kamenetsky et al., 2018). Если магма становится недосыщенной по FeS, капли сульфида испытывают частичное или полное растворение, тогда как высоко сидерофильные элементы удерживаются в остаточном сульфиде за счет высоких коэффициентов распределения ЭПГ в сульфид (Kerr and Leitch, 2005).

Именно сценарий частичного растворения наилучшим образом объясняет аномально высокие концентрации Pd, Pt и Rh в капле сульфида диаметром ~7.5 мкм, показанной на Рис. 5.5. Эта капля содержит 18 отдельных зерен сплавов Pt–Pd, составляющих ~15 мас.% Pt или ~25 мас.% ЭПГ суммарно от массы сульфида. Капля могла образоваться при селективном растворении более крупной капли сульфида с обогащением остаточной сульфидной жидкости металлами платиновой группы, вплоть до кристаллизации сплава Pd-Pt из сульфидного расплава. Расчет показывает, что селективное растворение капли сульфида диаметром ~150 мкм, содержащей 16 ppm Pt (среднее значение для 19 измеренных сульфидов Толбачика, Табл. 5.3), может увеличить содержание Pt до ~15 мас.% после того, как диаметр капли уменьшится до 7 мкм.

#### **5.4.6. Сульфиды Толбачика и магматические сульфидные руды**

Механизмы обогащения сульфидом золотом и элементами платиновой группы в крупных магматических сульфидных месторождениях все еще остается предметом научных дискуссий. Существуют как магматические, так и гидротермально-метасоматические гипотезы такого обогащения (Boudreau и McCallum, 1992; Campbell et al., 1983; Naldrett, 1997). Однако независимо от режима седиментации сульфидных капель и последующих процессов, в конечном счете источником обогащения сульфидов благородными металлами служат исходные силикатные расплавы (Naldrett, 2010). Наше исследование высокотемпературных несмесимых сульфидных расплавов и баланса сульфидных глобул по благородным металлам дает возможность пролить свет на происхождение и механизмы

концентрации благородных металлов на самых ранних стадиях формирования магматических сульфидных месторождений.



**Рисунок 5.11.** Хондрит-нормализованные концентрации благородных металлов в сульфидах Толбачика. (А) Отдельные сульфидные глобулы (серые линии), глобула #8-9 с аномально высоким содержанием Ir-ЭПГ (синяя), средний состав всех исследованных сульфидов (красная) и валовый состав породы (черная линия). (Б) Сравнение среднего состава сульфида Толбачика (красная) и среднего состава сульфида из некоторых магматических сульфидных месторождений мирового класса (Naldrett, 1997). Хондрит: McDonough and Sun (1995).

Хотя отдельные сульфидные глобулы из Толбачинского извержения 1941 г. значительно различаются по содержанию и соотношению ЭПГ, средний состав сульфида, разбавленный приблизительно в 3000 раз (3,5 порядка), соответствует концентрациям Au и ЭПГ в базальте Толбачика 1941 г. (Рис. 5.11А). Почти такая же пропорция была выведена для месторождений Платриф (Holwell et al., 2011) и Риф Меренского (Ballhaus and Sylvester, 2000) в комплексе Бушвельд (Рис. 5.11Б). Кроме того, фазовые соотношения, текстуры сульфидов металлов и составы фаз благородных металлов в случае Толбачика и Cu-Ni-ЭПГ сульфидных месторождений практически неразличимы.

Еще одним результатом нашего исследования является подтверждение того, что частицы благородных металлов в примитивных магмах могут влиять на распределение элементов между сопряженными силикатными и сульфидными расплавами. Однако фракционирование ЭПГ в сульфидно-силикатной системе не исчерпывается перечисленными фазами. Ранняя кристаллизация хромшпинелида (Arguin et al., 2016; Kamenetsky et al., 2015; Pagé et al., 2012; Pagé and Barnes, 2016; Park et al., 2012) может быть ответственна за истощение концентраций ЭПГ до и во время возникновения сульфидно-силикатной несмесимости.

## 5.5. Выводы

1. Примитивные надсубдукционные магмы (вулкан Толбачик, Камчатка) могут испытывать жидкостную сульфидно-силикатную несмесимость на ранних стадиях эволюции одновременно с кристаллизацией высокомагнезиального оливина ( $Mg\#85-92$ ) и хромшпинелида. Такие ранние сульфиды, сохраненные в кристаллах оливина, могут содержать значительные количества золота и элементов платиновой группы, сопоставимые с известными магматическими рудными месторождениями, такими как Норильск, Платриф и Риф Меренского.

2. Включения капель сульфидов, заключенных в кристаллы оливина, защищены от внешних модификаций, таких как эволюция магмы, смешение с другими магмами, дегазация и окисление; таким образом, они остаются в первозданном виде. На примере этих сульфидов могут быть исследованы самые ранние стадии возникновения силикатно-сульфидной несмесимости и сегрегации благородных металлов

3. Эффективный диффузионный транспорт металлов из когенетичных силикатных расплавов является основным процессом, ответственным за накопление Au-ЭПГ в сульфидных расплавах. Однако наблюдаемая статистика концентраций благородных металлов в сульфидах Толбачика, а именно, высокие корреляции между элементами платиновой группы и золотом, наряду с существованием аномально высоких концентраций в некоторых глобулах, указывает на возможный захват минералов платиновой группы (микрочастиц) непосредственно из силикатного расплава. В частности, такие частицы могут служить центрами конденсации для сульфидных капель. При захвате минералов, они растворяются в сульфидном расплаве, обеспечивая высокие концентрации ЭПГ. Возможные источники таких частиц включают их прямую кристаллизацию из силикатного расплава.

4. При охлаждении и кристаллизации сульфидные расплавы выделяют субмикронные минералы, обогащенные Au и ЭПГ, среди которых преобладают самородное золото, самородная платина, сплав Au-Pd и теллуриды палладия. Хотя объемная плотность таких самородков не превышает 0,02%, высокие концентрации ЭПГ в некоторых сульфидах Толбачика можно объяснить присутствием подобных микровключений.

5. При частичном растворении сульфидных капель могут возникать либо сульфиды, чрезвычайно обогащенные Au и ЭПГ, либо микрочастицы благородных металлов непосредственно в силикатном расплаве.

# Глава 6. Благородные металлы в породах надсубдукционной мантии и мантийных расплавах

## 6.1. Введение

Благородные металлы, к которым обычно относят элементы платиновой группы и золото (ЭПГ+Au), характеризуются сложным халькофильно-сидерофильным поведением. Это поведение зависит от конкретных физико-химических условий. В восстановительных и богатых серой (сульфид-насыщенных) системах ЭПГ+Au демонстрируют высокое сродство к сульфидным расплавам и минералам, с коэффициентами распределения  $d_{\text{ЭПГ+Au}}^{\text{sul/sil}}$  превышающими  $10^5$ – $10^6$  (например, Mungall and Brenan, 2014). В более окислительных условиях некоторые из ЭПГ склонны к перераспределению в хромшпинель. В качестве причины повышенного содержания ЭПГ в некоторых хромитах обсуждались как совместимость Ir-ЭПГ с кристаллической решетке хромшпинели (Carobianco and Drake, 1990; Righter et al., 2004; Locmelis et al., 2011; Brenan et al., 2012; Park et al., 2012; 2017), так и наличие мельчайших включений ЭПГ (Ballhaus and Sylvester, 2000; Sattari et al., 2002; Finnigan et al., 2008; Godel et al., 2010; Kamenetsky et al., 2015). Измеренные равновесные коэффициенты распределения  $d_{\text{Ir,Rh,Ru}}^{\text{Cr-sp/sil}}$  между хромшпинелью и силикатным расплавом (Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012; Park et al., 2012; 2013) могут достигать значений от десятков до нескольких сотен и более для Ir, Rh и Ru, хотя различия между экспериментальными измерениями разных авторов велики. Данные по  $d$ , и измерения концентраций ЭПГ в офиолитовых хромититах (напр., Walker et al., 2002), свидетельствуют об изоморфном вхождении Ir-ЭПГ в кристаллическую решетку хромшпинели.

Несмотря на химическое родство между ЭПГ, металлы этой группы способны к фракционированию, что позволяет использовать их как чувствительные геохимические индикаторы. Как отмечают многие исследователи (Barnes et al., 1985; Rehkämper et al., 1997; Woodland et al., 2002; Иванов и др., 2008; Mungall and Brenan, 2014), интерес к распределению благородных металлов в мантийных магмах связан не только с оценкой рудоносного потенциала, но и с возможностью использовать ЭПГ+Au в качестве индикаторов петрогенеза. Систематика благородных металлов представляет собой перспективный, хотя в настоящее время недостаточно реализованный инструмент для изучения глубинных процессов в субдукционных системах (Kerepzhinskas et al., 2002; Dale et al., 2012; Siegrist et al., 2019; 2021).

Первичное содержание PGE и Au в надсубдукционных магмах определяется несколькими факторами: исходными концентрациями металлов в перидотитах мантийного клина, составом субдукционного компонента, минералами-носителями металлов (например, сульфиды, самородные металлы и сплавы), редокс-условиями и степенью частичного плавления

перидотита (Barnes et al., 1995; 1999; Fleet and Stone, 1991; Fleet et al., 1991; Barnes and Picard, 1993; Kepezhinskas et al., 2002; Dale et al., 2012; Siegrist et al., 2019; 2021). Обычно хондрит-нормализованные концентрации ЭПГ в базальтах показывают рост в ряду от Os к Pd, часто с отрицательной аномалией по Ru (Naldrett et al., 1979; Barnes et al., 1985; Иванов и др., 2008). Это объясняют разной доступностью ЭПГ в процессе частичного плавления: Pt и Pd легко высвобождаются из интерстициальных сульфидов, тогда как Os, Ir и Ru могут сохраняться в сульфидных включениях в оливине или в минералах, таких как лаурит и осмистый иридий (напр., Woodland et al., 2002).

Дальнейшее перераспределение благородных металлов в процессе эволюции мантийных магм контролируется растворимостью металлов в силикатных расплавах (Borisov and Palme, 2000) и распределением ЭПГ+Au между кристаллизующимися и жидкими фазами в магме (силикатный расплава, сульфидный расплав, металлические сплавы, хромшпинель) (Dale et al., 2012; Park et al., 2012; 2013; Zelenski et al., 2017). Тугоплавкие фазы ЭПГ, включая интерметаллиды, могут кристаллизоваться на ранних стадиях эволюции расплава и включаться в кумулюсные ассоциации (Kamenetsky et al., 2015). Альтернативные модели фракционирования ЭПГ основаны на различиях их растворимости в силикатных расплавах и коэффициентах распределения между расплавом и сульфидом (Barnes et al., 1985; Mungall and Brenan, 2014; Brenan et al., 2016). Ниже мы рассмотрим появление собственных легкоплавких фаз платины и палладия в магматических расплавах как существенный фактор фракционирования ЭПГ в ходе эволюции мантийных магм.

Хотя хромититы офиолитов могут быть обогащены Ir-ЭПГ по сравнению с Pt и Pd, Barnes et al. (1985) и некоторые другие исследователи долгое время отрицали возможность существенного фракционирования Ir-ЭПГ с ликвидусным хромитом. Лишь в недавних работах (Aulbach et al., 2016) рассматривается фракционирование Ir-ЭПГ в хромистую шпинель, в том числе на примере пикритов Эмейшань, Китай (Arguin et al., 2016) и хромититов массива Кондёр (Zhukova et al., 2025). По нашим данным, фракционирование Ir-ЭПГ из расплава в мантийную хромшпинель при высоких значениях  $fO_2$  может быть более распространенным явлением, чем считалось ранее.

## **6.2. Методы анализа благородных металлов в породах**

Анализ элементов платиновой группы и золота в породах с фоновыми концентрациями представляет собой технически сложную задачу ввиду низких концентраций этих элементов. В большинстве основных и ультраосновных пород, которые являются предметом исследования данной Диссертации, концентрации ЭПГ+Au находятся на уровне от фракций доли на миллиард (ppb – parts per billion) (Os, Ir, Ru, Rh) до единиц,

редко первых десятков ppb (Pt, Pd, Au). Современные методы элементного анализа с использованием масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в теории позволяют анализировать концентрации такого уровня в растворе. Однако в породе ЭПГ+Au заключены в оксидно-силикатную матрицу. Анализ ЭПГ+Au непосредственно в составе силикатной матрицы, в том числе при полном растворении породы, невозможен из-за сильных полиатомных интерференций при измерениях на масс-спектрометре.

Затруднение удастся обойти двумя методами. Один из наиболее распространенных методов состоит в предварительном концентрировании Au-ЭПГ, чаще всего путем тигельной плавки с сульфидом никеля, растворении слитка NiS в кислотах и соосаждения ЭПГ+Au с теллуrom. В англоязычной литературе метод звучит как Pre-Concentration by Nickel Sulfide Fire Assay (см. например Robert et al., 1971; Jackson et al., 1990; Oguri et al., 1999; Savard et al., 2010). Метод позволяет избавиться от влияния матрицы и повысить концентрации анализируемых элементов в сотни раз. Для анализа летучего осмия этим методом приходится применять специальные меры.

Второй метод анализа ЭПГ+Au в силикатных породах с применением изотопного разбавления (ID – Isotope Dilution) основан на искусственном изменении изотопного состава определяемого элемента. Особенность данного метода – возможность проводить количественные определения при неполном выделении вещества. После перевода образца в раствор, последний также анализируется на масс-спектрометре. Метод изотопного разбавления позволяет обнаружить концентрации элементов приблизительно на порядок ниже, чем метод предварительного концентрирования с NiS (Savard et al., 2010, см. также Табл. 6.2). Однако стоимость и трудоемкость анализа этим методом также значительно выше. Метод не работает с моноизотопными элементами, к которым относятся Rh и Au.

В настоящей работе анализ большинства образцов пород на благородные металлы был выполнен в коммерческой лаборатории Geoscience Laboratories, Садбери, Онтарио, Канада. Анализировали Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, а также Au. Образцы (~30 г) измельчали в порошок при помощи шаровой мельницы с агатовыми шариками и стаканами. Содержание ЭПГ+Au определяли с использованием метода предварительного концентрирования с сульфидом никеля (NiS). Концентрированные образцы анализировали на масс-спектрометре ICP-MS. Анализ холостых проб дал значения, не превышающие 0,02 ppb для Pd и меньшие значения для других платиновых элементов и Au, таким образом, пределы обнаружения элементов были на несколько порядков ниже, чем соответствующие концентрации в изучаемых образцах. Было использовано несколько международных стандартов, включая UMT-1, OREAS 681, OREAS 682 и TDB-1. Последний стандарт имеет особое значение, поскольку содержание платиновых элементов и Au в нем имеет тот же порядок величины, что и

изучаемые образцы. Табл. 6.1. сравнивает результаты анализа TDB-1 в Geoscience Laboratories (Садбери) с сертифицированными значениями и анализом того же стандарта методом изотопного разбавления и методом предварительного концентрирования с NiS, опубликованными ранее.

Для нескольких проб камчатских вулканитов, ЭПГ+Re определяли методом изотопного разбавления + ICP-MS в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (Isotopic Dilution, ID). Истертый образец (~1 г) запечатывали в трубке Кариуса (~15 мл) вместе с растворами изотопных меток  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{185}\text{Re}$  и  $^{190}\text{Os}$ , а также смесью концентрированной  $\text{HNO}_3$  (4 мл) и концентрированной  $\text{HCl}$  (3 мл). Смесь изотопных растворов и кислот предварительно охлаждали, чтобы предотвратить потерю  $\text{OsO}_4$ .

Трубку Кариуса выдерживали при 300 °С и давлении 10 МПа в течение 16 ч (Козьменко и др., 2011).  $\text{OsO}_4$  улавливали в охлажденном растворе 3%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Оставшееся содержимое трубок Кариуса высушивали, переводили в Cl-комплексы, центрифугировали и отделяли от матрицы методом ионообменной хроматографии с использованием катионообменной смолы AG-50w-x8 200 – 400 меш с использованием 0,6 моль  $\text{HCl}$  в качестве элюента.

**Таблица 6.1.** Концентрации ЭПГ в стандарте TDB-1, определенные разными методами.

Источник	Метод	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
Сертифицированные значения (Govindaraju, 1994)		0.15	0.30	0.70	5.8±1.1	22.4±1.4	6.3±1.0
Plessen and Erzinger (1998)	NiS	0.12	0.34	0.33	3.80	20.00	4.8
Meisel and Moser (2004)	ID	0.08	0.18	0.47	5.01	24.30	
Savard et al. (2010)	ID	0.061	0.16	0.27	4.79	22.35	
Savard et al. (2010)	NiS	0.084	0.25	0.47	4.64	22.82	4.00
Geoscience Laboratories	NiS	0.06	0.24	0.43	4.43	21.80	6.90
	NiS	0.06	0.25	0.45	4.64	21.50	6.00

Полученные растворы анализировали с помощью магнитного секторного спектрометра ICP-MS Element (Finnigan MAT). Степень отделения матрицы составляла более 99%, что контролировалось анализом Sr, Zr, Y и Ni в некоторых образцах. Содержание измеренных ЭПГ и Re рассчитывали по стандартным уравнениям для анализов изотопного разбавления. Содержание Rh, которое не может быть проанализировано методом изотопного разбавления, измеряли с использованием изотопа  $^{195}\text{Pt}$  в качестве внутреннего стандарта (например, Савельев и др., 2018). Вторичными стандартами были GP-13 и BHVO-2, для которых содержание ЭПГ и Re опубликовано в нескольких исследованиях (например, Chu et al., 2015; Meisel and Moser, 2004; Pearson et al., 2004). Пределы обнаружения ( $3\sigma$  для холостых проб) перечислены в Табл. 6.2.

**Таблица 6.2.** Пределы обнаружения элементов, ppb.

Лаборатория	Метод	Элемент															
		Au	Ag	Ir	Os	Pd	Pt	Re	Fe	Co	Ni	Cu					
Geola	IS	3	0.007	0.009	0.009	0.000	0.009	0.001	0.008	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ИГМ СО РАН	D	–	.0016	0.255	0.185	0.354	.0058	.0051	.0021	–	–	–	–	–	–	–	–

## 6.3. Результаты и обсуждение

### 6.3.1. Исследованные образцы

Вулканиды и мантийные перидотиты Камчатки (Табл. 6.3–6.5) являются репрезентативными породами зоны субдукции, и представляют собой субдукционные базальты, андезито-базальты и андезиты известково-щелочной серии (Gorbach and Portnyagin, 2011; Volynets et al., 2015; Kutuyrev et al., 2021; Nekrylov et al., 2022). По концентрациям ЭПГ в вулканидах Камчатки было опубликовано две работы. Селекция образцов для каждой из работ проводилась по разным принципам. В работе Nekrylov et al. (2022) породы отобраны по составу: исследуются только магнезиальные базальты Камчатки, Mg# > 60. В работе Kutuyrev et al. (2021) породы отобраны по локации: исследуются породы вулкана Толбачик, при этом породы представлены спектром от магнезиальных базальтов до трахиандезиобазальтов.

Ксенолиты ультраосновного состава были отобраны на вулканах Ключевской группы, Центральная Камчатка: Толбачик, Безымянный, Заречный и Шивелуч. Один исследованный ксенолит происходит с острова Чиринкотан, Курильская островная дуга. Ксенолиты представлены в основном метасоматизированными гарцбургитами, реже верлитами, ортопироксенитами и дунитами. Ксенолиты вулкана Чиринкотан соответствуют слабо измененным лерцолитам. В литературе подробно описаны ксенолиты вулканов Шивелуч (Bryant et al., 2007) и Чиринкотан (Volynets et al., 1990; Давыдова и др., 2018).

### 6.3.2. Концентрации ЭПГ+Au в вулканидах и ультраосновных ксенолитах Курило-Камчатского сегмента зоны субдукции

Измеренные концентрации золота и элементов платиновой группы, а также SiO<sub>2</sub>, MgO, Cr, Ni и Cu приведены в Табл. 6.3–6.5. Суммарные концентрации ЭПГ в изученных вулканидах (без кумулятов) находятся в диапазоне 2–30 ppb, в основном за счет Pt и Pd (Kutuyrev et al., 2021; Nekrylov et al., 2022). По литературным данным, сумма ЭПГ в породах

**Таблица 6.3.** Концентрации ЭПГ, золота и некоторых петрогенных и малых элементов в породах Камчатки.

Вулканические породы.

№ образец	Вулкан	Порода	Координаты		SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr	Ni	Cu	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
			°N	°E	%	ppm			ppb							
<b>Nekrylov et al., 2022</b>																
7550-1	Шивелуч	Mg-базальт	56.6130	161.2520	52.06	12.12	535	254	82	0.07	0.12	0.25	0.32	5.76	5.08	
7703	Харчинский	Mg-базальт	56.5490	160.8730	50.31	10.36	385	136	101	0.11	0.26	0.13	0.31	4.48	4.15	
7706	Заречный	Mg-базальт	56.3440	160.8040	52.09	10.63	615	161	65	0.05	0.07	0.24	0.16	2.72	2.02	
7695	Ключевской	Mg-базальт	56.1530	160.7940	51.47	11.56	573	188	77	0.04	0.10	0.03	0.23	5.53	4.54	
D1820t	Толбачик	Mg-базальт	55.6660	160.2370	50.91	9.00	296	140	162	0.04	0.10	0.06	0.23	3.30	4.49	
D910az	Мыс															
	Красный	Mg-базальт	55.8040	161.9220	51.94	10.39	479	128	76	0.08	0.18	0.03	0.12	3.90	3.67	
D1828m	Конус															
	Медвежья	Mg-базальт	53.2360	158.6760	48.72	10.26	349	181	60	0.03	0.06	0.05	0.05	0.96	1.10	
D1825g	Горелый	Mg-базальт	52.5280	158.1370	49.08	11.07	370	211	88	0.04	0.07	0.07	0.10	1.66	1.49	
<b>Kuturev et al., 2021</b>																
Tol-1-18	Толбачик	Mg-базальт	55.7855	160.3334	50.95	8.7	563	151.7	165.4		0.19	0.14	0.28	5.99	8.49	2.5
Tol-2-18	Толбачик	Mg-базальт	55.7890	160.3364	50.72	8.7	587	158.8	173.5		0.21	0.17	0.28	6.13	8.65	2.6
Tol-3-18	Толбачик	базальт	55.7619	160.3203	52.4	4.0	139	35.3	304.3		0.06	0.11	0.05	3.06	5.82	3.9
Tol-9-18	Толбачик	базальт	55.6817	160.2485	54.7	5.1	140	42.5	76.9		0.03	0.08	0.04	1.37	1.73	1.2
Tol 21-06-2	Толбачик	Mg-базальт	55.6105	160.1172	51.31	8.7	556	110.1	89.9		0.18	0.09	0.34	7.19	7.95	11.9
Tol-10-18	Толбачик	базальт	55.6002	160.1807	52.3	4.8	131	54.7	227.8		0.07	0.08	0.13	3.9	8.14	2.7
Tol-12-18	Толбачик	базальт	55.6022	160.0799	51.48	5.0	228	65.7	253.5		0.08	0.11	0.12	3.85	7.34	2.5
Tol-13-18	Толбачик	базальт	55.6105	160.1172	52.23	4.7	119	56.1	254.5		0.04	0.08	0.13	17.1	6.98	2.4
Tol 2206-11	Толбачик	базальт	55.6018	160.1817	52.1	4.5	176	57.3	259.4		0.07	0.12	0.15	4.1	7.72	3.5
Tol 2206-13a	Толбачик	базальт	55.6098	160.1137	51.95	4.8	161	56	256.9		0.07	0.09	0.16	4.25	8.4	3
Tol 2206-15	Толбачик	базальт	55.6022	160.0884	52.02	5.1	154	59	204.2		0.09	0.1	0.23	5.01	8.82	2.9
Tol 2206-16	Толбачик	базальт	55.6022	160.0799	51.63	5.1	226	67.7	247.5		0.08	0.14	0.16	4.4	7.64	2.8
Tol 2206-17	Толбачик	базальт	55.6010	160.0859	51.45	5.0	201	65.4	239.6		0.07	0.08	0.17	4.16	8.24	2.9
Tol 2206-18	Толбачик	базальт	55.6048	160.0850	51.85	4.9	161	57.7	227.8		0.06	0.08	0.19	5.34	8.06	2.8
Tol 2306-1	Толбачик	базальт	55.6105	160.1172	51.44	4.7	150	54.6	244.7		0.06	0.08	0.15	21.5	8.39	3
Tol 2306-2	Толбачик	базальт	55.6105	160.1172	51.18	7.9	429	116.5	173.9		0.13	0.1	0.23	15	6.05	2.8
Tol 1004-1	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373	50.61	9.4	568	182.5	158.4		0.18	0.13	0.26	5.4	5.72	2

Tol 1004-2	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373	50.66	9.4	571	179.1	168.8	0.16	0.12	0.26	5.34	6.01	2.4
Tol 1004-3	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373	50.53	9.4	576	182.6	176.1	0.14	0.08	0.24	5.04	6.01	2.2
Tol 1004-4	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373	50.77	9.5	569	189.3	166.4	0.2	0.13	0.26	5.25	6.5	1.8
Tol 1004-5	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373	50.7	9.2	546	181.3	223.4	0.24	0.12	0.37	7.19	6.39	7.2
Tol-6-18	Толбачик	Mg-базальт	55.6662	160.2370	50.7	9.2	539	176.1	206.6	0.21	0.19	0.22	4.87	5.91	12.6
D1820-1	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.18	0.08	0.24	5.01	6.2	13.3
D1820-2	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.16	0.1	0.23	4.93	5.22	2.1
D1820-2	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.23	0.17	0.29	5.46	6.12	1.9
D1820-3	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.21	0.14	0.31	5.79	6.48	1.9
D1820-6	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.19	0.12	0.27	5.52	5.92	2.2
D1820-6	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.17	0.11	0.23	5.17	5.84	2.3
D1820t	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.16	0.15	0.24	5.27	5.88	2.3
D1820t1	Толбачик	Mg-базальт	55.6663	160.2373						0.18	0.18	0.27	5.41	6.42	2.9

**Таблица 6.4.** Концентрации ЭПГ, золота и некоторых петрогенных и малых элементов в породах Камчатки (неопубликованные данные).  
Вулканические породы.

