



УДК 549.3+553.2+552.323.6

Д. П. Савельев, Т. М. Философова

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
г. Петропавловск-Камчатский  
e-mail: savelyev@kscnet.ru*

## Магматические сульфиды в пикритах п-ова Камчатский Мыс

Изучены сульфидные образования в пикритах меловой смагинской ассоциации п-ова Камчатский Мыс. Сульфиды наблюдались в виде шариков и бесформенных выделений в составе расплавных включений в оливине и в межзерновом пространстве; они представлены пирротином, пентландитом, халькопиритом и их агрегатами, иногда со структурами распада твёрдого раствора. В сульфидных глобулях найдены выделения самородного золота и соединения палладия. Предложена модель, объясняющая наличие золота и платиноидов в магматических сульфидах в изученных пикритах влиянием мантийного плюма и примесью материала земного ядра.

Первично-магматические сульфидные образования встречаются в качестве включений в минералах-вкрапленниках и в межзерновом пространстве в различных вулканических породах. В лавах вулканов Ключевской группы описаны каплевидные включения сульфидов в магнетите и плагиоклазе В. А. Вахрушевым и Б. Н. Лапиным [2]. Эти авторы описывают сульфидные капли с неоднородным строением, в числе минералов определены пирротин, пентландит и, предположительно, халькопирит. В продуктах БТТИ (лавах, бомбах и лапиллях) В. М. Округиным установлены следующие сульфиды: пирит, пирротин, халькопирит, пентландит и сульфид железа, меди и никеля [5]. Сульфидные глобулы имеют размер до 30 мкм, они наблюдались в основном в виде включений в фенокристаллах плагиоклаза, оливина, пироксена, шпинелида и в плагиоклазовых лапиллях. Доказательством первично-магматического генезиса сульфидов является форма их выделения — в виде сферических или каплевидных глобулей, а также нахождение их в качестве минералов-узников в фенокристаллах ранних магматических минералов. Авторы отмечают крайнюю редкость таких сульфидных образований; в частности для продуктов БТТИ сульфиды, самородные и интерметаллические соединения составляют ~1:10 000 по отношению к шпинелидам [5].