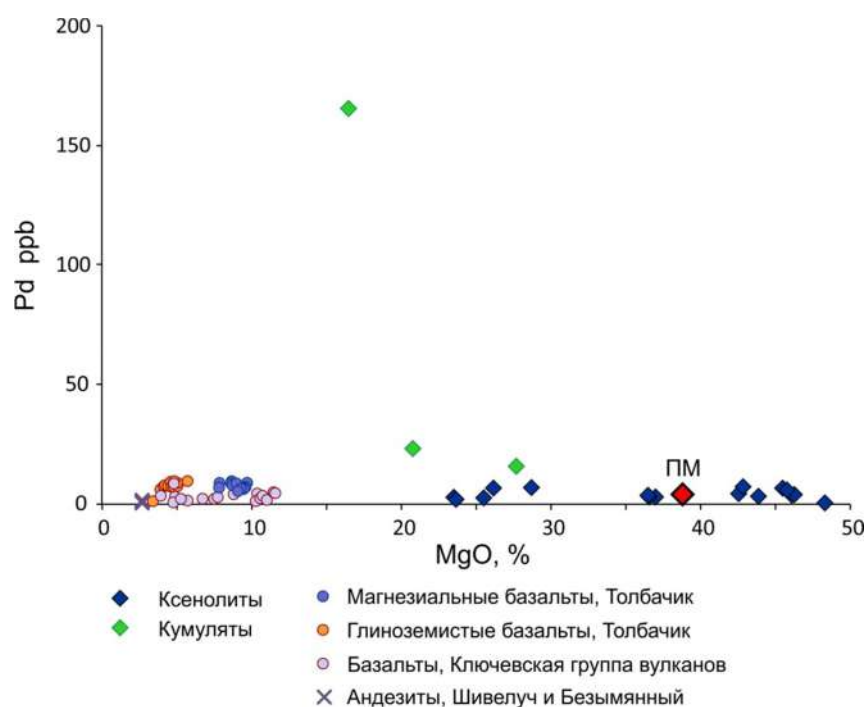
№ образец	Вулкан	Порода	Координаты		SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr	Ni	Cu	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
			°N	°E	%	ppm										
Тол-1-16	Толбачик	Mg-базальт	55.7890	160.3310	50.83	8.78	610	169.9	154.4					6.37	7.55	2.93
Тол-2-16	Толбачик	Mg-базальт	55.7910	160.3330	51.00	8.76	620	167.2	151.8					6	7.8	2.85
Тол-4-16	Толбачик	Mg-базальт	55.7950	160.3340	50.56	9.00	494	128.7	140.2					5.81	8.09	2.67
Тол-5-16	Толбачик	Mg-базальт	55.6850	160.2450	51.25	9.76	242	79.6	127.8					14.6	8.41	2.85
Тол-6-16	Толбачик	базальт	55.6010	160.1850	51.89	4.65	232	114.3	174.7					6.02	7.5	7.08
Тол-7-16	Толбачик	базальт	55.8020	160.3380	52.02	4.30	182	92.8	356					4.78	7.41	2.9
Тол-8-16	Толбачик	базальт	55.8020	160.3380	51.79	4.20	142	73.5	353.4					3.74	7.13	2.67
Тол-9-16	Толбачик	базальт	55.7580	160.3250	51.39	7.93	214	109.1	271.5					5.66	7.98	2.73
Тол-10-16	Толбачик	базальт	55.7580	160.3250	53.86	3.52	131	87.5	389.4					2.35	0.33	1.42
0717-1	Толбачик	базальт	55.7930	160.3290	51.48	5.77	344.3	107.1	200.1		0.147	0.03	0.266	6.08	9.14	3.1
0722-01	Безымянный	андезит	55.9560	160.6350	57.61	2.67	84.6	27.9	36.9		0.012	0.03	0.016	0.29	0.3	1
0725-1	Ключевской	базальт	56.0640	160.8210	53.67	4.95	323.7	72.4	74.8		0.044	0.03	0.107	2.95	3.25	1.7
0725-3	Ключевской	базальт	56.0031	160.8314	53.7	5.34	285.3	73.8	63.2		0.069	0.06	0.085	2.04	1.84	1.1
0725-4	Ключевской	базальт	56.0056	160.8356	53.51	5.65	331.7	85.5	56.7		0.053	0.03	0.061	1.22	1.29	1.1
0725-5	Ключевской	базальт	56.0154	160.8200	53.91	4.86	217.8	49.2	59.9		0.026	0.03	0.047	1.28	1.19	1.2

0726-2	Ключевской	базальт	55.9940	160.8430	54.34	4.00	87.4	34.3	85.2	0.019	0.03	0.065	2.8	3.07	1.9
072910-3a	Заречный	базальт	56.3607	160.8891	51.62	6.77	640.2	161	78.8	0.116	0.04	0.151	2.42	1.86	1.1
072913-1	Шивелуч	базальт	56.5674	161.1374	53.57	7.70	633.2	196.6	63.7	0.095	0.1	0.122	2.83	2.71	1.4
0729sha1	Шивелуч	андезит	56.5617	161.1459	63.13	2.69	107	33.3	42.7	0.021	0.03	0.04	2.67	0.85	1
0729sha2	Шивелуч	андезит	56.5617	161.1459	63.13	2.68	151.7	37.9	24	0.017	0.03	0.036	0.94	1.01	0.9
0802-1	Харчинский	Mg-базальт	56.5312	160.8536	52.66	7.54	447.7	128.4	74.3	0.095	0.04	0.168	1.97	2.03	0.6
0802-2	Харчинский	Mg-базальт	56.5496	160.8745	50.63	8.84	556.9	133.9	83.9	0.162	0.03	0.223	4.29	4.49	1.5
Tol-7-18	Ключевской	Mg-базальт	56.1533	160.7896	51.58	11.58	975	220.8	60.6	0.21	0.18	0.26	4.36	4.41	1.1
Tol-8-18	Заречный	Mg-базальт	56.3649	160.8976	52.76	10.55	919	199.2	70.8	0.12	0.14	0.15	2.89	2.49	2.2

**Таблица 6.5.** Концентрации ЭПГ, золота и некоторых петрогенных и малых элементов в породах Камчатки (неопубликованные данные). Ксенолиты.

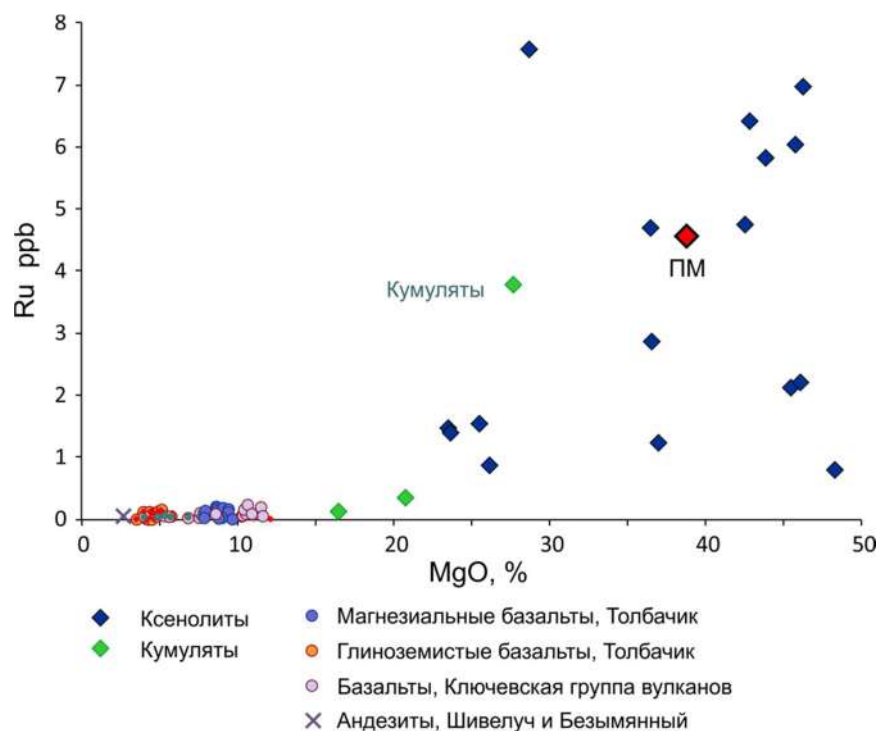
№ образец	Вулкан	Порода	Координаты		SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr	Ni	Cu	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au		
			°N	°E													%	ppm
07175-1	Толбачик	гарцбургит	55.7910	160.3330	40.66	46.31	3857.2	2345.1	28				3.537	6.96	1.078	5.79	2.84	0.8
07175-21	Толбачик	верлит	55.7910	160.3330	41.74	42.87	1964.5	1443.9	77.7				2.977	6.43	1.015	4.73	6.07	2.5
07175-22	Толбачик	верлит	55.7910	160.3330	41.88	42.57	2157.6	1507.8	98.8				2.939	4.74	0.811	4.16	3.69	6.2
07175-3	Толбачик	кумулят	55.7910	160.3330	56.89	27.73	2058.3	1103.4	63				1.702	3.77	0.94	<b>44.53</b>	<b>14.89</b>	<b>16.4</b>
0722-3	Безымянный	гарцбургит	55.9560	160.6350	42.23	45.79	2470.1	2345.8	5.6				3.553	6.01	1.599	7.12	5.09	0.3
0722-6	Безымянный	гарцбургит	55.9560	160.6350	56.10	28.68	2765.8	2195.3	33.6				3.784	7.58	1.345	8.46	7.03	0.5
0729-1	Шивелуч	ортопирокс.	56.5636	161.1405	53.89	23.75	2272.5	484.3	97.9				0.999	1.38	1.695	0.74	0.61	0.3
0729-2b	Шивелуч	гарцбургит	56.5676	161.1414		26.21	1394.6	461.3	31.5				0.407	0.86	0.576	11.13	6.66	0.6
0729-3-1	Шивелуч	гарцбургит	56.5671	161.1388	48.03	23.67	754.7	587	36.9				1.071	1.48	0.35	1.85	1.45	0.3
0729-3p	Шивелуч	ортопирокс.	56.5654	161.1797		25.28	2989.3	1707.6	8.9				1.315	1.56	1.219	1.22	2.73	0.4
0729-6-5a	Шивелуч	гарцбургит	56.5654	161.1797	52.4	45.44	3834.5	973.7	14.7				2.262	2.15	1.684	2.14	6.07	0.4
0729-8A1	Шивелуч	гарцбургит	56.5654	161.1797	44.51	46.08	3422	1669.3	23.6				1.648	2.19	1.376	0.66	1.64	0.5
0729-8A2	Шивелуч	гарцбургит	56.5654	161.1797	52.85	36.99	2506.9	1429.6	25.6				0.818	1.21	0.797	0.78	2.1	0.4
Ch16-1	Чиринкотан	лерцолит	48.9709	153.5007	42.66	43.84	3092.9	2270.2	9.7				3.157	5.82	0.9	6.22	4.09	1
T41K	Толбачик	кумулят	55.7910	160.3330	47.24	20.87	1842.3	303	97.9				0.838	0.32	1.011	<b>22.38</b>	<b>22.99</b>	6.9
072910-3b	Заречный	кумулят	56.3649	160.8976	47.09	17.10	256.3	108.3	33.3				0.276	0.13	<b>4.584</b>	<b>194.7</b>	<b>165.5</b>	2.5
<b>Примитивная мантия (ПМ) Palme and O'Neill, 2004</b>					46.20	38.80	2520	1850	20	3.4	3.2	4.55	0.93	6.6	3.27	0.88		

Камчатки может превышать 40 ppb (Иванов и др., 2008). Исключая аномально высокое содержание Pt в некоторых доисторических базальтовых лавах Толбачика, породы этого вулкана демонстрируют довольно стабильные концентрации Pt+Pd на уровне  $12.2 \pm 1.3$  ppb и сумма Os+Ir+Ru+Rh в пределах  $0.52 \pm 0.13$  ppb. Несколько проб с повышенной платиной (до 21 ppb) было выявлено среди базальтов в южной части лавовых полей Толбачика. Базальты других центров Ключевской группы содержат несколько меньше ЭПГ.



**Рисунок 6.1.** Вариационная диаграмма Pd – MgO. Концентрации палладия в исследованных породах приблизительно одинаковые ( $5,4 \pm 2,4$  ppb) во всем диапазоне концентраций MgO, от перидотитовых ксенолитов до глиноземистых базальтов. Концентрации Pd в кумулятах повышены и достигают 165,5 ppb в образце #072910-3b, кумулят с вулкана Заречный, что на 1.5 порядка превышает концентрации в основном массиве образцов. ПМ – примитивная мантия, концентрации по Palme and O'Neill (2004).

Концентрации Pt и Pd в ультраосновных ксенолитах и породах близки между собой и находятся на уровне 4–8 ppb для каждого металла (Рис. 6.1). Концентрации Ir, Ru и Rh в ксенолитах на 1-2 порядка превышают таковые в вулканитах (Рис. 6.2), но близки к концентрациям ЭПГ в ПМ: 3–3,5 ppb Ir, 6–7 ppb Ru (Palme and O'Neill, 2004). Данные по осмию для ксенолитов отсутствуют (не анализировали). Концентрации ЭПГ в метасоматизированных гарцбургитах Шивелуча в 2–3 раза ниже по сравнению с лерцолитами Чирикотана и гарцбургитами Толбачика.

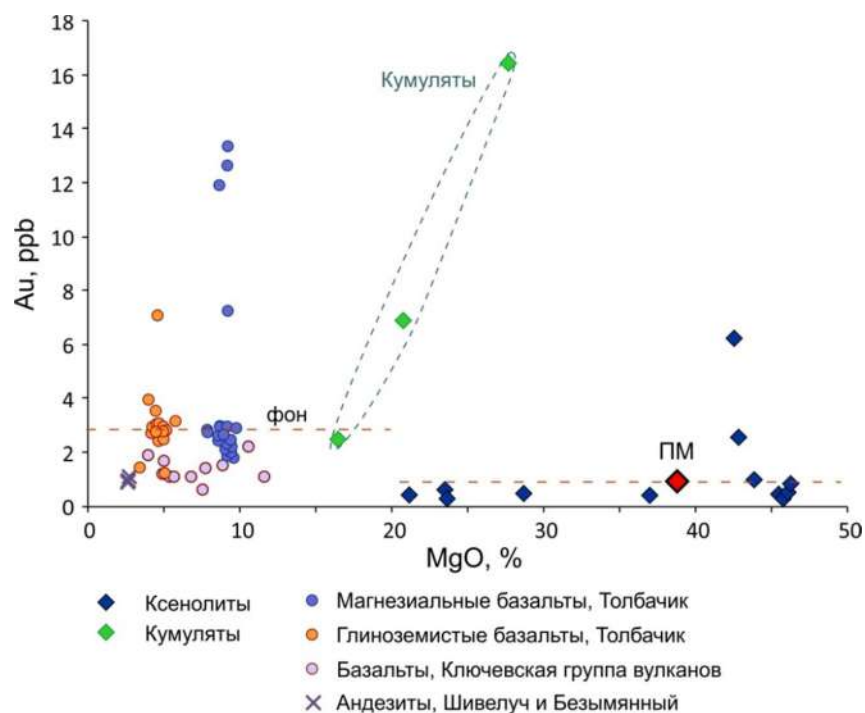


**Рисунок 6.2.** Вариационная диаграмма Ru – MgO. Слабо измененные перидотитовые ксенолиты содержат рутений на уровне ПМ или выше (5-7 ppb); однако в метасоматизированных ксенолитах содержание Ru в 2–3 раза ниже. Вулканиды существенно (до 1,5-2 порядков) обеднены Ru по сравнению с ксенолитами. См. подробности в основном тексте.

Концентрации золота в вулканитах в целом соответствуют фоновым значениям для базальтов ~2–3 ppb, однако в некоторых образцах базальтов Толбачика концентрация золота превышает фоновую концентрацию до 4-5 раз (11-13 ppb). Породы с высоким золотом выглядят свежими и без признаков фумарольной активности. Ранее мы полагали, что базальты Толбачика с высоким золотом могут отражать контаминацию магм ассимилированными неглубокими месторождениями золота, эпиптермальными или россыпными (Zelenski et al., 2016). Однако по новым данным (см. Рис. 6.3) повышенные концентрации золота встречаются также в кумулятах и перидотитовых ксенолитах, связанных с Толбачиком, т.е. в глубинных породах. Золотая минерализация является отличительной особенностью постмагматической (фумарольной) активности вулкана Плоский Толбачик (например, Вергасова и др., 1982), что, скорее всего, связано с повышенными концентрациями золота в магмах Толбачика.

Отдельного упоминания заслуживают ксенолиты со специфическими текстурами, идентифицированные как магматические кумуляты. Такие породы состоят из мелких (<1 мм) кристаллов оливина, клинопироксена, титаномагнетита, и содержат расплавные включения, интерстициальное стекло и редкие сульфидные глобулы. Кумуляты характеризуются повышенными концентрациями Pt, Pd, Au и иногда Ru + Rh (Табл. 6.5,

Рис. 6.1 – 6.3). Подобные породы предположительно образуются за счет седиментации ранних магматических минералов. Наивысшая суммарная концентрация ЭПГ в кумулятах вулкана Заречный составила 365 ppb, что почти в 100 раз выше, чем в базальтах этого же вулкана (4,6 ppb). Кумуляты Толбачика заметно обогащены золотом (до 16,4 ppb). Одновременного обогащения кумулятов по Ir не наблюдается, что предполагает седиментацию в кумулятах скорее собственных минералов Pt и Pd, чем сульфидов: в последнем случае можно было бы ожидать согласованного повышения всех ЭПГ в породе одновременно. Исследование кумулятов под электронным микроскопом выявило присутствие собственных фаз Pt, Pd, Rh, которые в виде микронных и субмикронных включений рассеяны в силикатных минералах (оливин, клинопироксен) и оксидах (Ti-магнетит). Детали по микровключениям минералов Pt-Pd в кумулятах см. раздел 6.3.8. «Собственные фазы ЭПГ в силикатных расплавах».



**Рисунок 6.3.** Вариационная диаграмма Au – MgO. Концентрации золота в ксенолитах в основном на уровне ПМ (0,88 ppb) или несколько ниже. Два ксенолита с повышенным золотом связаны с Толбачиком. Вулканические породы Ключевской группы вулканов содержат фоновые концентрации золота (2–3 ppb), однако в ряде образцов базальтов Толбачика, включая кумуляты, золото повышено в 3–5 раз. См. подробности в основном тексте.

### 6.3.3. Фракционирование ЭПГ+Au в магматическом процессе

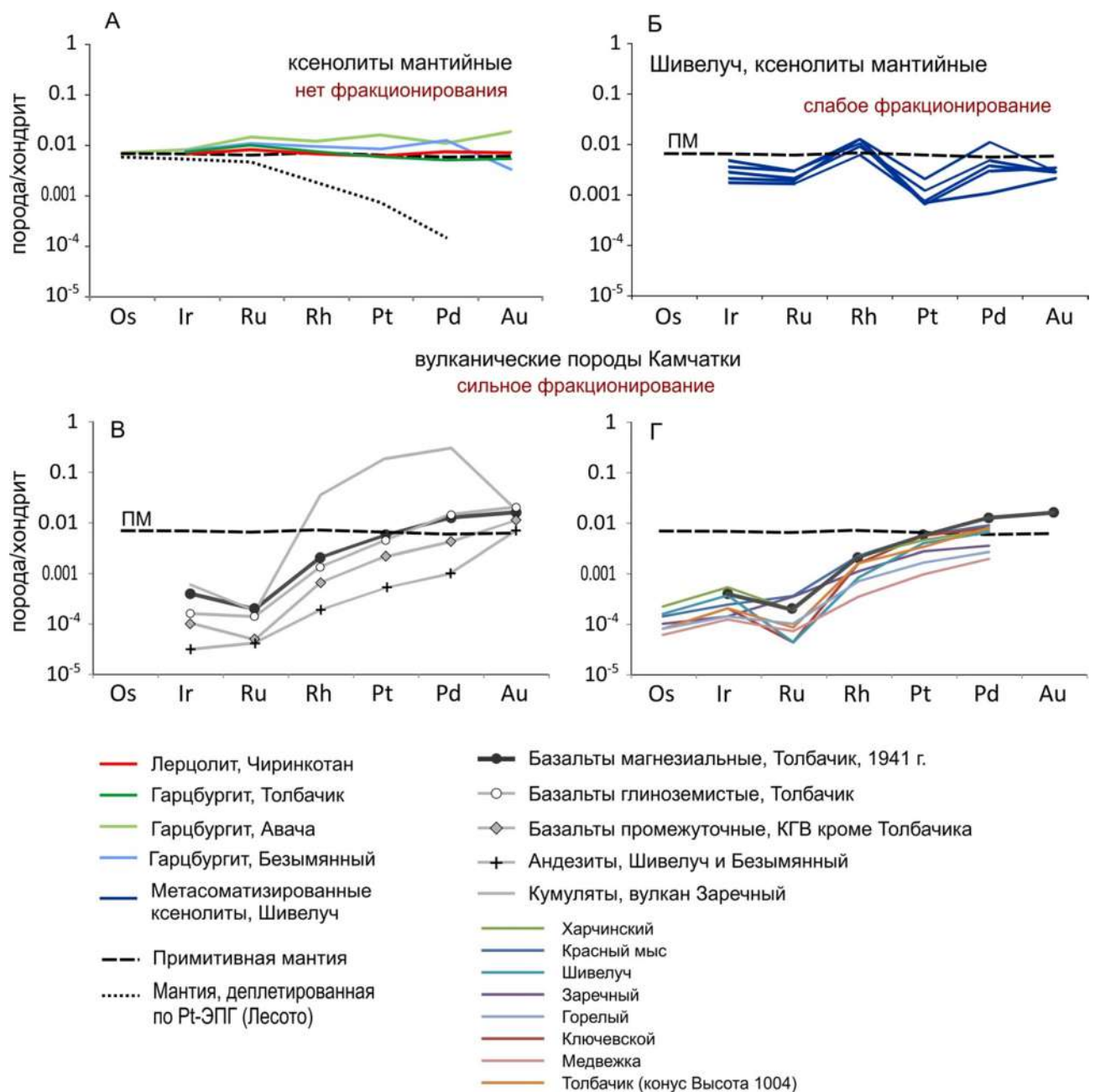
Поведение ЭПГ+Au в мантийных и магматических процессах удобно рассматривать при помощи так называемых ЭПГ-спектров (Рис. 6.4). Naldrett et al. (1979) заметили, что если

концентрации ЭПГ+Au нормализовать к хондриту CI или к примитивной мантии (ПМ) и нанести на график в порядке убывания температуры плавления (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Au), то получаются плавные кривые, похожие на нормализованные к хондриту спектры редкоземельных элементов. Исходный спектр примитивной мантии, нормализованный к хондриту, представляет собой почти прямую горизонтальную линию (вид спектра ПМ может несколько отличаться в зависимости от применяемой модели ПМ или хондрита).

При фракционировании ЭПГ вид спектра изменяется. Наибольшее влияние на фракционирование ЭПГ оказывают различия в совместимости с силикатными/оксидными минералами и различные коэффициенты распределения ЭПГ в сульфидный расплав (в восстановленных магмах) или в хромшпинель (в окисленных магмах). Порядок совместимости ЭПГ следующий (Barnes et al., 1985): Os>Ir>Ru>Rh>Pt>Pd, т.е. осмий наиболее совместим с минералами и палладий является наименее совместимым элементом. Часто в группу ЭПГ добавляют золото, обладающее еще меньшей совместимостью, чем палладий. На основе наблюдаемых в природе ассоциаций ЭПГ можно разделить на две группы: (1) группу Ir-ЭПГ, состоящую из Ru, Os и Ir; и (2) группу Pd-ЭПГ, состоящую из Rh, Pt, Pd + Au.

Слабо метасоматизированные ультраосновные ксенолиты Курило-Камчатской зоны субдукции имеют спектры ЭПГ, близкие к спектру примитивной мантии (ПМ, Рис. 6.4А). Наименее фракционированными выглядят лерцолиты Чиринкотана и гарцбургиты вулкана Толбачик, спектры которых почти неотличимы от спектра ПМ. Ксенолиты вулканов Безымянный и Авача (по литературным данным, Kerezhinskas et al., 2002) слегка обогащены по Pt и Pd. Метасоматизированные ксенолиты Шивелуча демонстрируют "зубчатые", но в целом горизонтальные спектры, типичные для метасоматизированной мантии (Lorand et al., 2004, и др.). Отсутствие фракционирования в ксенолитах Чиринкотана и Толбачика указывает на то, что породы верхней мантии, представленные этими ксенолитами, не испытывали существенную степень частичного плавления. Судя по спектрам ЭПГ, ксенолиты Шивелуча (Рис 6.4Б) имели сложную историю, которая может включать частичное плавление, метасоматоз и вторичное сульфидное обогащение с привнесением ЭПГ.

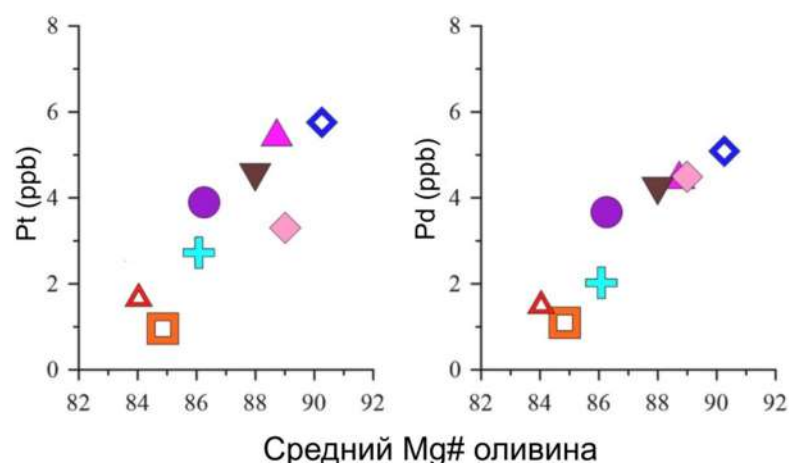
Хондрит-нормализованные восходящие спектры ЭПГ базальтов и андезитов Камчатки, обогащенные Pt и Pd и обедненные Ir-ЭПГ, типичны для магм надсубдукционного типа (Рис. 6.4В, Г). Магнезиальные базальты вулканов Толбачик и Харчинский имеют самые высокие концентрации ЭПГ, которые синхронно понижаются в процессе эволюции расплава. Рутениевый минимум (Рис. 6.4В, Г) обычно объясняют удержанием Ru в лаурите (Ru,Os,Ir,Rh)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Dale et al., 2012) или в хромшпинели (Park et al., 2017) при частичном плавлении мантийного перидотита. В некоторых базальтах по неясным причинам рутениевый минимум выражен слабо или отсутствует (например, вулканы Заречный и Шивелуч, Рис. 6.4Г).



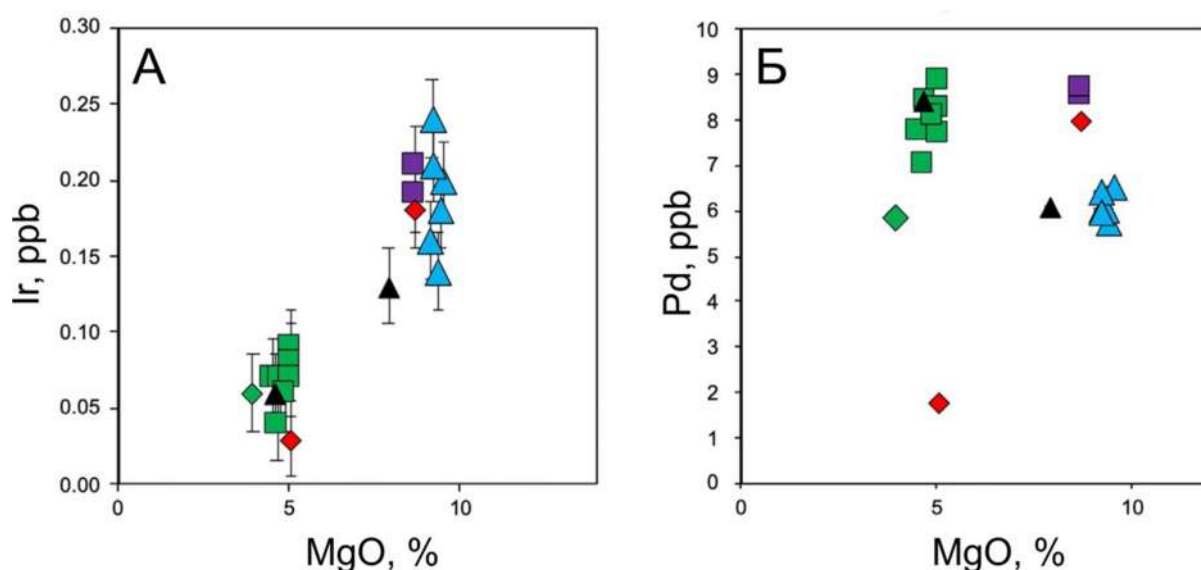
**Рисунок 6.4.** Хондрит-нормализованные спектры ЭПГ+Au в породах Камчатки. (А) Ультраосновные ксенолиты из лав камчатских вулканов, без Шивелуча. Для сравнения показаны спектры примитивной мантии (ПМ) и спектры перидотитов Лесото, испытавших частичное плавление и сильно деплетированные по Pt–Pd. (Б) Метасоматизированные ультраосновные ксенолиты из лав Шивелуча. (В) Спектры вулканических пород КГВ, осредненные по типам пород, включая кумуляты. (Г) Магнезиальные базальты некоторых вулканов Камчатки, включая Толбачик, конус Высота 1004 (Nekrylov et al., 2022). Для сравнения на (Г) также дан состав лав Толбачика, конус 1941 г. КГВ – Ключевская группа вулканов.

Значимых зависимостей между концентрациями ЭПГ в магнезиальных базальтах Камчатки и каким-либо параметром состава магм или пространственной локализации обнаружить не удалось. Исключение составляет зависимость Pt и Pd от магнезиального номера оливина (Рис. 6.5). Nekrylov et al. (2022) предположили, что такая зависимость соответствует фракционированию расплава и удалению часть ЭПГ (в основном платины и

палладия) с сульфидами. Действительно, явления сульфидной несмесимости для примитивных базальтов были подтверждены для Толбачика (Zelenski et al., 2018) и Медвежки (Савельев и др., 2023). Для других вулканов с магнезиальными базальтами, проявления сульфидной несмесимости могут быть скрыты в глубинных горизонтах пород.



**Рисунок 6.5.** Изменение содержания ЭПГ в магнезиальных базальтах Камчатки со средним содержанием магния в оливине. Данные по Nekrylov et al. (2022).



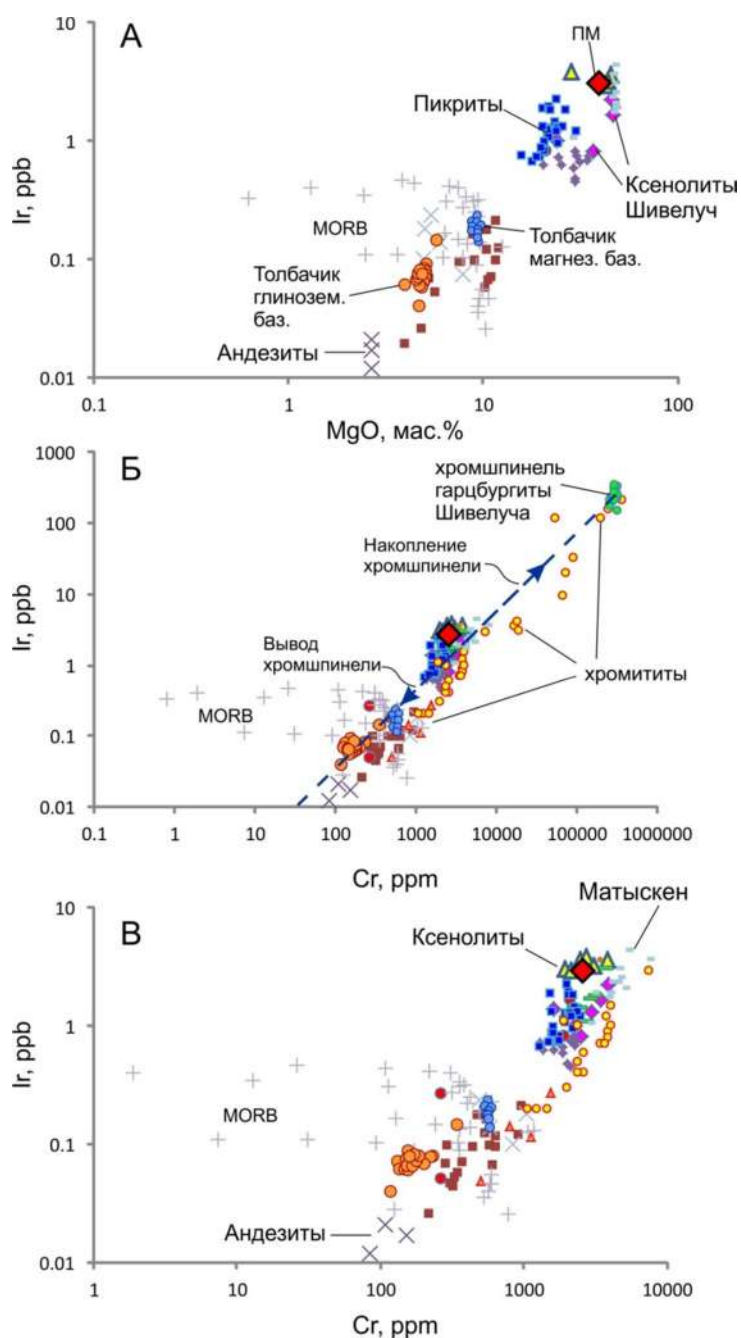
**Рисунок 6.6.** Изменение содержания ЭПГ в базальтах Толбачика со средним содержанием магния в породе. Данные по Kutuyrev et al. (2021).

В отличие от магнезиальных базальтов, эволюция состава базальта вулкана Толбачик от ~10 мас.% MgO до ~5 мас.% MgO вызывает значительное (более чем двукратное) понижение иридия в породе (Рис. 6.6А). Одновременного падения концентрации палладия (Рис. 6.6Б) не происходит. Таким образом, мы видим, что эволюция концентраций ЭПГ в популяции магнезиальных базальтов Камчатки (Nekrylov et al. (2022) и в популяции базальтов Толбачика происходит разными путями. В первом случае, удаление всех ЭПГ одновременно может

происходить посредством сульфидной ликвации. Во втором случае, происходит разделение палладия и иридия в бессульфидной системе, возможно, путем фракционирования иридия в хромшпинель и другие минералы.

### 6.3.4. Графическое отображение фракционирования ЭПГ в магме

В петрологии и геохимии фракционирование магматических расплавов принято отображать при помощи вариационных диаграмм, на горизонтальной оси которых показаны концентрации MgO в расплаве (например, Рис. 6.1 – 6.3, 6.7А).



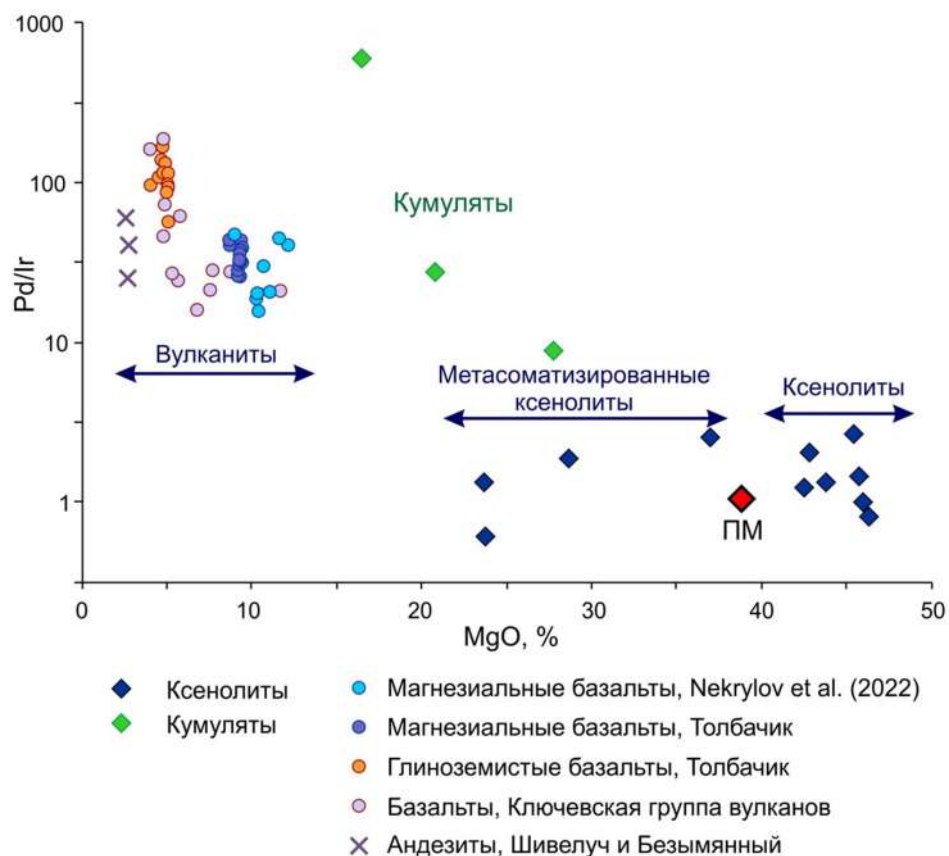
**Рисунок 6.7.** Концентрации иридия в породах и минералах в зависимости от концентрации MgO (А) и хрома (Б, В).

Однако при исследовании фракционирования иридия и других ЭПГ может быть оправдано графическое представление с использованием концентраций хрома в расплаве вместо MgO (Рис. 6.7Б, В). Хром может быть использован на диаграммах в качестве индикатора эволюции магм как «элемент, наиболее чувствительный к фракционированию магм» (Shiraki, 1997) и одновременно как элемент, образующий минерал-концентратор ЭПГ – хромшпинель (Brenan et al., 2012; Arguin et al., 2016).

На вариационных диаграммах «Ir – Cr» и «Ir – MgO» видно, что концентрации этих компонентов умеренно коррелированы. Логарифмические координаты использованы, чтобы отобразить диапазоны концентраций компонентов, превышающие для иридия четыре порядка величины. На диаграммах с использованием хрома как индикатора эволюции расплава, концентрации иридия и хрома снижаются синхронно, в том числе при почти постоянном MgO. Например, это хорошо заметно (Рис. 6.7В) для андезитов Камчатки и для ультраосновных пород Матыскена (Kutyrev et al., 2021).

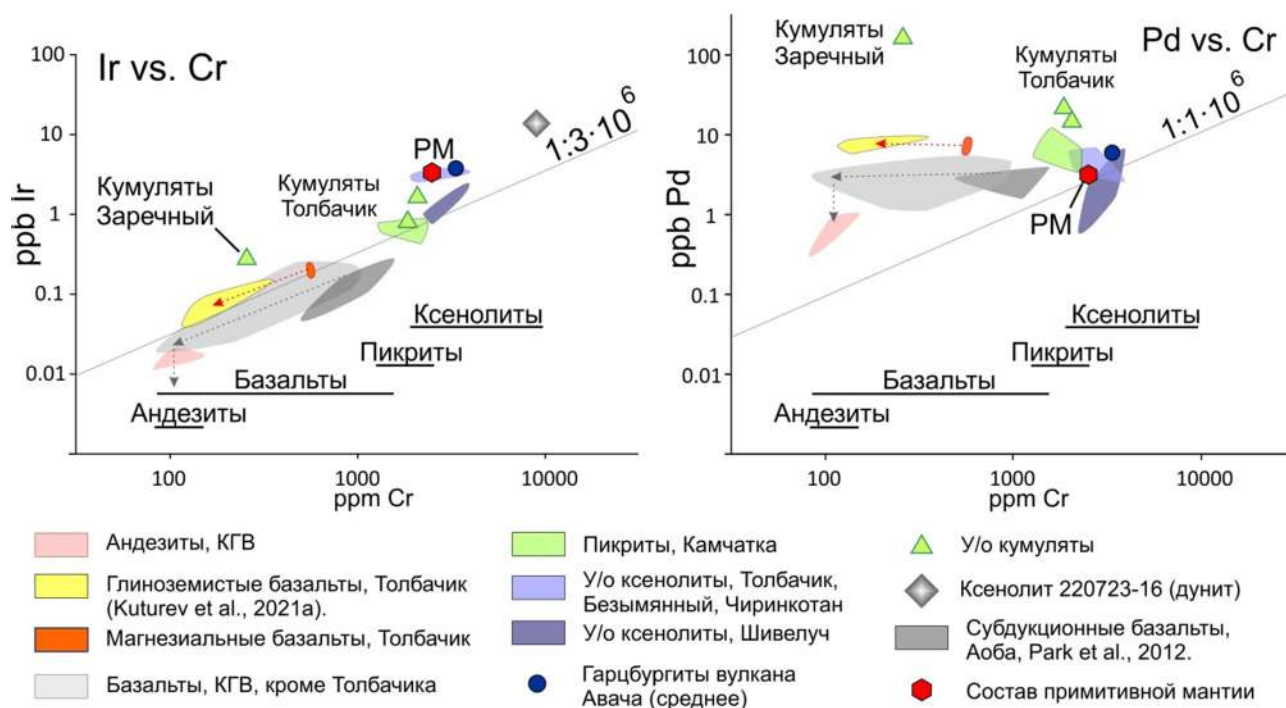
Однако наиболее полезным свойством диаграммы «Ir – Cr» является возможность отобразить не только составы силикатных пород, но и составы хромитов, а также хромистой шпинели. На диаграмме на Рис. 6.7Б, в дополнение к вулканитам и перидотитовым ксенолитам Камчатки, показаны хромититы Урал-Аляскинских комплексов Нижний Тагил и Качканар (Auge et al., 2005) и составы хромшпинели из метасоматизированных перидотитовых ксенолитов Шивелуча. Тренды фракционирования Ir-Cr в вулканитах Камчатки, составы хромитов Урала и составы хромшпинели из ксенолитов Шивелуча лежат на одной линии. Это может свидетельствовать об одинаковых механизмах концентрирования ЭПГ в хромшпинели в разных геодинамических обстановках и в ходе различных процессов, таких, как эволюция надсубдукционных магм, метасоматоз перидотитов мантийного клина и становление расслоенных (зональных) ультраосновных интрузий.

Степень фракционирования ЭПГ при частичном плавлении мантии и дифференциации магмы можно оценивать по отношению Pd/Ir (Barnes et al., 1985). Это подтверждается как спектрами ЭПГ (Рис. 6.4), так и вариационной диаграммой Pd/Ir vs. MgO (Рис. 6.8). Для примитивной мантии и большинства камчатских ультраосновных ксенолитов отношение Pd/Ir близко к единице (0,5–2,0), независимо от степени метасоматоза (Рис. 6.8). Для магнезиальных базальтов Толбачика отношение Pd/Ir составляет 20–50, увеличивается до 90–130 в высокоглиноземистых базальтах и снова снижается до 20–50 в андезитах. Максимальное значение Pd/Ir  $\approx$  600 зафиксировано в кумулятах вулкана Заречный (Рис. 6.4В, 6.8).



**Рисунок 6.8.** Вариационная диаграмма Pd/Ir – MgO. Отношение Pd/Ir довольно стабильно для мантийных пород (0,5–2,0) независимо от степени их изменений. В вулканитах отношение Pd/Ir находится в пределах 20–200, т.е. на 1,5–2 порядка выше, чем для мантии. Максимум отношения Pd/Ir = 600 измерен в магматических кумулятах вулкана Заречный.

Различия в поведении Ir и Pd в магматическом процессе хорошо видны на вариационных диаграммах «Ir vs Cr» и «Pd vs Cr», если их рассматривать совместно (Рис. 6.9). Иридий и другие Ir-ЭПГ (Ru, Rh, Os) ведут себя совместно. Поведение Pt и Pd также похоже, оба элемента являются несовместимыми (платина – умеренно несовместимым). Отношение Ir/Cr снижается в примитивных магмах, отражая удаление Ir-ЭПГ при кристаллизации хромшпинели, а на поздней стадии эволюции расплава – при отделении богатых медью сульфидов и кристаллизации магнетита. Pd, напротив, стабилен в расплаве до финальной стадии эволюции расплава. Особенностью диаграмм, показанных на Рис. 6.7. и 6.9., являются большие диапазоны концентраций (2–4 порядка), в результате чего становятся хорошо заметны даже слабые корреляции.



**Рисунок 6.9.** Вариационные диаграммы Ir – Cr и Pd – Cr для мантийных и магматических пород Камчатки. Также показаны составы надсубдукционных базальтов вулкана Аоба (Вануату). Иридий ведет себя как совместимый элемент, тогда как поведение Pd в основном несовместимо.

### 6.3.5. Хромшпинель как минерал-концентратор ЭПГ в магматических и мантийных породах

Современные представления о распределении ЭПГ в мантийных породах предполагают нахождение металлов в сульфидах, силикатах, оксидах и собственных фазах – металлических сплавах, сульфидах и арсенидах; причем основной объем ЭПГ сосредоточен в двух типах сульфидов: медистых интерстициальных (ISS) и никелевых (MSS) включениях в оливине (напр., Gannoun et al., 2016; Lorand and Luguet, 2016). Наши последние данные, основанные на исследовании составов мантийной и магматической шпинели методом LA-ICP-MS, показывают, что мантийная хромшпинель также может включать значительные количества ЭПГ и даже выступать в роли основного минерала-концентратора Ir, Ru, Rh и Os.

Хромистая шпинель – типичный минерал, присутствующий в глубокой литосферной мантии, который рассматривается в качестве потенциального носителя ЭПГ на основании наблюдений, что хромитовые кумуляты в базальтах и коматиитах, и хромит в некоторых мантийных перидотитах имеют повышенное содержание Ir-ЭПГ. В частности, в связи с исследованиями изотопной системы Re-Os, было опубликовано значительное количество работ с концентрациями этих элементов в породах и минералах (например, Mitchell and Keays, 1981; Barnes and Picard, 1993; Hart and Ravizza 1996; Chesley et al., 1999; Graham et al., 1999, 2004; Luguet et al. 2009). Walker et al. (2002) приводит подборку по концентрациям и

изотопным составам Re и Os в офиолитовых хромититах, где концентрации Os могут достигать 1000 ppb и более. Присутствие Ir-ЭПГ в хромите и хромшпинели объясняли как изоморфным вхождением ЭПГ в решетку минерала (Carobianco and Drake, 1990; Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012), так и наличием включений ЭПГ (Ballhaus and Sylvester, 2000; Sattari et al., 2002; Finnigan et al., 2008; Godel et al., 2010). В восстановительных условиях, которые могут быть применимы к литосферной мантии, Ru остается наиболее совместимым с хромитом, тогда как Ir и Rh являются слабо совместимыми, а Re, Au, Pt и Pd практически несовместимы (Righter et al., 2004; Brenan et al., 2012; Park et al., 2013).

Кристаллы хромшпинели в мантийных ксенолитах, а также сосуществующие сульфиды анализировали в Институте земной коры СО РАН (Иркутск) и в Тасманийском университете (Хобарт, Австралия). В ИЗК СО РАН анализы выполняли при помощи квадрупольного ICP-масс-спектрометра Agilent 7900 + абляционная системой Analyte Excite с эксимерным лазером 193 нм Ar–F при следующих параметрах: диаметр лазерного пучка 110 мкм, частота импульсов 10 Гц, плотность энергии излучения 3,5 Дж/см<sup>2</sup>. Абляция проводилась в потоке He со скоростью 0,7 л/мин, затем аэрозоль смешивался с потоком транспортного газа (Ar) со скоростью 16 л/мин. Время пребывания на массе составляло 10 мс для основных элементов и 100 мс для микроэлементов. В качестве внешних стандартов использовались стекла NIST 610, NIST 612 и BCR-2G.

Анализ в аналитических лабораториях CODES, Университет Тасмании, был выполнен на квадрупольном масс-спектрометре ICP–MS Agilent 7700s + лазерный микрозонд ASI RESOLution-LR-S155 с эксимерным лазером Coherent Complex-Pro 193 нм Ar–F. Определения проводили при следующих параметрах: диаметр лазерного луча 40 мкм, частота импульсов 5 Гц, плотность энергии излучения 2,7 Дж/см<sup>2</sup>. Абляция проводилась в атмосфере He, скорость потока гелия составляла 0,35 л/мин. Измерялись следующие изотопы благородных металлов: <sup>99</sup>Ru, <sup>101</sup>Ru, <sup>103</sup>Rh, <sup>105</sup>Pd, <sup>106</sup>Pd, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>125</sup>Te, <sup>185</sup>Re, <sup>189</sup>Os, <sup>193</sup>Ir, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au. Время пребывания на массе составило 5 мс для главных элементов и 20 мс для всех остальных элементов. Общее время сбора данных для каждого анализа составило 90 с, в том числе 30 секунд сбора газового фона и 60 секунд сбора полезного сигнала. В качестве внешних стандартов использовались стекла NIST 610, GSD-1G; сульфидные стандарты STDGL3 и Po724-T; а также чистые металлы Co, Ni, Cu и Zn для оценки и минимизации интерференций аргидов металлов. Результаты некоторых анализов хромшпинели, выполненные в Тасмании, представлены в Табл. 6.6, анализы сульфида даны в Табл. 6.7. Анализы, выполненные в ИЗК СО РАН, следует считать оценочными ввиду отсутствия части необходимых стандартов.

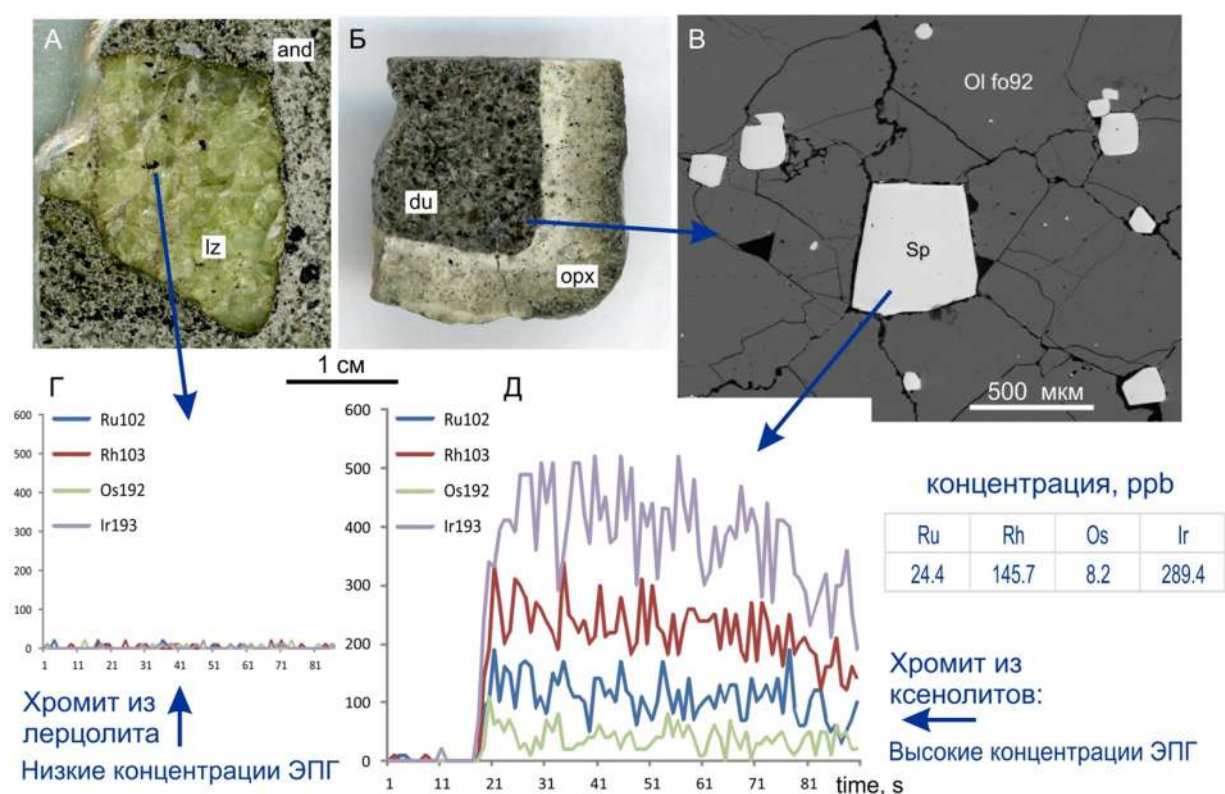
**Таблица 6.6.** Концентрации главных элементов, микроэлементов и благородных металлов в хромшпинели, гарцбургиты Шивелуча.

Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>t</sub>	MnO	MgO	NiO	Zn <sub>O</sub>	ppm				ppb						
											Co	Ni	Cu	Zn	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
210729-4к																					
sp1	0.20	0.03	10.76	50.19	0.23	30.27	0.42	7.19	0.038	0.61	448	302	0.3	4937	50	<10	<3	<2	2	<2	<7
sp2	0.19	0.08	9.77	48.89	0.24	32.92	0.48	6.73	0.060	0.58	440	471	0.7	4620	55	<10	<3	<2	<1	<2	<7
sp3	0.30	0.31	6.15	47.47	0.23	36.03	0.30	8.82	0.141	0.20	358	1106	6.1	1634	10	<13	<4	<3	1	<3	<9
sp4	0.13	0.03	11.04	50.50	0.20	29.85	0.43	7.12	0.031	0.61	471	241	0.4	4920	41	<11	4	<2	2	<3	<7
sp5	0.19	0.03	11.04	50.60	0.20	29.45	0.36	7.45	0.033	0.57	473	261	0.2	4590	36	<10	<3	<2	2	<2	<7
sp6	0.20	0.05	11.33	50.26	0.20	28.33	0.37	8.66	0.057	0.49	400	448	1.6	3974	47	<12	<3	<2	1	<3	<8
sp7	0.13	0.03	11.11	50.68	0.20	29.74	0.41	7.03	0.033	0.58	480	262	0.5	4682	37	<10	<3	<2	1	<2	<7
sp8	0.14	0.03	10.30	50.37	0.24	30.84	0.41	6.97	0.040	0.59	469	315		4779	61	<11	<3	<2	1	<3	<7
sp9	0.14	0.05	10.02	50.56	0.23	29.34	0.30	8.69	0.065	0.55	420	509	1.6	4383	37	<11	<3	<2	2	<3	<7
sp10	0.10	0.03	10.55	50.19	0.22	30.69	0.40	7.13	0.028	0.59	486	221	0.4	4711	73	<12	4	<2	2	<3	<7
среднее	0.17	0.07	10.21	49.97	0.22	30.75	0.39	7.58	0.05	0.54	444	413	1.3	4322	44.7		4		1.6		
220723-5-2																					
sp1	0.26	0.48	5.82	41.98	0.19	43.30	0.23	7.35	0.141	0.18	432	1105	1.3	1445	174	101	<3	45	201	<3	<8
sp2	0.21	0.26	6.47	45.98	0.06	38.91	0.22	7.48	0.118	0.23	447	925	1.4	1845	193	141	<3	33	256	<2	<6
sp3	0.17	0.41	3.51	38.67	0.16	50.14	0.26	6.28	0.130	0.23	322	1025	6.5	1865	143	116	<3	49	175	2	<6
sp4	0.15	0.20	5.39	46.01	0.07	40.45	0.26	7.03	0.086	0.31	340	677	4.7	2461	230	141	<3	89	110	<2	<6
sp5	0.14	0.37	7.50	46.00	0.07	37.37	0.37	7.13	0.509	0.44	745	4003	34.3	3502	167	116	<3	43	247	4	<7
sp6	0.13	0.38	7.59	46.19	0.09	37.20	0.37	7.01	0.515	0.42	737	4047	34.3	3410	182	150	<3	37	149	4	<7
sp7		0.32	8.41	43.91	0.12	32.79	0.33	8.51	0.482	0.51	772	3791	48.6	4059	207	114	<5	62	216	<4	<11
среднее	0.18	0.35	6.38	44.11	0.11	40.02	0.29	7.25	0.28	0.33	542	2225	18.7	2655	185	126		51	193	3	
220723-17																					
sp1	0.15	0.73	5.73	39.65	0.27	45.60	0.28	7.10	0.235	0.19	420	1850	1.7	1555	152	90	<3	32	233	2	<6
sp2	0.17	0.60	5.48	41.96	0.15	43.78	0.28	7.11	0.214	0.20	432	1678	1.7	1643	170	105	<3	24	232	4	<6
sp3		0.23	11.86	45.79	0.17	25.69	0.19	8.46	0.248	0.28	617	1945	8.1	2230	259	117	<4	44	246	<3	<8
sp4	0.19	0.66	4.01	38.55	0.22	49.56	0.25	6.19	0.133	0.20	365	1045	1.4	1600	98	72	<3	28	212	<2	<6
sp5	0.15	0.43	3.55	41.80	0.13	46.69	0.30	6.53	0.135	0.22	344	1058	3.3	1777	238	147	3	35	232	<2	<6
sp6	0.19	0.18	6.57	46.82	0.06	37.92	0.30	7.53	0.092	0.29	383	720	1.2	2331	186	116	3	33	217	<2	<7
sp7	0.14	0.35	4.93	45.02	0.10	41.20	0.30	7.57	0.089	0.25	362	697	1.0	2019	167	112	<3	47	222	<2	<6
sp8	0.16	0.33	6.71	47.46	0.06	36.45	0.30	8.13	0.074	0.28	369	585	0.8	2248	195	139	<3	45	260	2	<6
среднее	0.16	0.44	6.11	43.38	0.15	40.86	0.27	7.33	0.15	0.24	412	1197	2.4	1925	183	112	3	36	232	3	

**Таблица 6.7.** Концентрации главных элементов, микроэлементов и благородных металлов в сульфидах, гарцбургиты Шивелуча.

Образец	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Te	Re	Pb	Bi	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
	ppm														ppb							
210729-4k																						
sp1	353835	40.6	459364	2212	151681	12107	13.9	60.7	214	0.30	13.71	0.06	0.31	0.194	20.4	38.4	2724	965	9.2	16.9	2037	14.8
sp2	345241	30.9	440110	3641	156449	10263	24.7	77.4	187	0.64	8.21	0.09	0.66	0.623	41.7	16.4	3417	9976	6.3	1.5	3571	59.8
sp4	335402	116.2	411812	2487	169140	10411	22.4	32.4	158	0.38	11.69	0.10	0.91	1.184	23.0	<7	2437	4819	7.6	1.1	1722	47.2
sp5	359195	23.3	401663	2413	220072	14050	11.3	1.3	179	0.13	12.38	0.11	0.50	0.834	5.8	19.1	2482	1413	6.3	<1	859	27.3
sp5	353578	44.6	451303	7603	153523	12895	17.4	20.0	176	0.38	13.56	0.09	0.62	1.096	<2	25.3	3245	2833	5.9	1.7	4208	141.3
sp6	352728	63.9	510730	8683	88972	12375	25.5	51.6	231	0.53	14.08	0.09	0.56	0.994	82.5	11.5	3459	2287	7.0	1.6	4322	133.8
<b>среднее</b>	<b>349997</b>	<b>53</b>	<b>445830</b>	<b>4507</b>	<b>156639</b>	<b>12017</b>	<b>19.2</b>	<b>40.6</b>	<b>190.8</b>	<b>0.39</b>	<b>12.3</b>	<b>0.09</b>	<b>0.59</b>	<b>0.82</b>	<b>34.7</b>	<b>22.1</b>	<b>2961</b>	<b>3716</b>	<b>7.0</b>	<b>4.5</b>	<b>2787</b>	<b>70.7</b>
220723-5-2																						
sp1	335773	211.9	474807	3953	105989	6194	18.9	0.8	104	0.64	4.62	0.49	1.99	0.256	460	257	129	2540	249	2.7	1306	38.7
sp2	358236	91.1	472229	5040	136315	19666	29.1	0.5	154	0.74	4.36	0.55	1.80	0.463	97.8	53.9	120	5213	114	104.0	1672	47.5
sp3	348016	151.9	472785	4177	111001	27079	47.3	2.9	129	0.75	4.64	0.49	2.12	0.396	172	137	189	8064	1195	200.1	1505	65.5
sp5	345098	123.6	459946	4862	126274	18629	45.4	0.5	139	0.66	8.28	0.52	38.63	0.973	46.7	17.5	189	3998	94.5	2.1	1413	55.6
sp6	360220	142.8	500153	3431	116254	15293	14.9	<0.2	153	0.21	3.90	0.67	1.55	0.300	16.3	40.6	312	1414	<2	1.7	1614	20.2
sp7	354537	89.8	494752	4816	120488	4085	6.2	0.6	124	0.15	7.28	0.44	2.34	0.730	38.7	20.0	114	1325	4.2	6.0	905	26.6
sp8	356046	155.6	511998	4346	104896	4814	25.4	<0.28	115	0.17	4.67	0.39	2.50	0.642	52.5	13.5	100	705	3.8	1.8	977	9.9
sp9	359268	123.7	501145	4617	114537	12823	16.3	0.3	110	0.43	3.07	0.42	0.98	0.252	27.3	31.4	171	3459	<2	<2	1000	38.6
sp10	360655	51.1	466786	4800	159372	5956	3.9	0.8	125	0.20	2.21	0.49	1.92	0.493	43.2	41.3	162	1256	<2	8.0	946	17.5
sp11	361648	54.9	517880	3782	111250	2992	7.5	0.5	140	0.41	0.89	0.53	1.57	0.364	69.3	75.0	117	251	14.0	26.5	1155	14.2
sp12	361707	157.0	503980	3536	124037	5360	5.8	3.7	155	0.42	2.94	0.64	2.18	0.507	48.9	25.9	205	982	26.4	5.7	1824	17.1
<b>среднее</b>	<b>358876</b>	<b>91</b>	<b>427588</b>	<b>4446</b>	<b>197830</b>	<b>5821</b>	<b>9.88</b>	<b>1.72</b>	<b>187.2</b>	<b>0.33</b>	<b>3.18</b>	<b>0.81</b>	<b>2.97</b>	<b>0.45</b>	<b>50.9</b>	<b>47.9</b>	<b>371</b>	<b>1523</b>	<b>13.8</b>	<b>16.9</b>	<b>1734</b>	<b>17.8</b>
220723-17																						
sp1	356225	6.2	199240	11432	429739	1888	4	0	303	<0.084	4.98	1.04	0.13	0.032	464	334	382	263	228.0	410.7	1431	<3
sp2	356187	8.2	216206	11041	394811	20733	3	<0.4	294	0.95	6.99	1.08	1.66	0.234	332	359	343	4692	272.0	438.2	1332	<3
sp2	354682	13.8	236312	9010	323218	74570	8	1	301	2.97	7.06	1.05	3.30	0.520	548	307	270	13230	260.1	391.9	1200	15.7
sp3	355202	11.4	217379	10071	381307	33132	4	1	322	0.13	11.36	0.93	3.01	0.508	447	317	349	4317	245.7	401.2	1243	6.0
sp4	356623	5.7	211032	10331	418855	2265	1	<1.06	343	<0.25	5.95	1.13	<0.057	<0.093	199	331	427	<149	292.2	466.4	1497	<10
<b>среднее</b>	<b>355784</b>	<b>9.1</b>	<b>216034</b>	<b>10733</b>	<b>389586</b>	<b>26517</b>	<b>3.9</b>	<b>0.6</b>	<b>313</b>	<b>1.3</b>	<b>7.3</b>	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>	<b>0.3</b>	<b>398</b>	<b>330</b>	<b>354</b>	<b>5626</b>	<b>260</b>	<b>422</b>	<b>1641</b>	<b>11</b>

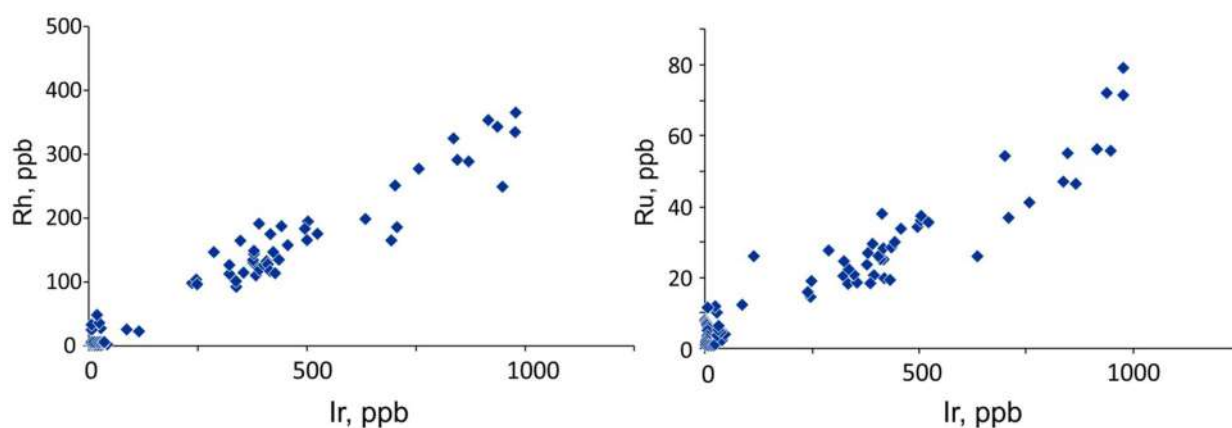
Было установлено, что концентрации оксид-совместимых ЭПГ (Os, Ir, Ru, Rh) в хромистой шпинели перидотитовых ксенолитов Курило-Камчатского сегмента зоны субдукции зависят, главным образом, от редокс-потенциала породы, и более конкретно – от соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в хромшпинели. Восстановленные перидотиты имеют зеленый цвет, обычный для большинства ксенолитов литосферной мантии и альпинотипных перидотитов. Примером восстановленного ксенолита может служить лерцолит вулкана Чиринкотан (Рис. 6.10А). Окисленные надсубдукционные ксенолиты имеет серый цвет за счет присутствия тонкодисперсного магнезиального магнетита, распределённого в оливине. Пример – ксенолит дунита с вулкана Шивелуч (Рис. 6.10Б). На изображении в отраженных электронах видно, что дунит Шивелуча состоит из магнезиального оливина (Mg# 92) и кристаллов идиоморфной хромшпинели.



**Рисунок 6.10.** Восстановленный ксенолит лерцолита (А), окисленный ксенолит дунита (Б, В), и разрешенные во времени спектры лазерной абляции (Г, Д). (Г) Спектры лазерной абляции хромшпинели из ксенолита (А) показывают низкие концентрации ЭПГ. (Д) Спектры для хромшпинели из ксенолита (Б) демонстрируют равномерно-высокие концентрации Ir, Rh, Ru и Os в оксидной матрице шпинели, микровключения ЭПГ отсутствуют. Сокращения: lz – лерцолит, du – дунит, орх – ортопироксенит, and – андезит.

Хромшпинель в окисленных гарцбургитах и дунитах Шивелуча может включать до нескольких сотен ppb ЭПГ суммарно, главным образом Ir, Ru и Rh (Табл. 6.6). ЭПГ равномерно распределены в кристаллической решетке и не образуют компактных

включений, что следует из спектров лазерной абляции (Рис. 6.10Д). Ещё большие концентрации (по данным анализов в ИЗК СО РАН, данные оценочные!) были зафиксированы в некоторых кристаллах хромшпинели из гарцбургитов Ключевского вулкана, (Рис. 6.11). В то же время, восстановленная хромшпинель из офиолитовых перидотитов или лерцолитов (Рис. 6.10А, Г) демонстрирует концентрации  $\Sigma$ ЭПГ приблизительно на два порядка меньшие, чем в окисленных разновидностях.



**Рисунок 6.11.** Парные корреляции ЭПГ в хромшпинели из перидотитовых ксенолитов, вулканы Шивелуч, Ключевской и Чиринкотан (данные оценочные).

Количественная оценка зависимости составов хромшпинели от степени окисленности для трех гарцбургитовых ксенолитов с вулкана Шивелуч #210729-4к, #220723-5-2 и #220723-17 суммирована в Табл. 6.8. Все три ксенолита имеют сходные текстуры и составы главных минералов (оливин, ортопироксен), однако несколько различаются по составу аксессуарных минералов. Ксенолиты представляют собой метасоматизированные гарцбургиты с крупными кристаллами оливина и волокнистым или радиально-лучистым ортопироксеном, предположительно образовавшимся как результат метасоматического замещения оливина по влиянию надсубдукционных расплавов, богатых  $\text{SiO}_2$ . Подробное описание для данных образцов см. в Главе 3 настоящей диссертации. По классификации принятой в Главе 3 (Табл. 3.4), исследуемые породы относятся к гарцбургитам тип II.

Главное различие описываемых образцов состоит в степени окисленности породы. Количественно это выражено в разном отношении  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в шпинели (Табл. 6.8) и присутствии  $\text{S}^{6+}$  в виде ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) в более окисленных образцах. Хромистая шпинель, содержащая большее количество  $\text{Fe}^{3+}$ , также содержат больше Ti и меньше Al и Cr. Для оксид-совместимых ЭПГ (Ru, Rh, Os, Ir) различия в концентрациях в более восстановленной и более окисленной хромшпинели составляют от четырехкратного для Ru до двух порядков для Ir. Pt и Pd содержатся в шпинели на уровне предела обнаружения  $\sim 3$  ppb или ниже, Au всегда ниже предела обнаружения.

В окисленных шпинелях отношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 1,5$  в то время как для восстановленных шпинелей из кратонных лерцолитов или офиолитовых перидотитов это отношение обычно превышает 3-4 и может достигать 8–10 (Kamenetsky et al., 2001). Высокие концентрации ЭПГ в хромшпинели могут быть связаны с кристаллографическим строением так называемой обращенной хромшпинели с высокой концентрацией  $Fe^{3+}$  и близостью ионных радиусов  $Ir^{2+}$  (и других ЭПГ) и  $Fe^{2+}$  (Brenan et al., 2016), однако первоисточник ЭПГ до перераспределения в шпинель неясен.

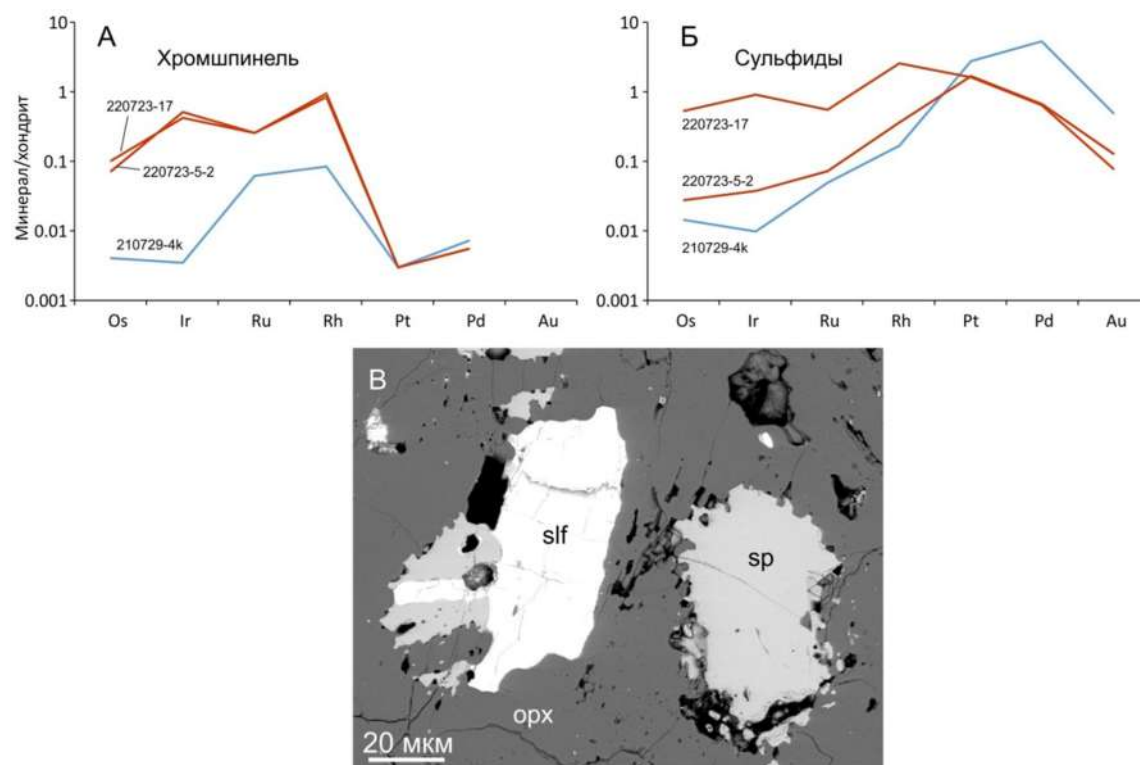
**Таблица 6.8.** Характеристики хромшпинели и средние концентрации ЭПГ+Au в хромшпинели и сульфидах в зависимости от редокс-потенциала гарцбургита.

Образец	210729-4k	220723-5- 2	220723-17
Редокс	восстановл.	окисл.	окисл.
TiO <sub>2</sub> , %	0.07	0.35	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	10.21	6.38	6.11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	49.97	44.11	43.38
FeOtot, %	30.75	40.02	40.86
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	2.25	1.17	1.14
ΔQFM*	1.66	2.84	2.91
<b>шпинель, ppb</b>			
Ru	44.7	185	183
Rh	<11	126	112
Pd	4	<3	3
Os	<2	51	36
Ir	1.6	193	232
Pt	<3	3	3
Au	<6	<6	<6
<b>сульфид, ppb</b>			
Ru	34.7	50.9	398
Rh	22.1	47.9	330
Pd	2961	371	354
Os	7.0	13.8	260
Ir	4.5	16.9	422
Pt	2787	1734	1641
Au	70.7	17.8	11

\*Фугитивность кислорода была рассчитана по Ballhaus et al. (1991) и представлена как  $\Delta \log fO_2$  с минеральным буфером QFM.

В гарцбургитах вулкана Шивелуч также встречаются интерстициальные никелевые и, реже, медистые сульфиды, содержащие до 3 ppm Pt и Pd, и ~0.15–0.40 ppm Ir-ЭПГ (Табл. 6.8; Рис. 6.12). Концентрации Ir-ЭПГ в шпинели, расположенной рядом с сульфидом, могут быть на уровне или даже превышать таковые в сульфидах в десятки раз. Подобная ситуация

противоречит современным представлениям о коэффициентах распределения ЭПГ между сульфидными, оксидными и силикатными фазами: равновесные концентрации ЭПГ в сульфиде должны быть на 3–4 порядка выше, чем в шпинели. Возможное объяснение может быть в неравновесном характере поздней (наложенной) сульфидной минерализации. Из Табл. 6.8 и Рис. 6.12 также следует, что сульфиды в более восстановленном образце перидотита содержат существенно более высокие концентрации Pt, Pd и Au.



**Рисунок 6.12.** Сравнение концентраций ЭПГ+Au в соприкасающихся сульфиде и хромшпинели. Гарцбургиты вулкана Шивелуч. (А) Хондрит-нормализованные концентрации Os, Ir, Ru and Rh на 1–2 порядка выше в окисленной шпинели по сравнению с восстановленной. (Б) Хондрит-нормализованные концентрации Os, Ir, Ru and Rh в сульфиде могут быть на уровне или даже ниже, чем в хромшпинели. Сульфиды в более восстановленном ксенолите также обогащены по Pt, Pd и Au. (В) Микрофотография соприкасающихся зерен сульфида и хромшпинели в отраженных электронах, образец #220723-5-2. Данные для графиков по Табл. 6.8.

### 6.3.6. Баланс ЭПГ в окисленных перидотитах Камчатки

Высокие концентрации ЭПГ в хромистой шпинели из перидотитовых ксенолитов Камчатки позволяют предположить, что это минерал может вносить значительный, если не основной вклад в общую нагрузку пород по Ir-ЭПГ. Основной минерал гарцбургитовых ксенолитов Шивелуча – оливин – содержит хром в среднем на уровне 47 ppm (Табл. 3.6. в настоящей Диссертации, см. также данные по составам минералов, Zelenski et al., 2024).

Среднее содержание хрома в ортопироксене около 600 ppm (там же). Для приблизительно одинакового количества оливина и ортопироксена в гарцбургите содержание хрома в главных минералах составит ~330 ppm. Из этого следует, что при валовом содержании хрома в породе ~3000 ppm (Табл. 6.5), чуть менее 90% хрома приходится на хромшпинель.

Если знать концентрации ЭПГ и золота для породы в целом и предположить, что основное количество этих элементов содержится в минералах-концентраторах хромшпинели и сульфидах, то нетрудно оценить баланс по элементам. К сожалению, на данном этапе исследований у нас пока нет единого образца, для которого имелись бы данные и валового состава породы, и локальные анализы минералов. Наиболее близким к образцам 220723-5-2 и 220723-17, для которых выполнены локальные анализы ЭПГ в минералах (Табл. 6.8) является образец дунита 210729-8А (валовой состав породы дан в Табл. 6.5).

Сравнение (Табл. 6.9) показывает, что для выбранных образцов, почти 90% рутения и родия заключены в хромшпинели. Расчетное количество иридия даже превышает измеренное, что может быть связано с использованием не единого образца для сравнения валового и расчетного составов. По осмию данные для породы отсутствуют. В то же время, Pt, Pd и Au присутствуют в хромшпинели в крайне незначительном количестве. На основании сравнения, приведенного в Табл. 6.9, можно сделать заключение, что окисленная хромшпинель может служить основным минералом-концентратором Ir-ЭПГ в мантийных перидотитах.

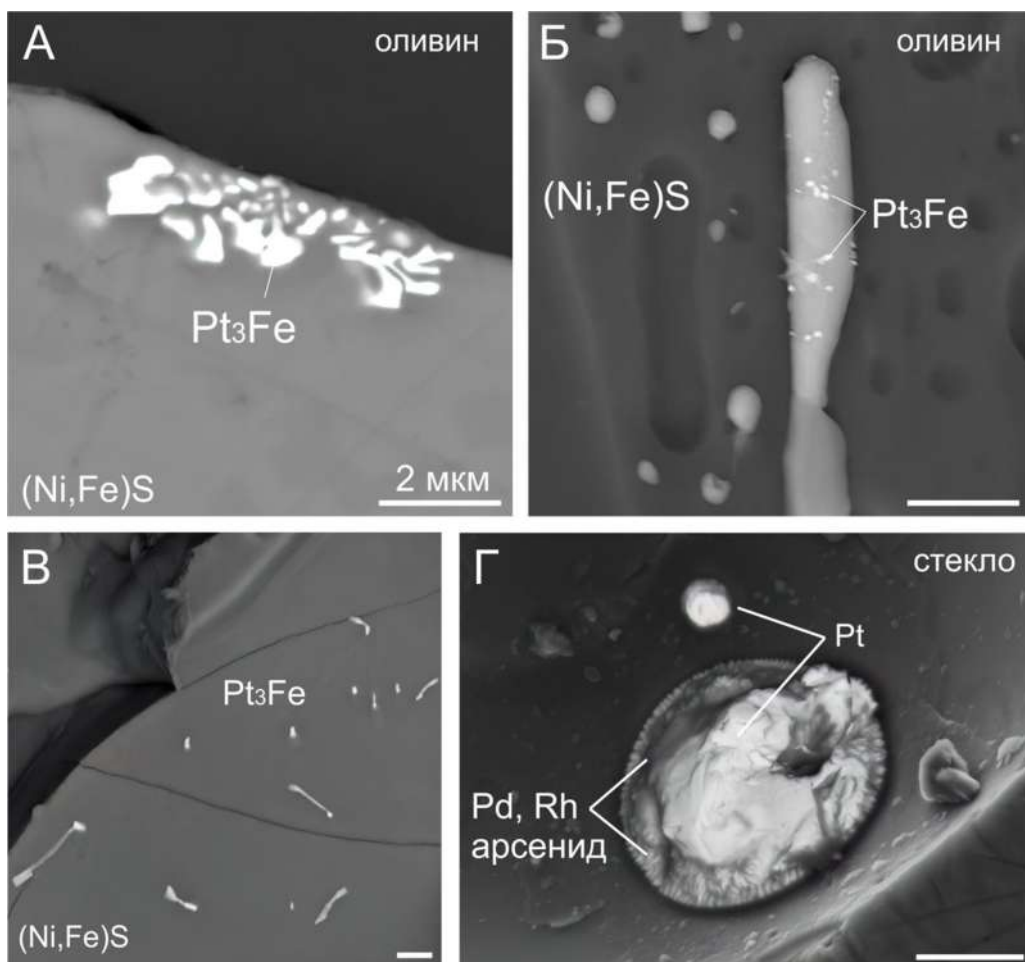
**Таблица 6.9.** Сравнение расчетной концентрации ЭПГ с валовым составом породы, концентрации в ppm.

Элемент	Расчет для породы, сульфид + шпинель (образцы 220723-5-2 и 220723-17)	Измеренная валовая концентрация в породе (образец 210729-8А)	% элемента в хромшпинели
Ru	2.03	2.19	85.9
Rh	1.34	1.376	88.1
Pd	0.81	1.64	<0.5
Os	0.73	нет данных	
Ir	2.25	1.648	132.7
Pt	3.62	0.66	0.5
Au	0.07	0.5	0.0

### 6.3.7. Собственные фазы ЭПГ в мантийных перидотитах

Основными минералами-концентраторами ЭПГ в мантийных перидотитах считаются Fe-Ni-Cu сульфиды (Lorand and Luguet, 2016, и др.), что справедливо для восстановленной литосферной мантии с присутствием сульфидов на уровне ~200 ppm S (напр., Sun et al., 2020). Как было показано выше, в окисленной надсубдукционной мантии существенный или даже

основной вклад в баланс Ir-ЭПГ может вносить хромистая шпинель. Концентрации ЭПГ в силикатных минералах незначительны (Lorand and Luguet, 2016), хотя ЭПГ в количестве не превышающем сотые доли ppb может присутствовать в оливине и других силикатах (Barnes et al., 1985). Систематика собственных фаз ЭПГ для бессульфидных мантийных пород довольно разнообразна (см. обзор Lorand and Luguet, 2016), и включает интерметаллиды, сульфиды, теллуриды, арсениды и другие соединения, в которых ЭПГ присутствуют в качестве главного компонента. Редкость подобных находок и повышенный интерес исследователей к благородным металлам приводит к тому, что почти каждая новая находка собственных фаз ЭПГ в мантийных перидотитах сопровождается научной публикацией. Вместе с тем, редкая встречаемость собственных фаз ЭПГ в мантийных перидотитах и мелкие (обычно микронные и субмикронные) размеры фаз свидетельствуют о том, что в общем балансе ЭПГ в породах мантии собственные фазы вносят крайне незначительный вклад.



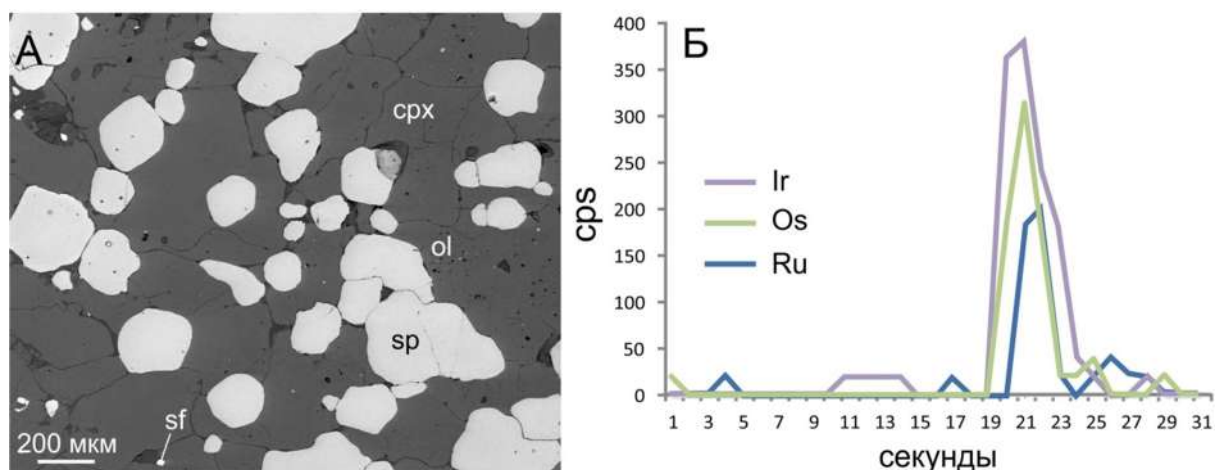
**Рисунок 6.13.** Собственные фазы ЭПГ в мантийных перидотитах Камчатки. (А) Включение изоферроплатины ( $Pt_3Fe$ ) в сульфиде никеля  $(Ni,Fe)S$ . Полированный образец. (Б) и (В) Кристаллы изоферроплатины на поверхности капель  $(Ni,Fe)S$ . Капли сформировались по трещине в оливине (Б) и в небольшой полости (В) в гарцбургитовом ксенолите, вулкан Шивелуч. (Г) Комплексное включение арсенида палладия-родия и металлической платины на стенке пузыря в стекле, ксенолит верлита, вулкан Толбачик.

Включения изоферроплатины в Fe-Ni-сульфиде (Рис. 6.13А) и кристаллы этого минерала на поверхности Ni-Fe сульфида (Рис. 6.13Б, В) могут быть примером собственных фаз ЭПГ в мантийных перидотитах (ксенолит гарцбургита, вулкан Шивелуч). Морфология включений внутри и кристаллов на поверхности затвердевшего сульфида указывает на кристаллизацию платинового минерала при затвердевании сульфидного расплава после выноса ксенолита. Это свидетельствует о высоком локальном содержании платины в сульфидной жидкости. Еще один пример достоверной находки минералов ЭПГ в мантийных ксенолитах показан на Рис. 6.13Г: микровключения арсенида Pd-Rh и самородной платины. При поиске подобных микровключений всегда высока вероятность контаминации образца техногенными объектами. Поэтому о природном происхождении подобных объектов мы судили либо по присутствию на полированной поверхности (Рис. 6.13А), либо по специфической морфологии и химическому составу (Рис. 6.13Б–Г), которые нехарактерны для техногенных загрязнений.

### **6.3.8. Собственные фазы ЭПГ в силикатных расплавах**

О составе примитивных расплавов принято судить по включениям в минералах, которые защищают включаемые объекты от дальнейшего равновесного взаимодействия с эволюционирующей магмой. Достоверные наблюдения включений собственных фаз ЭПГ в вулканических породах, минералах и стеклах крайне редки и в основном представлены тугоплавкими фазами, такими как интерметаллические сплавы Os-Ir-Ru, лаурит и металлическая платина, в ранних ликвидусных минералах типа хромистой шпинели (Park et al., 2012; Kamenetsky et al., 2015; Чайка et al., 2025).

Одно из подобных включений интерметаллидов было выявлено при помощи лазерной абляции кристаллов хромшпинели (Рис. 6.14А) из оливин-клинопироксен-хромитовых кумулятов бухты Писимо, о. Итуруп, Южные Курилы. Кумуляты представляют собой породы ультраосновного состава, сложенные железистым оливином Mg<sup>#</sup>72–77, клинопироксеном, и хромистой шпинелью. Порода слабо серпентинизирована, также присутствует небольшое количество Fe-Cu сульфидов. На кумулятивный характер породы указывает текстура с интерстициальными стеклами, высокая железистость оливина, и наличие большого количества включений базальтового расплава. Породы встречаются в виде ксенолитов на береговом обнажении базальтового потока. Включение осмистого иридия и родия проявлено в виде локального всплеска сигнала (Рис. 6.14Б) на разрешенном во времени спектре лазерной абляции. Подобные включения достоверно указывают на присутствие собственных фаз ЭПГ, которые были захвачены в процессе роста кристаллов хромшпинели из примитивного базальтового расплава.



**Рисунок 6.14.** Включение минерала платиновой группы Ir-Os-Rh в хромистой шпинели. (А) Магматический клинопироксен-хромитовый кумулянт, Электронная микрофотография. Образец: (Б) Разрешенный во времени спектр лазерной абляции кристалла хромшпинели. Присутствие включения Ir-Os-Ru в хромшпинели выражено в виде локального всплеска сигнала. CPS (*Counts Per Second*) – интенсивность сигнала, не нормированная.

Ранее в главе 5 настоящей Диссертации (раздел 5.4.4. «Прямое доказательство присутствия частиц ЭПГ в силикатном расплаве», Рис. 5.10) была рассмотрена одна из редких находок микровключений ЭПГ непосредственно в базальтовом стекле. Включение размером не более  $\sim 2$  мкм представляет собой две частицы металлического сплава (ЭПГ, Cu, Fe) в базальтовом стекле на границе с оливином и содержат все шесть платиновых металлов одновременно (Ir>Rh>Pt>Pd>Os>Ru, 75 % ЭПГ в сумме по массе), а также Cu и Fe. Подобное включение могло образоваться, например, при растворении сульфидной капли, ранее насыщенной платиновыми металлами, в силикатном расплаве при его подъеме и окислении, с локализацией ЭПГ в виде микровключения.

Весьма интересный и важный случай представлен образцом магматического кумулянта, отобранного на вулкане Заречный (Камчатка). Образец #072910-3b представляет собой ксенолит светло-зеленого цвета, размером около 15x20x30 мм. Текстура и минеральный состав соответствуют магматическому кумулянту. Порода сложена двумя клинопироксенами (диопсид + авгит), оливином с переменным составом Mg# 71.5–92, плагиоклазом и кислым интерстициальным стеклом. Из рудных минералов присутствуют титаномагнетит и Fe-Al-Mg шпинель. Анализы составов кумулянта и вмещающего магнезиального андезита приведены в Таблицах 6.5 и 6.10.

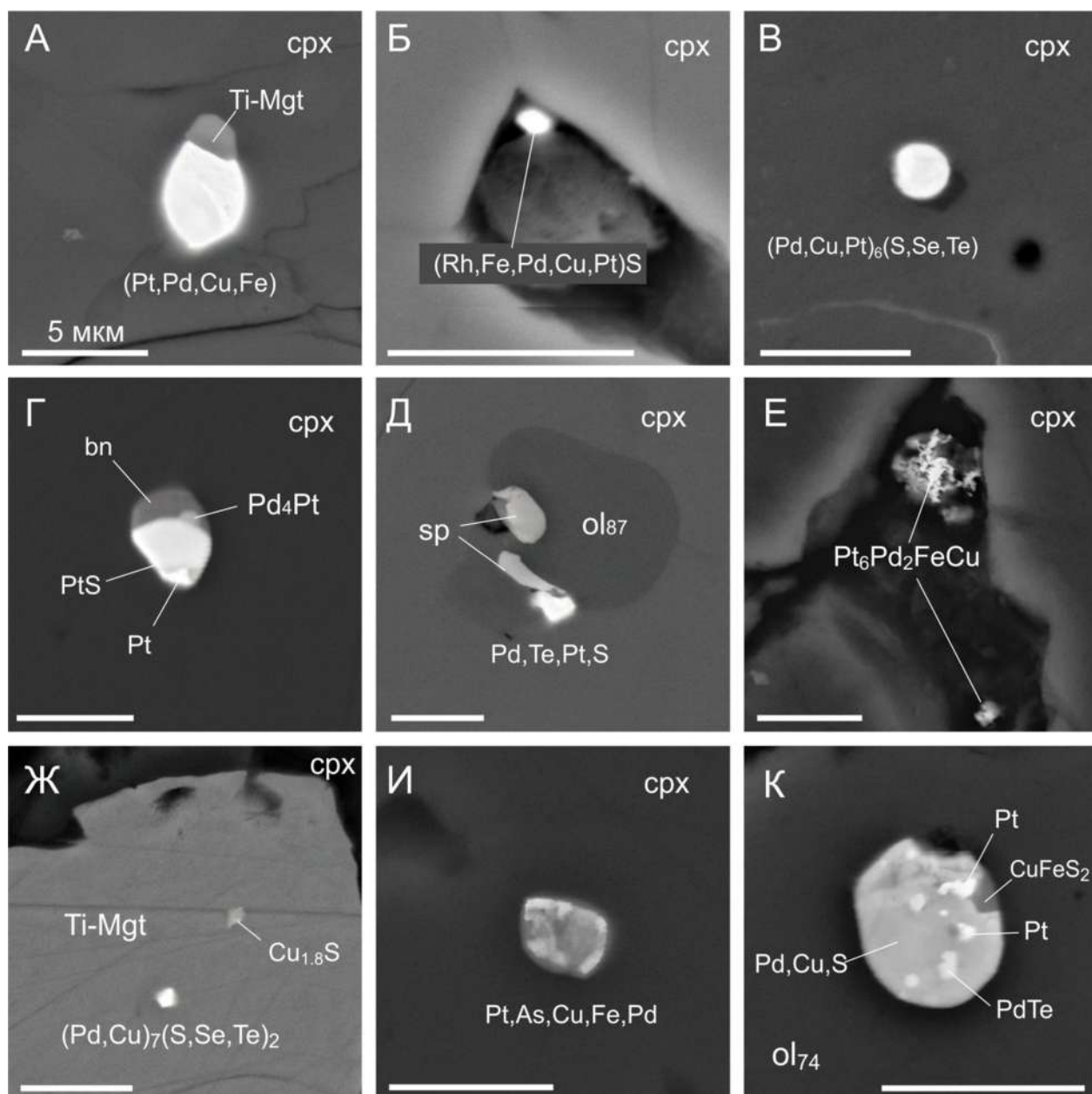
Исследование образца под электронным микроскопом выявило присутствие многочисленных включений ЭПГ в силикатных минералах и титаномагнетите (Рис. 6.15). Также встречаются в небольшом количестве сульфиды меди (дигенит  $Cu_{1.8}S$ ) в виде

включений в минералах. Гранулы сульфида свинца (PbS) в пустотах породы, по-видимому, отражают позднее взаимодействие кумулюсной ассоциации с флюидами.

Важнейшей особенностью рассматриваемых минералов ЭПГ в образце #072910-3b является то, что почти все минералы являются включениями в силикатных или оксидных фазах и расположены на полированной поверхности образца. Такое расположение практически исключает загрязнение образца техногенными фазами. Фазы с платиноидами имеют разнообразные составы, и в основном представлены сплавами Pt-Pd-Cu-Fe с переменным количеством As, S, Se и Te. Размеры включений ЭПГ от субмикронных до 4-5 мкм. Природное происхождение исследуемых фаз также подтверждается валовым составом образца. Грубая оценка объемной концентрации включений ЭПГ, с учетом состава и плотности, приблизительно соответствует измеренной концентрации ЭПГ для породы в целом (~365 ppb Pt+Pd+Rh).

**Таблица 6.10.** Составы магматического кумулята, влк. Заречный, и вмещающей породы.

Оксид/элемент	Кумулят	Вмещающая порода
<b>Мас. %</b>		
SiO <sub>2</sub>	47.09	55.745
TiO <sub>2</sub>	0.40	0.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.31	15.69
MnO	0.27	0.11
FeO	11.03	6.57
MgO	17.10	6.5
CaO	16.35	8.615
Na <sub>2</sub> O	0.97	3.495
K <sub>2</sub> O	0.14	1.75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.345
<b>ppm</b>		
Cr	256.3	640.2
Ni	108.3	161
Cu	33.3	78.8
<b>ppb</b>		
Os	–	0.05
Ir	0.276	0.116
Ru	0.13	0.04
Rh	<b>4.584</b>	0.151
Pt	<b>194.7</b>	2.42
Pd	<b>165.5</b>	1.86
Au	2.5	1.1



**Рисунок 6.15.** Включения минералов платиновой группы в ликвидусных силикатах и оксидах. Магматический кумулят, вулкан Заречный, Камчатка. (А) Сложное включение Pt-Pd-Cu-Fe сплава (без серы), совместное с титаномagnetитом, в клинопироксене. (Б) Кристалл сульфида сложного состава (Rh,Fe,Pd,Cu,Pt)S в интерстициальной полости в клинопироксене. (В) Круглое включение, в клинопироксене, сплава Pd-Cu-Pt с небольшим количеством серы, селена и теллура. (Г) Многофазное включение в клинопироксене, в состав входят сульфиды борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  и куперит PtS, интерметаллид  $\text{Pd}_4\text{Pt}$  и металлическая платина. (Д) Включение в оливине, возможно многофазное, состав PdTe-PtS, в ассоциации с Fe-Al шпинелью. (Е) Два микронных агрегата губчатого сплава Pt-Pd-Fe-Cu в интерстициальной полости. (Ж) Включение сложного состава, сульфид-селенид палладия-меди, в титаномagnetите. На небольшом расстоянии присутствует включение  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (дигенит). (И) Многофазное включение в клинопироксене, сложного состава, присутствуют Pt, As, Cu, Fe, Pd. (К) Многофазное включение с сульфидом, минералами платины и палладия, и матрицей состава Pd-Cu-S. Шкала везде 5 мкм.

Морфология, составы включений ЭПГ в минералах и составы вмещающих минералов кумулята #072910-3b являются доказательствами того, что захват фаз ЭПГ происходил в процессе роста ликвидусных силикатов и оксидов из силикатного расплава. Округлые формы некоторых включений и многокомпонентные составы, в том числе присутствие в составе серы, селена и теллура позволяет предположить, что некоторые из захваченных фаз могли иметь жидкое состояние на момент захвата. Таким образом, данный образец подтверждает отделение собственных фаз палладия и платины в малосульфидной магме на средних стадиях эволюции расплава (базальт – андезит). Появление собственных легкоплавких фаз платины и палладия в малосульфидных магматических расплавах может служить существенным фактором фракционирования ЭПГ в ходе эволюции магмы.

#### **6.4. Выводы**

1. Концентрации элементов платиновой группы в вулканитах Камчатки находятся в диапазоне 2–30 ppb  $\Sigma$ ЭПГ, в том числе базальты вулкана Толбачик имеют весьма стабильные концентрации Pt+Pd на уровне  $12.2 \pm 1.3$  ppb и  $\Sigma$ Os+Ir+Ru+Rh в пределах  $0.52 \pm 0.13$  ppb.

2. Концентрации золота в вулканитах Камчатки находятся на уровне 2-4 ppb Au, но некоторые базальты и ксенолиты вулкана Толбачик содержат 11–16 ppb Au, т.е. четырехкратное превышение над фоном. Такое превышение может быть связано с локальной аномалией по золоту в глубинных породах.

3. Окисленная хромшпинель с отношением  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  менее 1,5 может служить основным минералом-концентратором Ir-ЭПГ. Концентрации  $\Sigma$ Os+Ir+Ru+Rh в такой хромшпинели могут превышать 1000 ppb, при этом ЭПГ равномерно распределены в кристаллической решетке минерала.

4. Отделение собственных легкоплавких фаз платины и палладия в малосульфидных магматических расплавах может служить существенным фактором фракционирования ЭПГ на средних стадиях эволюции мантийных магм.

## Заключение

Субдукцию литосферных плит часто сравнивают с фабрикой (J. Eiler (Ed.), “Inside the Subduction Factory”, 2003; Y. Tatsumi, 2005, “The Subduction factory”), где сырьем служат морская вода, осадки, кора и мантия, а продуктами – надсубдукционные магмы и континентальная кора. Работа этой «фабрики» крайне сложна. Целью данной диссертации было изучение взаимосвязей между отдельными «технологическими процессами» и контролирующими их параметрами – редокс-потенциалом и концентрацией серы в расплавах и флюидах. Рассматривались процессы в системах «оливин – водный флюид ± сера» и «мантийный перидотит – халькофильные/сидерофильные элементы ± флюид ± сера» при различных P–T условиях.

Показано, что оливин, помимо своей распространенности, играет ключевую роль в регулировании редокс-потенциала и форм существования серы, а также выступает источником сидерофильных элементов (Fe, Ni) для последующей сульфидной минерализации. Редокс-условия и содержание серы критически влияют на эволюцию мантийных магм и поведение Cu, Ni, ЭПГ и Au.

Концентрация серы в надсубдукционных магмах может достигать ~12000 ppm и инициировать сульфидную ликвацию даже в весьма окислительных условиях ( $fO_2 \approx QFM+1.5$ ). Поведение ЭПГ и золота в таких условиях сложно: они перераспределяются в сульфидные расплавы, но также образуют собственные фазы в сульфидной и силикатной среде. Хромит – важный концентратор Ir-ЭПГ (Ru, Rh, Os, Ir) и влияет на их фракционирование в мантийных расплавах. Понимание поведения халькофильных и высокосидерофильных элементов в мантийных системах важно для разработки поисковых критериев рудных месторождений магматического и гидротермального типов.

## Список использованной литературы

1. Батанова, В.Г. and Савельева, Г.Н., 2009. Миграция расплавов в мантии под зонами спрединга и образование дунитов замещения: обзор проблемы. Геология и геофизика, 50, 992-1012.
2. Бусев АИ, Симонова ЛН. Аналитическая химия серы. М., Наука, 1975, 272 с.
3. Вергасова, Л.П., Набоко, С.И., Серафимова, Е.К., Старова, Г.Л. и Филатов, С.К., 1982. Эксгальсионное самородное золото. Доклады АН СССР, 264, 1, 201-204.
4. Геншафт, Ю.С., 1993. Текстурированность глубинных ксенолитов как отражение динамических процессов в литосфере Земли. Физика Земли, 10, pp.44-59.
5. Гирина, О.А., Демянчук, Ю.В. and Маневич, А.Г., 2011. Активность вулкана Шивелуч по видео и спутниковым данным. Вулканизм и геодинамика. Материалы V Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии, г. Екатеринбург, 21-25 ноября 2011 г., 410-413.
6. Давыдова, М.Ю., Мартынов, Ю.А. and Рашидов, В.А., 2018. Надсубдукционная мантия Северных Курил: минералого-геохимические данные по ксенолитам вулкана Чирикотан. Материалы конференции «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит», Владивосток, 161-164.
7. Иванов, А.В., Перепелов, А.Б., Палесский, С.В. и Николаева, И.В., 2008. Первые данные по распределению элементов платиновой группы (Ir, Os, Ru, Pt, Pd) и Re в островодужных базальтах Камчатки. Доклады Академии наук, 420, 1, 92-96.
8. Кадик, А.А., 2006. Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества. Геохимия, 1, 63-79.
9. Колосков А.В., Волынец О.Н., Пономарев Г.П., Федоров П.И. Ксенолиты ультрамафитов в различных геохимических типах вулканитов островодужной системы, 1997, Петрология. 5,5. 485–502.
10. Колосков, А.В., Хотин, М.Ю., 1978. Включения ультраосновного состава в лавах современных вулканов Камчатки. Включения в вулканических породах Курило-Камчатской островной дуги. М: Наука, pp.36-66.
11. Перчук, А.Л., Сердюк, А.А. и Зиновьева, Н.Г., 2019. Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: эффекты метасоматоза и частичного плавления. Петрология, 27, 5, 503-524.
12. Пийп, Б.И., 1946. Состояние активных вулканов Камчатки с июня 1941 г. по апрель 1943 г. Бюллетень вулканологических станций, 13, 3-5.

13. Портнягин, М.В., Плечов, П.Ю., Осипенко, А.Б. и Миронов, Н.Л., 2005. Петрология "авачитов"-высокомагнезиальных базальтов Авачинского вулкана (Камчатка). I. Общая характеристика, состав пород и минералов. *Петрология*, 13, 115-138.
14. Савельев, Д.П., Горбач, Н.В., Портнягин, М.В. и Щербаков, В.Д., 2023. Происхождение оливиновых базальтов горы Медвежья (Авачинская группа вулканов, Камчатка): Свидетельство ассимиляции сульфидсодержащих кумулатов. *Петрология*, 31, 221-237.
15. Сокол, А.Г., Соболев, Н.В., Пальянов, Ю.Н., Бульбак, Т.А., Томиленко, А.А. и Куприянов, И.Н., 2018. Особенности формирования водородсодержащих дефектов в оливине в присутствии водно-углеводородного флюида при 6, 3 Гпа и 1200° С. *Доклады Академии наук*, 483, 2, 198-201.
16. Сокол, А.Г., Томиленко, А.А., Бульбак, Т.А., Сокол, И.А., Заикин, П.А. и Соболев, Н.В., 2020. Состав флюида восстановленной мантии по экспериментальным данным и результатам изучения флюидных включений в алмазах. *Геология и геофизика*, 61, 810-825.
17. Таран, Ю.А., Савельев, Д.П., Пальянова, Г.А. и Покровский, Б.Г., 2023. Щелочные воды ультраосновного массива г. Солдатской (Камчатка): химический и изотопный состав, минералогия и <sup>14</sup>C-возраст травертинов. *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*, 510, 30-37.
18. Шарапов, В.Н., Томиленко, А.А., Кузнецов, Г.В., Перепечко, Ю.В., Сорокин, К.Э., Михеева, А.В. and Семенов, Ю.И., 2020. Механизмы частичного плавления метасоматизированных мантийных ультрабазитов под Авачинским вулканом (Камчатка) и рост минералов из газовой фазы в трещинах. *Петрология*, 28, 650-672.
19. Ackermann, D., Hekinian, R., Stoffers, P., 1998. Magmatic sulfides and oxides in volcanic rocks from the Pitcairn hotspot (South Pacific). *Mineralogy and Petrology* 61, 149-162.
20. Ahrens, L.H., 1954. The lognormal distribution of the elements (a fundamental law of geochemistry and its subsidiary). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 5, 49-73.
21. Almeev, R.R., Holtz, F., Koeperke, J., Parat, F., Botcharnikov, R.E., 2007. The effect of H<sub>2</sub>O on olivine crystallization in MORB: experimental calibration at 200 MPa. *American Mineralogist* 92, 670-674.
22. Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks III, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Pugnaire, M.T.G., Marchesi, C., 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almiraz, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 327, 50-60.
23. Andersen, T., Neumann, E.R., 2001. Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos* 55, 299-318.

24. Andrews, D.R.A., Brenan, J.M., 2002. The solubility of ruthenium in sulfide liquid: implications for platinum group mineral stability and sulfide melt-silicate melt partitioning. *Chemical Geology* 192, 163-181.
25. Anenburg, M., Mavrogenes, J.A., 2016. Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 192, 258-278.
26. Arai, S., Shimizu, Y., Gervilla, F., 2003. Quartz diorite veins in a peridotite xenolith from Tallante, Spain: implications for reaction and survival of slab-derived SiO<sub>2</sub>-oversaturated melt in the upper mantle. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 79(6), 145-150.
27. Arai, S., Abe, N., Ishimaru, S., 2007. Mantle peridotites from the western Pacific. *Gondwana Research* 11, 180-199.
28. Arguin, J.P., Pagé, P., Barnes, S.J., Yu, S.Y., Song, X.Y., 2016. The effect of chromite crystallization on the distribution of osmium, iridium, ruthenium and rhodium in picritic magmas: an example from the Emeishan Large Igneous province, Southwestern China. *Journal of Petrology* 57, 1019-1048.
29. Ariskin, A.A., Danyushevsky, L.V., Bychkov, K.A., McNeill, A.W., Barmina, G.S., Nikolaev, G.S., 2013. Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: the effect of nickel. *Economic Geology* 108, 1983-2003.
30. Augé, T., Genna, A., Legendre, O., Ivanov, K.S., Volchenko, Y.A., 2005. 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* 100, 707-732.
31. Aulbach, S., Mungall, J.E., Pearson, D.G., 2016. Distribution and processing of highly siderophile elements in cratonic mantle lithosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81, 239-304.
32. Bailey, S.A., Smith, J.W., 1972. Improved method for the preparation of sulfur dioxide from barium sulfate for isotope ratio studies. *Analytical Chemistry* 44, 1542-1543.
33. Ballhaus, C., Berry, R.F., Green, D.H., 1991. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107, 27-40.
34. Ballhaus, C., 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 331-348.
35. Ballhaus, C., Sylvester, P., 2000. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex. *Journal of Petrology* 41, 545-561.

36. Barnes, S.J., Picard, C.P., 1993. The behaviour of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation, and sulphide segregation: an example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(1), 79-87.
37. Barnes, S.J., Naldrett, A.J., Gorton, M.P., 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chemical Geology* 53(3-4), 303-323.
38. Barnes, S.J., Francis, D., 1995. The distribution of platinum-group elements, nickel, copper, and gold in the Muskox layered intrusion, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology* 90(1), 135-154.
39. Barnes, S.J., 1999. The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids. In: Keays, R.R., Lesher, C.M., Lightfoot, P.C., Farrow, C.E.G. (Eds.), *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and their Application to Mineral Exploration*. Geological Association of Canada, Short Course Notes 13, 69-106.
40. Barnes, S.J., Roeder, P.L., 2001. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal of Petrology* 42, 2279-2302.
41. Barnes, S.J., Godel, B., Gurer, D., Brenan, J.M., Robertson, J., Paterson, D., 2013. Sulfide-olivine Fe-Ni exchange and the origin of anomalously Ni rich magmatic sulfides. *Economic Geology* 108, 1971-1982.
42. Barnes, S.J., Cruden, A.R., Arndt, N., Saumur, B.M., 2016. The mineral system approach applied to magmatic Ni-Cu-PGE sulphide deposits. *Ore Geology Reviews* 76, 296-316.
43. Barnes, S.J., Ripley, E.M., 2016. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81, 725-774.
44. Barnes, S.J., Holwell, D.A., Le Vaillant, M., 2017. Magmatic sulfide ore deposits. *Elements* 13, 89-95.
45. Bataleva, Y.V., Palyanov, Y.N., Borzdov, Y.M., Sobolev, N.V., 2016. Sulfidation of silicate mantle by reduced S-bearing metasomatic fluids and melts. *Geology* 44(4), 271-274.
46. Bataleva, Y., Palyanov, Y., Borzdov, Y., 2018. Sulfide Formation as a Result of Sulfate Subduction into Silicate Mantle (Experimental Modeling under High P,T-Parameters). *Minerals* 8(9), 373.
47. Batanova, V.G., Thompson, J.M., Danyushevsky, L.V., Portnyagin, M.V., Garbe-Schönberg, D., Hauri, E., Kimura, J.I., Chang, Q., Senda, R., Goemann, K., Chauvel, C., 2019. New olivine reference material for in situ microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research* 43, 453-473.
48. Belonoshko, A.B., Shi, P., Saxena, S.K., 1992. Superfluid: a Fortran-77 program for calculation of Gibbs free energy and volume of C-H-O-N-S-Ar mixtures. *Computers & Geosciences* 18, 1267-1269.

49. Belousov, A., Belousova, M., Edwards, B., Volynets, A., Melnikov, D., 2015. Overview of the precursors and dynamics of the 2012-13 basaltic fissure eruption of Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 307, 22-37.
50. Bénard, A., Ionov, D.A., 2013. Melt- and fluid-rock interaction in supra-subduction lithospheric mantle: evidence from andesite-hosted veined peridotite xenoliths. *Journal of Petrology* 54(11), 2339-2378.
51. Bénard, A., Woodland, A.B., Arculus, R.J., Nebel, O., McAlpine, S.R.B., 2018. Variation in sub-arc mantle oxygen fugacity during partial melting recorded in refractory peridotite xenoliths from the West Bismarck Arc. *Chemical Geology* 486, 16-30.
52. Berndt, J., Liebske, C., Holtz, F., Freise, M., Nowak, M., Ziegenbein, D., Hurkuck, W., Koepke, J., 2002. A combined rapid-quench and H<sub>2</sub>-membrane setup for internally heated pressure vessels: description and application for water solubility in basaltic melts. *American Mineralogist* 87, 1717-1726.
53. Bezos, A., Lorand, J.P., Humler, E., Gros, M., 2005. Platinum-group element systematics in Mid-Oceanic Ridge basaltic glasses from the Pacific, Atlantic, and Indian Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2613-2627.
54. Blanks, D.E., Holwell, D.A., Ezad, I.S., Giuliani, A., Fiorentini, M.L., Foley, S.F., 2025. The mineralogical distribution of Ni in mantle rocks controls the fertility of magmatic Ni-sulfide systems. *Mineralium Deposita* (online first).
55. Bonatti, E., Michael, P.J., 1989. Mantle peridotites from continental rifts to ocean basins to subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 91(3-4), 297-311.
56. Borisov, A., Palme, H., 2000. Solubilities of noble metals in Fe-containing silicate melts as derived from experiments in Fe-free systems. *American Mineralogist* 85, 1665-1673.
57. Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Mungall, J.E., Beermann, O., Linnen, R.L., Garbe-Schönberg, D., 2013. Behavior of gold in a magma at sulfide-sulfate transition: Revisited. *American Mineralogist* 98(8-9), 1459-1464.
58. Boudreau, A.E., McCallum, I.S., 1992. Concentration of platinum-group elements by magmatic fluids in layered intrusions. *Economic Geology* 87, 1830-1848.
59. Brandon, A.D., Draper, D.S., 1996. Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: an example from Simcoe, Washington, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1739-1749.
60. Brandon, A.D., Draper, D.S., 1998. Reply to the Comment by B.R. Frost and C. Ballhaus on "Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: an example from Simcoe, Washington, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 333-335.

61. Brenan, J.M., Finnigan, C.F., McDonough, W.F., Homolova, V., 2012. Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: the importance of ferric iron. *Chemical Geology* 302, 16-32.
62. Brenan, J.M., Bennett, N.R., Zajacz, Z., 2016. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81(1), 1-87.
63. Brey, G.P., Köhler, T., 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology* 31(6), 1353-1378.
64. Bryant, J.A., Yogodzinski, G.M., Churikova, T.G., 2007. Melt-mantle interactions beneath the Kamchatka arc: evidence from ultramafic xenoliths from Shiveluch volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8.
65. Cabri, L.J., 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology* 68, 443-454.
66. Campbell, I.H., Naldrett, A.J., 1979. The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Economic Geology* 74, 1503-1506.
67. Campbell, I.H., Barnes, S.J., 1984. A model for the geochemistry of the platinum-group elements in magmatic sulfide deposits. *Canadian Mineralogist* 22, 151-160.
68. Campbell, I.H., Naldrett, A.J., Barnes, S.J., 1983. A model for the origin of the platinum-rich sulphide horizons in the Bushveld and Stillwater complexes. *Journal of Petrology* 24, 133-165.
69. Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* 54, 149-155.
70. Canil, D., O'Neill, H.S.C., Pearson, D.G., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Carswell, D.A., 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. *Earth and Planetary Science Letters* 123(1-3), 205-220.
71. Capobianco, C.J., Drake, M.J., 1990. Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(3), 869-874.
72. Carroll, M.R., Holloway, J.R. (Eds.), 2018. *Volatiles in Magmas* (Vol. 30). De Gruyter.
73. Chaussidon, M., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 144-156.
74. Chayka, I.F., Kamenetsky, V.S., Kutyrev, A.V., Barnes, S.J., Stepanov, A.S., Konstantinov, S.E., Baykov, N.I., Kryazhev, S.G., Belousov, I.A., Zhukova, I.A., Scherbakov, V.D., 2025.

- Erratic behavior of platinum-group elements along an olivine–Cr-spinel cotectic in sulfide-undersaturated basaltic magma: roles of Cr-spinel and alloys. *Scientific Reports* 15(1), 14366.
75. Chesley, J.T., Rudnick, R.L., Lee, C.T., 1999. Re-Os systematics of mantle xenoliths from the East African Rift: Age, structure, and history of the Tanzanian craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(7-8), 1203-1217.
  76. Chou, I.M., 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *American Journal of Science* 286(8), 638-658.
  77. Chu, Z., Yan, Y., Chen, Z., Guo, J., Yang, Y., Li, C., Zhang, Y., 2015. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research* 39(2), 151-169.
  78. Churakov, S.V., Gottschalk, M., 2003. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: II. Fluid mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(13), 2415-2425.
  79. Churikova, T.G., Gordeychik, B.N., Edwards, B.R., Ponomareva, V.V., Zelenin, E.A., 2015. The Tolbachik volcanic massif: a review of the petrology, volcanology and eruption history prior to the 2012-13 eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 307, 3-21.
  80. Clague, D.A., 1987. Hawaiian xenolith populations, magma supply rates, and development of magma chambers. *Bulletin of Volcanology* 49(4), 577-587.
  81. Conrad, W.K., Kay, R.W., 1984. Ultramafic and mafic inclusions from Adak Island: crystallization history, and implications for the nature of primary magmas and crustal evolution in the Aleutian Arc. *Journal of Petrology* 25, 88-125.
  82. Cottrell, E., Birner, S.K., Brounce, M., Davis, F.A., Waters, L.E., Kelley, K.A., 2021. Oxygen fugacity across tectonic settings. In: Moretti, R., Neuville, D.R. (Eds.), *Magma Redox Geochemistry*. Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union, pp. 33-61.
  83. Czamanske, G.K., Moore, J.G., 1977. Composition and phase chemistry of sulfide globules in basalt from the mid-Atlantic ridge rift valley near 37° N lat. *Geological Society of America Bulletin* 88, 587-599.
  84. Dale, C.W., Macpherson, C.G., Pearson, D.G., Hammond, S.J., Arculus, R.J., 2012. Inter-element fractionation of highly siderophile elements in the Tonga Arc due to flux melting of a depleted source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 89, 202-225.
  85. Danyushevsky, L.V., Plechov, P., 2011. Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12.
  86. Danyushevsky, L., Robinson, P., Gilbert, S., Norman, M., Large, R., McGoldrick, P., Shelley, M., 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 11, 51-60.

87. Davies, J.H., Stevenson, D.J., 1992. Physical model of source region of subduction zone volcanics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 97(B2), 2037-2070.
88. De Hoog, J.C.M., Gall, L., Cornell, D.H., 2010. Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chemical Geology* 270, 196-215.
89. Debari, S., Kay, S.M., Kay, R.W., 1987. Ultramafic xenoliths from Adagdak volcano, Adak, Aleutian Islands, Alaska: deformed igneous cumulates from the Moho of an island arc. *The Journal of Geology* 95(3), 329-341.
90. Debret, B., Sverjensky, D.A., 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones. *Scientific Reports* 7, 10351.
91. DeMets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F., Stein, S., 1990. Current plate motions. *Geophysical Journal International* 101, 425-478.
92. Demouchy, S., Bolfan-Casanova, N., 2016. Distribution and transport of hydrogen in the lithospheric mantle: A review. *Lithos* 240, 402-425.
93. Dick, H.J.B., Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 54-76.
94. Ding, S., Plank, T., Wallace, P.J., Rasmussen, D.J., 2023. Sulfur\_X: A Model of Sulfur Degassing During Magma Ascent. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 24(4), e2022GC010552.
95. Dohmen, R., Chakraborty, S., 2007. Fe-Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. *Physics and Chemistry of Minerals* 34(6), 409-430.
96. Dorendorf, F., Wiechert, U., Wörner, G., 2000. Hydrated sub-arc mantle: a source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/Russia. *Earth and Planetary Science Letters* 175, 69-86.
97. Doyle, C.D., Naldrett, A.J., 1987. The oxygen content of "sulfide" magma and its effect on the partitioning of nickel between coexisting olivine and molten ores. *Economic Geology* 82, 208-211.
98. Drake, M.J., Weill, D.F., 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(5), 689-712.
99. Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(7), 1209-1216.

100. Ebisuzaki, Y., Kass, W.J., O'Keeffe, M., 1968. Solubility and Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Platinum. *Journal of Chemical Physics* 49(8), 3329-3332.
101. Eiler, J. (Ed.), 2003. *Inside the Subduction Factory*. Geophysical Monograph Series 138. American Geophysical Union.
102. Elias, M., 2002. Nickel laterite deposits-geological overview, resources and exploitation. In: *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration*. CODES Special Publication 4, 205-220.
103. Evans, B.W., 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life (?). *Geology* 38(10), 879-882.
104. Evans, K., Elburg, M.A., Kamenetsky, V.S., 2012. The oxidation state of sub-arc mantle. *Geology* 40, 783-786.
105. Farsang, S., Zajacz, Z., 2025. Sulfur species and gold transport in arc magmatic fluids. *Nature Geoscience* 18(1), 98-104.
106. Finnigan, C.S., Brenan, J.M., Mungall, J.E., McDonough, W.F., 2008. Experiments and models bearing on the role of chromite as a collector of platinum group minerals by local reduction. *Journal of Petrology* 49(9), 1647-1665.
107. Fleet, M.E., MacRae, N.D., 1987. Sulfidation of Mg-rich olivine and the stability of niningerite in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(6), 1511-1521.
108. Fleet, M.E., Stone, W.E., 1990. Nickeliferous sulfides in xenoliths, olivine megacrysts and basaltic glass. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 629-636.
109. Fleet, M.E., Stone, W.E., 1991. Partitioning of platinum-group elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(1), 245-253.
110. Fleet, M.E., Stone, W.E., Crocket, J.H., 1991. Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt: Effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(9), 2545-2554.
111. Foley, S.F., Prelevic, D., Rehfeldt, T., Jacob, D.E., 2013. Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth and Planetary Science Letters* 363, 181-191.
112. Foley, S.F., Ezad, I.S., 2024. Melting of hydrous pyroxenites with alkali amphiboles in the continental mantle: 2. Trace element compositions of melts and minerals. *Geoscience Frontiers* 15(1), 101692.
113. Fonseca, R.O.C., Campbell, I.H., O'Neill, H.S.C., Allen, C.M., 2009. Solubility of Pt in sulphide mattes: implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5764-5777.

114. Ford, C.E., Russell, D.G., Craven, J.A., Fisk, M.R., 1983. Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca and Mn. *Journal of Petrology* 24, 256-266.
115. Fortin, M.-A., Riddle, J., Desjardins-Langlais, Y., Baker, D.R., 2015. The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160, 100-116.
116. Francis, R.D., 1990. Sulfide globules in mid-ocean ridge basalts (MORB), and the effect of oxygen abundance in Fe-S-O liquids on the ability of those liquids to partition metals from MORB and komatiite magmas. *Chemical Geology* 85, 199-213.
117. Frezzotti, M.L., Touret, J.L., Lustenhouwer, W.J., Neumann, E.R., 1994. Melt and fluid inclusions in dunite xenoliths from La Gomera, Canary Islands: tracking the mantle metasomatic fluids. *European Journal of Mineralogy* 6(6), 805-818.
118. Frezzotti, M.L., Touret, J.L., 2014. CO<sub>2</sub>, carbonate-rich melts, and brines in the mantle. *Geoscience Frontiers* 5(5), 697-710.
119. Frost, B.R., Ballhaus, C., 1998. Comment on "Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: an example from Simcoe, Washington, USA" by A.D. Brandon and D.S. Draper. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 329-332.
120. Frost, D.J., McCammon, C.A., 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36, 389-420.
121. Gaedicke, C., Baranov, B., Seliverstov, N., Alexeiev, D., Tsukanov, N., Freitag, R., 2000. Structure of an active arc-continent collision area: the Aleutian–Kamchatka junction. *Tectonophysics* 325, 63-85.
122. Gannoun, A., Burton, K.W., Day, J.M., Harvey, J., Schiano, P., Parkinson, I., 2016. Highly siderophile element and Os isotope systematics of volcanic rocks at divergent and convergent plate boundaries and in intraplate settings. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81(1), 651-724.
123. Giggenbach, W.F., 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2(2), 143-161.
124. Gilbert, S., Danyushevsky, L., Robinson, P., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Pearson, N., Savard, D., Norman, M., Hanley, J., 2013. A comparative study of five reference materials and the Lombard meteorite for the determination of the platinum-group elements and gold by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 37, 51-64.
125. Godel, B., Barnes, S.J., Maier, W.D., 2010. Platinum ore in three dimensions: Insights from high-resolution X-ray computed tomography. *Geology* 38(12), 1127-1130.

126. Gorbach, N.V., Portnyagin, M.V., 2011. Geology and petrology of the lava complex of Young Shiveluch Volcano, Kamchatka. *Petrology* 19, 134-166.
127. Gorbach, N.V., Nekrylov, N.A., Portnyagin, M.V., Hoernle, K., 2023. New data on the rock and mineral composition of Kharchinsky and Zarechny volcanoes, central Kamchatka depression: heterogeneity of the mantle source and peculiarities of magma evolution in the crust. *Petrology* 31(4), 320-337.
128. Gorbatov, A., Kostoglodov, V., Suárez, G., Gordeev, E., 1997. Seismicity and structure of the Kamchatka subduction zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 102(B8), 17883-17898.
129. Graham, S., Lambert, D.D., Shee, S.R., Smith, C.B., Reeves, S., 1999. Re-Os isotopic evidence for Archean lithospheric mantle beneath the Kimberley block, Western Australia. *Geology* 27(5), 431-434.
130. Graham, S., Lambert, D., Shee, S., 2004. The petrogenesis of carbonatite, melnoite and kimberlite from the Eastern Goldfields Province, Yilgarn Craton. *Lithos* 76(1-4), 519-533.
131. Grant, T.B., Harlov, D.E., Rhede, D., 2016. Experimental formation of pyroxenite veins by reactions between olivine and Si, Al, Ca, Na, and Cl-rich fluids at 800 °C and 800 MPa: implications for fluid metasomatism in the mantle wedge. *American Mineralogist* 101, 808-818.
132. Green, D.H., Falloon, T.J., Eggins, S.M., Yaxley, G.M., 2001. Primary magmas and mantle temperatures. *European Journal of Mineralogy* 13(3), 437-452.
133. Guillong, M., Danyushevsky, L., Walle, M., Raveggi, M., 2011. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 1401-1407.
134. Gurenko, A.A., Poliakov, A.I., Kononkova, N.N., 1987. Immiscible sulfide segregations in minerals of early crystallization stages of basaltic rock series. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 293, 439-443.
135. Gurenko, A.A., 2021. Origin of sulphur in relation to silicate-sulphide immiscibility in Tolbachik primitive arc magma (Kamchatka, Russia): Insights from sulphur and boron isotopes. *Chemical Geology* 576, 120244.
136. Hart, S.R., Davis, K.E., 1978. Nickel partitioning between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters* 40, 203-219.
137. Hart, S.R., Ravizza, G.E., 1996. Os partitioning between phases in lherzolite and basalt. In: Basu, A., Hart, S.R. (Eds.), *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*. Geophysical Monograph Series 95, American Geophysical Union, pp. 123-134.

- 138.Harte, B., 1977. Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallisation textures in olivine-bearing xenoliths. *The Journal of Geology* 85(3), 279-288.
- 139.Hawkesworth, C.J., Blake, S., Evans, P., Hughes, R., MacDonald, R., Thomas, L.E., Turner, S.P., Zellmer, G., 2000. Time scales of crystal fractionation in magma chambers - integrating physical, isotopic and geochemical perspectives. *Journal of Petrology* 41, 991-1006.
- 140.He, D.-Y., Qiu, K.-F., Simon, A.C., Pokrovski, G.S., Yu, H.-C., Connolly, J.A.D., Li, S.-S., Turner, S., Wang, Q.-F., Yang, M.-F., Deng, J., 2024. Mantle oxidation by sulfur drives the formation of giant gold deposits in subduction zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 121(52), e2404731121.
- 141.Helmy, H.M., Ballhaus, C., Fonseca, R.O.C., Wirth, R., Nagel, T., Tredoux, M., 2013. Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nature Communications* 4, 2405.
- 142.Henley, R.W., King, P.L., Wykes, J.L., Renggli, C.J., Brink, F.J., Clark, D.A., Troitzsch, U., 2015. Porphyry copper deposit formation by sub-volcanic sulphur dioxide flux and chemisorption. *Nature Geoscience* 8, 210-215.
- 143.Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature* 385(6613), 219-229.
- 144.Holland, T.J.B., Powell, R.T.J.B., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology* 16(3), 309-343.
- 145.Holland, T.J.B., Powell, R., 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology* 29(3), 333-383.
- 146.Holloway, J.R., Dixon, J.E., Pawley, A.R., 1992. An internally heated, rapid-quench, high-pressure vessel. *American Mineralogist* 77(5-6), 643-646.
- 147.Holwell, D.A., McDonald, I., Butler, I.B., 2011. Precious metal enrichment in the Platreef, Bushveld Complex, South Africa: evidence from homogenized magmatic sulfide melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 161, 1011-1026.
- 148.Holzheid, A., 2010. Separation of sulfide melt droplets in sulfur saturated silicate liquids. *Chemical Geology* 274, 127-135.
- 149.Houlier, B., Cheraghmakani, M., Jaoul, O., 1990. Silicon diffusion in San Carlos olivine. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 62(3-4), 329-340.
- 150.Humphreys, M.C.S., Brooker, R.A., Fraser, D.G., Burgisser, A., Mangan, M.T., McCammon, C.A., 2015. Coupled interactions between volatile activity and Fe oxidation state during arc crustal processes. *Journal of Petrology* 56, 795-814.

151. Iacovino, K., Guild, M.R., Till, C.B., 2020. Aqueous fluids are effective oxidizing agents of the mantle in subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 175(4), 36.
152. Ionov, D.A., 2010. Petrology of mantle wedge lithosphere: new data on supra-subduction zone peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano, Kamchatka. *Journal of Petrology* 51, 327-361.
153. Ishimaru, S., Arai, S., 2008. Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156, 119-131.
154. Ishimaru, S., Arai, S., Ishida, Y., Shirasaka, M., Okrugin, V.M., 2007. Melting and multi-stage metasomatism in the mantle wedge beneath a frontal arc inferred from highly depleted peridotite xenoliths from the Avacha volcano, southern Kamchatka. *Journal of Petrology* 48, 395-433.
155. Iwasaki, T., Levin, V., Nikulin, A., Iidaka, T., 2013. Constraints on the Moho in Japan and Kamchatka. *Tectonophysics* 609, 184-201.
156. Jackson, S.E., Fryer, B.J., Gosse, W., Healey, D.C., Longerich, H.P., Strong, D.F., 1990. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation. *Chemical Geology* 83(1-2), 119-132.
157. Jégo, S., Dasgupta, R., 2013. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 110, 106-134.
158. Jenner, F.E., O'Neill, H.S.C., Arculus, R.J., Mavrogenes, J.A., 2010. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology* 51, 2445-2464.
159. Jugo, P.J., 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology* 37, 415-418.
160. Jugo, P.J., Luth, R.W., Richards, J.P., 2005. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 497-503.
161. Jugo, P.J., Wilke, M., Botcharnikov, R.E., 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5926-5938.
162. Kadik, A., Pineau, F., Litvin, Y., Jendrzewski, N., Martinez, I., Javoy, M., 2004. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity. *Journal of Petrology* 45(7), 1297-1310.
163. Kagoshima, T., Sano, Y., Takahata, N., Maruokan, T., Fischer, T.P., Hattori, K., 2015. Sulphur geodynamic cycle. *Scientific Reports* 5, 8330.

164. Kamenetsky, V.S., Crawford, A.J., Meffre, S., 2001. Factors controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *Journal of Petrology* 42, 655-671.
165. Kamenetsky, V.S., Maas, R., Fonseca, R.O.C., Ballhaus, C., Heuser, A., Brauns, M., Norman, M.D., Woodhead, J.D., Rodemann, T., Kuzmin, D.V., Bonatti, E., 2013. Noble metals potential of sulfide-saturated melts from the subcontinental lithosphere. *Geology* 41, 575-578.
166. Kamenetsky, V.S., Park, J.-W., Mungall, J.E., Pushkarev, E.V., Ivanov, A.V., Kamenetsky, M.B., Yaxley, G.M., 2015. Crystallization of platinum-group minerals from silicate melts: evidence from Cr-spinel-hosted inclusions in volcanic rocks. *Geology* 43, 903-906.
167. Kamenetsky, V.S., Zelenski, M., Gurenko, A., Portnyagin, M.V., Ehrig, K., Kamenetsky, M., Churikova, T., Feig, S., 2018. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chemical Geology* 478, 119-132.
168. Kanaya, K., Okayama, S., 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5(1), 43.
169. Keith, J.D., Whitney, J.A., Hattori, K., Ballantyne, G.H., Christiansen, E.H., Barr, D.L., Cannan, T.M., Hook, C.J., 1997. The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah. *Journal of Petrology* 38, 1679-1690.
170. Kelemen, P.B., 1990. Reaction between ultramafic rock and fractionating basaltic magma I. Phase relations, the origin of calc-alkaline magma series, and the formation of discordant dunite. *Journal of Petrology* 31(1), 51-98.
171. Kelemen, P.B., Joyce, D.B., Webster, J.D., Holloway, J.R., 1990. Reaction between ultramafic rock and fractionating basaltic magma II. Experimental investigation of reaction between olivine tholeiite and harzburgite at 1150-1050 C and 5 kb. *Journal of Petrology* 31(1), 99-134.
172. Kelemen, P.B., Dick, H.J., Quick, J.E., 1992. Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle. *Nature* 358(6388), 635-641.
173. Kelemen, P.B., Hart, S.R., Bernstein, S., 1998. Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 164, 387-406.
174. Kepezhinskas, P., Defant, M.J., Widom, E., 2002. Abundance and distribution of PGE and Au in the island-arc mantle: implications for sub-arc metasomatism. *Lithos* 60(3-4), 113-128.
175. Kerr, A., Leitch, A.M., 2005. Self-destructive sulfide segregation systems and the formation of high-grade magmatic ore deposits. *Economic Geology* 100(2), 311-332.
176. Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O., 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 83(1), 136-140.

177. Klimm, K., Kohn, S.C., Botcharnikov, R.E., 2012. The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. II: Solubility and speciation of sulphur in hydrous silicate melts as a function of fO<sub>2</sub>. *Chemical Geology* 322, 250-267.
178. Kohlstedt, D.L., Keppler, H., Rubie, D.C., 1996. Solubility of water in the a, b and g phases of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123(4), 345-357.
179. Kohlstedt, D.L., Mackwell, S.J., 1998. Diffusion of Hydrogen and Intrinsic Point Defects in Olivine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 207(1-2), 147-162.
180. Köhler, T.P., Brey, G., 1990. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(9), 2375-2388.
181. Košler, J., 2001. Laser-ablation ICPMS study of metamorphic minerals and processes. In: Sylvester, P.J. (Ed.), *Laser-Ablation in the Earth Sciences: Principles and Application*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series 29, pp. 185-202.
182. Koulakov, I., Shapiro, N.M., Sens-Schönfelder, C., Lühr, B.G., Gordeev, E.I., Jakovlev, A., Abkadyrov, I., Chebrov, D.V., Bushenkova, N., Droznina, S.Y., Senyukov, S.L., Novgorodova, A., Stupina, T., 2020. Mantle and crustal sources of magmatic activity of Klyuchevskoy and surrounding volcanoes in Kamchatka inferred from earthquake tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 125.
183. Kress, V.C., Carmichael, I.S., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108(1), 82-92.
184. Kullerud, G., Yoder, H.S., 1959. Pyrite stability relations in the Fe-S system. *Economic Geology* 54(4), 533-572.
185. Kullerud, G., Yoder, H.S., 1963. Sulfide-silicate relations. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 62, 215-218.
186. Kullerud, G., Yoder, H.S., 1964. Sulfide-Silicate reactions. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 63, 218-222.
187. Kutyrev, A., Zelenski, M., Nekrylov, N., Savelyev, D., Kontonikas-Charos, A., Kamenetsky, V.S., 2021. Noble metals in arc basaltic magmas worldwide: A case study of modern and pre-historic lavas of the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Frontiers in Earth Science* 9, 791465.
188. Labidi, J., Cartigny, P., Birck, J.L., Assayag, N., Bourrand, J.J., 2012. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: a reappraisal of the MORB δ<sup>34</sup>S. *Chemical Geology* 334, 189-198.
189. Larocque, A.C.L., Stimac, J.A., Keith, J.D., Huminicki, M.A.E., 2000. Evidence for open-system behavior in immiscible Fe-S-O liquids in silicate magmas: implications for

- contributions of metals and sulfur to ore-forming fluids. *The Canadian Mineralogist* 38, 1233-1249.
190. Lee, C.T.A., Erdman, M., Yang, W., Ingram, L., Chin, E.J., DePaolo, D.J., 2018. Sulfur isotopic compositions of deep arc cumulates. *Earth and Planetary Science Letters* 500, 76-85.
191. Leeman, W.P., 2020. Old/new subduction zone paradigms as seen from the Cascades. *Frontiers in Earth Science* 8, 535879.
192. Lesne, P., Kohn, S.C., Blundy, J., Witham, F., Botcharnikov, R.E., Behrens, H., 2011. Experimental simulation of closed-system degassing in the system basalt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-S-Cl. *Journal of Petrology* 52(9), 1737-1762.
193. Li, C.S., Ripley, E.M., 2005. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. *Mineralium Deposita* 40, 218-230.
194. Li, C.S., Ripley, E.M., 2009. Sulfur contents at sulfide-liquid or anhydrite saturation in silicate melts: empirical equations and example applications. *Economic Geology* 104, 405-412.
195. Li, J.-L., Schwarzenbach, E.M., John, T., Ague, J.J., Huang, F., Gao, J., Klemd, R., Whitehouse, M.J., Wang, X.-S., 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. *Nature Communications* 11, 514.
196. Li, Y., Audétat, A., 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 355, 327-340.
197. Liebmann, J., Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Boschi, C., Rouméjon, S., Strauss, H., Wiechert, U., John, T., 2018. Tracking water-rock interaction at the Atlantis Massif (MAR, 30°N) using sulfur. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 4561-4583.
198. Liu, L., 1987. Effects of H<sub>2</sub>O on the phase behaviour of the forsterite-enstatite system at high pressures and temperatures and implications for the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 49, 142-167.
199. Liu, Y.N., Samaha, N.T., Baker, D.R., 2007. Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1783-1799.
200. Lloyd, G.E., 1987. Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques. *Mineralogical Magazine* 51(359), 3-19.
201. Locmelis, M., Pearson, N.J., Barnes, S.J., Fiorentini, M.L., 2011. Ruthenium in komatiitic chromite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(13), 3645-3661.
202. Longerich, H.P., Jackson, S.E., Günther, D., 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 899-904.

203. Lorand, J.P., Delpech, G., Grégoire, M., Moine, B., O'Reilly, S.Y., Cottin, J.Y., 2004. Platinum-group elements and the multistage metasomatic history of Kerguelen lithospheric mantle (South Indian Ocean). *Chemical Geology* 208(1-4), 195-215.
204. Lorand, J.P., Luguet, A., 2016. Chalcophile and siderophile elements in mantle rocks: Trace elements controlled by trace minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 81(1), 441-488.
205. Luguet, A., Jaques, A.L., Pearson, D.G., Smith, C.B., Bulanova, G.P., Roffey, S.L., Rayner, M.J., Lorand, J.P., 2009. An integrated petrological, geochemical and Re–Os isotope study of peridotite xenoliths from the Argyle lamproite, Western Australia and implications for cratonic diamond occurrences. *Lithos* 112, 1096-1108.
206. Maffei, A., Frezzotti, M.L., Connolly, J.A.D., Castelli, D., Ferrando, S., 2024. Sulfur disproportionation in deep COHS slab fluids drives mantle wedge oxidation. *Science Advances* 10(12), eadj2770.
207. Marini, L., Moretti, R., Accornero, M., 2011. Sulfur isotopes in magmatic-hydrothermal systems, melts, and magmas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 73, 423-492.
208. Mathez, E.A., 1976. Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glass. *Journal of Geophysical Research* 81(23), 4269-4276.
209. Matjuschkin, V., Blundy, J.D., Brooker, R.A., 2016. The effect of pressure on sulphur speciation in mid-to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171, 71.
210. Maury, R.C., Defant, M.J., Joron, J.-L., 1992. Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths. *Nature* 360, 661-663.
211. Maurice, J., Bolfan-Casanova, N., Demouchy, S., Chauvigne, P., Schiavi, F., Debret, B., 2020. The intrinsic nature of antigorite breakdown at 3 GPa: experimental constraints on redox conditions of serpentinite dehydration in subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 175, 94.
212. Mavrogenes, J., Blundy, J., 2017. Crustal sequestration of magmatic sulfur dioxide. *Geology* 45, 211-214.
213. McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(3), 856-875.
214. McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
215. McInnes, B.I., Gregoire, M., Binns, R.A., Herzig, P.M., Hannington, M.D., 2001. Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: petrology and

- geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* 188(1-2), 169-183.
216. Meisel, T., Moser, J., 2004. Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials. *Chemical Geology* 208, 319-338.
217. Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J. (Eds.), 1987. *Mantle Metasomatism*. Academic Press, London, 472 p.
218. Métrich, N., Schiano, P., Clocchiatti, R., Maury, R.C., 1999. Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters* 167, 1-14.
219. Métrich, N., Bonnin-Mosbah, M., Susini, J., Menez, B., Galois, L., 2002. Presence of sulfite (SIV) in arc magmas: Implications for volcanic sulfur emissions. *Geophysical Research Letters* 29(7), 33-1.
220. Mibe, K., Fujii, T., Yasuda, A., 2002. Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(12), 2273-2285.
221. Milke, R., Abart, R., Keller, L., Rhede, D., 2011. The behavior of Mg, Fe, and Ni during the replacement of olivine by orthopyroxene: experiments relevant to mantle metasomatism. *Mineralogy and Petrology* 103, 1-8.
222. Mitchell, R.H., Keays, R.R., 1981. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(12), 2425-2442.
223. Moine, B.N., Bolfan-Casanova, N., Radu, I.B., Ionov, D.A., Costin, G., Korsakov, A.V., Golovin, A.V., Oleinikov, O.B., Deloule, E., Cottin, J.Y., 2020. Molecular hydrogen in minerals as a clue to interpret  $\delta D$  variations in the mantle. *Nature Communications* 11(1), 3604.
224. Mukasa, S.B., Blatter, D.L., Andronikov, A.V., 2007. Mantle peridotite xenoliths in andesite lava at El Peñon, central Mexican Volcanic Belt: isotopic and trace element evidence for melting and metasomatism in the mantle wedge beneath an active arc. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 37-55.
225. Mungall, J.E., 2002. Kinetic controls on the partitioning of trace elements between silicate and sulfide liquids. *Journal of Petrology* 43, 749-768.

226. Mungall, J.E., Su, S., 2005. Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 135-149.
227. Mungall, J.E., Brenan, J.M., 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 265-289.
228. Muth, M.J., Wallace, P.J., 2022. Sulfur recycling in subduction zones and the oxygen fugacity of mafic arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 599, 117836.
229. Myklebust, R.L., Newbury, D.E., 1991. The R Factor: The x-ray loss due to electron backscatter. In: Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E. (Eds.), *Electron Probe Quantitation*. Springer, Boston, MA, pp. 177-190.
230. Nadeau, O., Williams-Jones, A.E., Stix, J., 2010. Sulphide magma as a source of metals in arc-related magmatic hydrothermal ore fluids. *Nature Geoscience* 3, 501-505.
231. Naldrett, A.J., 1969. A portion of the system Fe-S-O between 900 and 1080 C and its application to sulfide ore magmas. *Journal of Petrology* 10(2), 171-201.
232. Naldrett, A.J., Hoffman, E.L., Green, A.H., Chou, C.L., Naldrett, S.R., Alcock, R.A., 1979. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au. *The Canadian Mineralogist* 17(2), 403-415.
233. Naldrett, A.J., 1997. Key factors in the genesis of Noril'sk, Sudbury, Jinchuan, Voisey's bay and other world-class Ni-Cu-PGE deposits: implications for exploration. *Australian Journal of Earth Sciences* 44, 283-315.
234. Naldrett, A.J., 2004. *Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
235. Naldrett, A.J., 2010. Secular variation of magmatic sulfide deposits and their source magmas. *Economic Geology* 105, 669-688.
236. Naldrett, A.J., 2011. Fundamentals of Magmatic Sulfide Deposits. In: Li, C., Ripley, E.M. (Eds.), *Magmatic Ni-Cu and PGE Deposits: Geology, Geochemistry, and Genesis*. Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology* 17, pp. 1-50.
237. Naldrett, A.J., 2013. *Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration*. Springer Science & Business Media.
238. Nekrylov, N., Kamenetsky, V.S., Savelyev, D.P., Gorbach, N.V., Kontonikas-Charos, A., Palesskii, S.V., Shcherbakov, V.D., Kuttyrev, A.V., Savelyeva, O.L., Korneeva, A.A., Kozmenko, O.A., 2022. Platinum-group elements in Late Quaternary high-Mg basalts of eastern Kamchatka: Evidence for minor cryptic sulfide fractionation in primitive arc magmas. *Lithos* 412, 106608.

239. Neumann, E.R., Abu El-Rus, M.A., Tiepolo, M., Ottolini, L., Vannucci, R., Whitehouse, M., 2015. Serpentinization and deserpentinization reactions in the upper mantle beneath Fuerteventura revealed by peridotite xenoliths with fibrous orthopyroxene and mottled olivine. *Journal of Petrology* 56, 3-31.
240. Nishio-Hamane, D., Saito, K., 2024. Ezochiite,  $\text{Cu}^{+}(\text{Rh}^{3+}\text{Pt}^{4+})\text{S}_4$ , a new mineral in the thiospinel group from Hokkaido, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 119(1), 240304.
241. Nishizawa, T., Nakamura, H., Churikova, T., Gordeychik, B., Ishizuka, O., Haraguchi, S., Miyazaki, T., Vaglarov, B.S., Chang, Q., Hamada, M., Kimura, J.-I., Ueki, K., Toyama, C., Nakao, A., Iwamori, H., 2017. Genesis of ultra-high-Ni olivine in high-Mg andesite lava triggered by seamount subduction. *Scientific Reports* 7, 11515.
242. Niu, Y., 1997. Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges: evidence from abyssal peridotites. *Journal of Petrology* 38(8), 1047-1074.
243. O'Neill, H.S.C., Wall, V.J., 1987. The Olivine-Orthopyroxene-Spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's Upper Mantle. *Journal of Petrology* 28(6), 1169-1191.
244. O'Neill, H.S.C., Mavrogenes, J.A., 2002. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 °C and 1 bar. *Journal of Petrology* 43, 1049-1087.
245. O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., Ryan, C.G., 1997. Minor elements in olivine from spinel lherzolite xenoliths: implications for thermobarometry. *Mineralogical Magazine* 61(404), 257-269.
246. O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2013. Mantle Metasomatism. In: Harlov, D.E., Austrheim, H. (Eds.), *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 471-533.
247. Oguri, K., Shimoda, G., Tatsumi, Y., 1999. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Chemical Geology* 157(3-4), 189-197.
248. Pagé, P., Barnes, S.J., Bedard, J.H., Zientek, M.L., 2012. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation. *Chemical Geology* 302, 3-15.
249. Pagé, P., Barnes, S.J., 2016. The influence of chromite on osmium, iridium, ruthenium and rhodium distribution during early magmatic processes. *Chemical Geology* 420, 51-68.

250. Palme, H., O'Neill, H.S.C., 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry, Volume 2: The Mantle and Core*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-38.
251. Papike, J.J., Spilde, M.N., Fowler, G.W., Layne, G.D., Shearer, C.K., 1995. The Lodran primitive achondrite: petrogenetic insights from electron and ion microprobe analysis of olivine and orthopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(14), 3061-3070.
252. Park, J.W., Campbell, I.H., Eggins, S.M., 2012. Enrichment of Rh, Ru, Ir and Os in Cr spinels from oxidized magmas: evidence from the Ambae volcano, Vanuatu. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 78, 28-50.
253. Park, J.W., Campbell, I.H., Arculus, R.J., 2013. Platinum-alloy and sulfur saturation in an arc-related basalt to rhyolite suite: Evidence from the Pual Ridge lavas, the Eastern Manus Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 101, 76-95.
254. Park, J.W., Kamenetsky, V., Campbell, I., Park, G., Hanski, E., Pushkarev, E., 2017. Empirical constraints on partitioning of platinum group elements between Cr-spinel and primitive terrestrial magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 216, 393-416.
255. Parkinson, I.J., Pearce, J.A., 1998. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *Journal of Petrology* 39(9), 1577-1618.
256. Patten, C., Barnes, S.J., Mathez, E.A., 2012. Textural variations in MORB sulfide droplets due to differences in crystallization history. *The Canadian Mineralogist* 50, 675-692.
257. Peach, C.L., Mathez, E.A., Keays, R.R., 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: implication for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3379-3389.
258. Peach, C.L., Mathez, E.A., 1993. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for nickel and iron and implications for the distribution of other chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3013-3021.
259. Pearson, D.G., Irvine, G.J., Ionov, D.A., Boyd, F.R., Dreibus, G.E., 2004. Re-Os isotope systematics and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites. *Chemical Geology* 208, 29-59.
260. Plyasunov, A.V., Bazarkina, E.F., 2018. Thermodynamic properties of dilute hydrogen in supercritical water. *Fluid Phase Equilibria* 470, 140-148.
261. Plyasunov, A.V., Korzhinskaya, V.S., O'Connell, J.P., 2019. Correlation and prediction of thermodynamic properties of dilute solutes in water up to high T and P: Simple fluids He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. *Fluid Phase Equilibria* 498, 9-22.

262. Pons, M.-L., Debret, B., Bouilhol, P., Delacour, A., Williams, H., 2016. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones. *Nature Communications* 7, 13794.
263. Portnyagin, M., Hoernle, K., Avdeiko, G., Hauff, F., Werner, R., Bindeman, I., Uspensky, V., Garbe-Schönberg, D., 2005. Transition from arc to oceanic magmatism at the Kamchatka-Aleutian junction. *Geology* 33, 25-28.
264. Portnyagin, M., Bindeman, I., Hoernle, K., Hauff, F., 2007. Geochemistry of primitive lavas of the Central Kamchatka Depression: magma generation at the edge of the Pacific Plate. In: Eichelberger, J., Gordeev, E., Izbekov, P., Kasahara, M., Lees, J. (Eds.), *Volcanism and Subduction: The Kamchatka Region*. Geophysical Monograph Series 172, American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 199-239.
265. Portnyagin, M., Duggen, S., Hauff, F., Mironov, N., Bindeman, I., Thirlwall, M., Hoernle, K., 2015. Geochemistry of the late Holocene rocks from the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: quantitative modelling of subduction-related open magmatic systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 307, 133-155.
266. Portnyagin, M., Mironov, N., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Almeev, R.R., Luft, C., Holtz, F., 2019. Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts. *Earth and Planetary Science Letters* 517, 95-105.
267. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G., 1998. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd ed.). Prentice-Hall, New York.
268. Pruseth, K.L., Palme, H., 2004. The solubility of Pt in liquid Fe-sulfides. *Chemical Geology* 208, 233-245.
269. Rehkämper, M., Halliday, A.N., Barfod, D., Fitton, J.G., Dawson, J.B., 1997. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science* 278(5343), 1595-1598.
270. Richards, J.P., 2015. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: implications for metallogeny. *Lithos* 233, 27-45.
271. Righter, K., Campbell, A.J., Humayun, M., Hervig, R.L., 2004. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(4), 867-880.
272. Robert, A.V.D., van Wyk, E., Palmer, A., 1971. Concentration of noble metals by a fire-assay technique using nickel sulphide as the collector. National Institute for Metallurgy Report 1371, 1-12.
273. Roedder, E., 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. *Bulletin de Minéralogie* 102(5), 487-510.
274. Roine, A., 2007. *HSC Chemistry 6.1: Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module*. Outotec Research.

275. Rosso, K.M., Bodnar, R.J., 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(19), 3961-3975.
276. Sato, H., 1977. Nickel content of basaltic magmas: identification of primary magmas and a measure of the degree of olivine fractionation. *Lithos* 10, 113-120.
277. Sattari, P., Brenan, J.M., Horn, I., McDonough, W.F., 2002. Experimental constraints on the sulfide-and chromite-silicate melt partitioning behavior of rhenium and platinum-group elements. *Economic Geology* 97(2), 385-398.
278. Savard, D., Barnes, S.J., Meisel, T., 2010. Comparison between nickel-sulfur fire assay Te co-precipitation and isotope dilution with high-pressure asher acid digestion for the determination of platinum-group elements, rhenium and gold. *Geostandards and Geoanalytical Research* 34(3), 281-291.
279. Scaillet, S., Féraud, G., Balleve, M., Amouric, M., 1992. Mg/Fe and [(Mg,Fe)Si-Al<sub>2</sub>] compositional control on argon behaviour in high-pressure white micas: A <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar continuous laser-probe study from the Dora-Maira nappe of the internal western Alps, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(7), 2851-2872.
280. Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters* 163(1-4), 361-379.
281. Schmidt, M.W., Jagoutz, O., 2017. The global systematics of primitive arc melts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18(8), 2817-2854.
282. Seal, R.R. II, 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61, 633-677.
283. Shiraki, K., 1997. Geochemical behavior of chromium. *Shigen-Chishitsu (Resource Geology)* 47(6), 319-330.
284. Siegrist, M., Yagodinski, G., Bizimis, M., Fournelle, J., Churikova, T., Dektor, C., Mobley, R., 2019. Fragments of metasomatized Forearc: origin and implications of mafic and ultramafic xenoliths from Kharchinsky Volcano, Kamchatka. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 20, 4426-4456.
285. Siegrist, M., Yagodinski, G.M., Bizimis, M., 2021. Origins of Os-isotope and platinum-group element compositions of metasomatized peridotite and cumulate pyroxenite xenoliths from Kharchinsky Volcano, Kamchatka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 299, 130-150.
286. Sillitoe, R.H., 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Economic Geology* 67(2), 184-197.

287. Sillitoe, R.H., 1973. The tops and bottoms of porphyry copper deposits. *Economic Geology* 68(6), 799-815.
288. Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R.G., Bird, D.K., 2004. H<sub>2</sub>-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 101(35), 12818-12823.
289. Smyth, J.R., Frost, D.J., Nestola, F., Holl, C.M., Bromiley, G., 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle: Effects of temperature and silica activity. *Geophysical Research Letters* 33(15), L15301.
290. Smythe, D.J., Wood, B.J., Kiseeva, E.S., 2017. The S content of silicate melts at sulfide saturation: new experiments and a model incorporating the effects of sulfide composition. *American Mineralogist* 102, 795-803.
291. Sobolev, A.V., Chaussidon, M., 1996. H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 137, 45-55.
292. Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature* 434, 590-597.
293. Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutskaya, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science* 316, 412-417.
294. Steblov, G.M., Kogan, M.G., King, R.W., Scholz, C.H., Bürgmann, R., Frolov, D.I., 2003. Imprint of the North American plate in Siberia revealed by GPS. *Geophysical Research Letters* 30(18).
295. Stern, R.J., 2002. Subduction zones. *Reviews of Geophysics* 40(4), 3-1-3-38.
296. Stolper, E., 1980. A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: preliminary results and implications for petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 74, 13-27.
297. Stone, W.E., Fleet, M.E., 1991. Nickel-copper sulfides from the 1959 eruption of Kilauea Volcano, Hawaii: contrasting compositions and phase relations in eruption pumice and Kilauea Iki lava lake. *American Mineralogist* 76, 1363-1372.
298. Stracke, A., 2012. Earth's heterogeneous mantle: a product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chemical Geology* 330, 274-299.
299. Straub, S.M., Gómez-Tuena, A., Bindeman, I.N., Bolge, L.L., Brandl, P.A., Espinasa-Perena, R., Solari, L., Stuart, F.M., Vannucchi, P., Zellmer, G.F., 2015. Crustal recycling by subduction erosion in the central Mexican Volcanic Belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 166, 29-52.

300. Sun, Z., Xiong, X., Wang, J., Liu, X., Li, L., Ruan, M., Zhang, L., Takahashi, E., 2020. Sulfur abundance and heterogeneity in the MORB mantle estimated by copper partitioning and sulfur solubility modelling. *Earth and Planetary Science Letters* 538, 116169.
301. Sylvester, P.J., 2001. A practical guide to platinum-group element analysis of sulphides by laser-ablation ICPMS. In: Sylvester, P.J. (Ed.), *Laser-Ablation in the Earth Sciences: Principles and Application*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series 29, pp. 203-213.
302. Sylvester, P.J., Cabri, L.J., Tubrett, M.N., McMahon, G., Laflamme, J.H.G., Peregoedova, A., 2005. Synthesis and evaluation of a fused pyrrhotite standard reference material for platinum group element and gold analysis by laser ablation-ICPMS. In: Tormanen, T.O., Alapieti, T.T. (Eds.), *10th International Platinum Symposium "Platinum Group Elements — From Genesis to Beneficiation and Environmental Impact"*, Oulu, Finland, pp. 16-20.
303. Talkington, R.W., Lipin, B.R., 1986. Platinum-group minerals in chromite seams of the Stillwater complex, Montana. *Economic Geology* 81, 1179-1186.
304. Tatsumi, Y., 1989. Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 94(B4), 4697-4707.
305. Tatsumi, Y., Kogiso, T., 2003. The subduction factory: its role in the evolution of the earth's crust and mantle. In: Larter, R.D., Leat, P.T. (Eds.), *Intra-Oceanic Subduction Systems: Tectonic and Magmatic Processes*. Geological Society, London, Special Publications 219, pp. 55-80.
306. Tatsumi, Y., 2005. The subduction factory: How it operates in the evolving Earth. *GSA Today* 15(7), 4-10.
307. Thakurta, J., 2018. Alaskan-type complexes and their associations with economic mineral deposits. In: Mondal, S.K., Griffin, W.L. (Eds.), *Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time*. Elsevier, pp. 269-302.
308. Thompson, A.B., 1992. Water in the Earth's upper mantle. *Nature* 358(6384), 295-302.
309. Tollan, P., Hermann, J., 1999. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene. *Nature Geoscience* 12(8), 667-671.
310. Tomanikova, L., 2019. Volatile and Fluid-Mobile Element Systematics of Mantle Xenoliths from Selected Kamchatka Arc Volcanoes. Doctoral dissertation, University of Leeds.
311. Tomkins, A.G., Rebryna, K.C., Weinberg, R.F., Schaefer, B.F., 2012. Magmatic sulfide formation by reduction of oxidized arc basalt. *Journal of Petrology* 53, 1537-1567.
312. Tomkins, A.G., Evans, K.A., 2015. Separate zones of sulfate and sulfide release from subducted mafic oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 428, 73-83.

313. Tredoux, M., Lindsay, N.M., Davies, G., McDonald, I., 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems, with the suggestion of a novel causal mechanism. *South African Journal of Geology* 98, 157-167.
314. Tuttle, M.L., Goldhaber, M.B., Williamson, D.L., 1986. An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks. *Talanta* 33(12), 953-961.
315. Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* 268(5212), 858-861.
316. Ulmer, P., 2001. Partial melting in the mantle wedge—the role of H<sub>2</sub>O in the genesis of mantle-derived 'arc-related' magmas. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 127(1-4), 215-232.
317. van Keken, P.E., 2003. The structure and dynamics of the mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 215(3-4), 323-338.
318. Verbetsky, V.N., Mitrokhin, S.V., 2000. Copper- Silver- and Gold-Hydrogen. *Solid State Phenomena* 73-75, 503-508.
319. Volynets, O.N., Avdeyko, G.P., Tsvetkov, A.A., Anan'yev, V.V., Antonov, A.Y., Gladkov, N.G., Markov, I.A., 1990. Ultramafic Inclusions in the Quaternary Lavas of the Kurile Island Arc. *International Geology Review* 32(4), 321-337.
320. Volynets, A.O., Edwards, B.R., Melnikov, D., Yakushev, A., Griboedova, I., 2015. Monitoring of the volcanic rock compositions during the 2012-13 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 307, 120-132.
321. Wagner, W., Pruß, A., 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31(2), 387-535.
322. Walker, R.J., Prichard, H.M., Ishiwatari, A., Pimentel, M., 2002. The osmium isotopic composition of convecting upper mantle deduced from ophiolite chromites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(2), 329-345.
323. Wallace, P.J., Edmonds, M., 2011. The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 73, 215-246.
324. Walters, J.B., Cruz-Uribe, A.M., Marschall, H.R., 2019. Isotopic compositions of sulfides in exhumed high-pressure terranes: implications for sulfur cycling in subduction zones. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 20, 3347-3374.
325. Wang, C., Liang, Y., Dygert, N., Xu, W., 2016. Formation of orthopyroxenite by reaction between peridotite and hydrous basaltic melt: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171(8-9), 77.

326. Wang, J., Su, B.X., Robinson, P.T., Xiao, Y., Bai, Y., Liu, X., Sakyi, P.A., Jing, J.J., Chen, C., Liang, Z., Bao, Z.A., 2021. Trace elements in olivine: Proxies for petrogenesis, mineralization and discrimination of mafic-ultramafic rocks. *Lithos* 388-389, 106085.
327. Widom, E., Kepezhinskas, P., Defant, M., 2003. The nature of metasomatism in the sub-arc mantle wedge: evidence from Re-Os isotopes in Kamchatka peridotite xenoliths. *Chemical Geology* 196, 283-306.
328. Wiens, D.A., Conder, J.A., Faul, U.H., 2008. The seismic structure and dynamics of the mantle wedge. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36, 421-455.
329. Wilkinson, J.J., 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience* 6, 917-925.
330. Witham, F., Blundy, J., Kohn, S.C., Lesne, P., Dixon, J., Churakov, S.V., Botcharnikov, R., 2012. SolEx: A model for mixed COHSCl-volatile solubilities and exsolved gas compositions in basalt. *Computers & Geosciences* 45, 87-97.
331. Wood, B.J., Bryndzia, L.T., Johnson, K.E., 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science* 248(4953), 337-345.
332. Woodland, S.J., Pearson, D.G., Thirlwall, M.F., 2002. A platinum group element and Re-Os isotope investigation of siderophile element recycling in subduction zones: comparison of Grenada, Lesser Antilles Arc, and the Izu-Bonin Arc. *Journal of Petrology* 43(1), 171-198.
333. Workman, R.K., Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters* 231(1-2), 53-72.
334. Wykes, J.L., O'Neill, H.S.C., Mavrogenes, J.A., 2014. The effect of FeO on the sulfur content at sulfide saturation (SCSS) and the selenium content at selenide saturation of silicate melts. *Journal of Petrology* 55, 1407-1424.
335. Yaxley, G.M., Green, D.H., 1998. Reactions between eclogite and peridotite: mantle refertilisation by subduction of oceanic crust. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 78(2), 243-255.
336. Yaxley, G.M., Sobolev, A.V., 2007. High-pressure partial melting of gabbro and its role in the Hawaiian magma source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154, 371-383.
337. Yoder Jr, H.S., Tilley, C.E., 1962. Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology* 3(3), 342-532.
338. Zelenski, M., Kamenetsky, V.S., Hedenquist, J., 2016. Gold recycling and enrichment beneath volcanoes: A case study of Tolbachik, Kamchatka. *Earth and Planetary Science Letters* 437, 35-46.

339. Zelenski, M., Kamenetsky, V.S., Mavrogenes, J.A., Danyushevsky, L.V., Matveev, D., Gurenko, A.A., 2017. Platinum-group elements and gold in sulfide melts from modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka). *Lithos* 290, 172-188.
340. Zelenski, M., Kamenetsky, V.S., Mavrogenes, J.A., Gurenko, A.A., Danyushevsky, L.V., 2018. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts. *Chemical Geology* 478, 102-111.
341. Zelenski, M., Plyasunov, A.V., Kamenetsky, V.S., Nekrylov, N., Matveev, D., Korneeva, A., 2022. High-temperature water-olivine interaction and hydrogen liberation in the subarc mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 177(5), 47.
342. Zelenski, M., Kamenetsky, V.S., Nekrylov, N., Kontonikas-Charos, A., 2022. High sulfur in primitive arc magmas, its origin and implications. *Minerals* 12(1), 37.
343. Zelenski, M., Kamenetsky, V.S., Nekrylov, N., Chayka, I.F., Shcherbakov, V.D., Kontonikas-Charos, A., Pokrovsky, B.G., Korneeva, A.A., 2024. Sulfide-sulfate metasomatism and nickel release in the suprasubduction mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 626, 118500.
344. Zellmer, G.F., Edmonds, M., Straub, S.M. (Eds.), 2015. *The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas*. Geological Society, London, Special Publications 410.
345. Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 203, 103140.
346. Zhang, Y., Ni, H., Chen, Y., 2010. Diffusion data in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72, 311-408.
347. Zhang, Y., 2015. Toward a quantitative model for the formation of gravitational magmatic sulfide deposits. *Chemical Geology* 391, 56-73.
348. Zhukova, I.A., Stepanov, A.S., Jiang, S.Y., Zhimulev, F.I., Gurevich, D.V., Polonyankin, A.A., Lavrenchuk, A.V., Kotlyarov, A., 2025. Platinum-group elements geochemistry of chromite from Kondyor ultramafic intrusion, Siberia: Re-evaluation of factors controlling PGE content of intrusive chromite. *Chemical Geology*, 122871.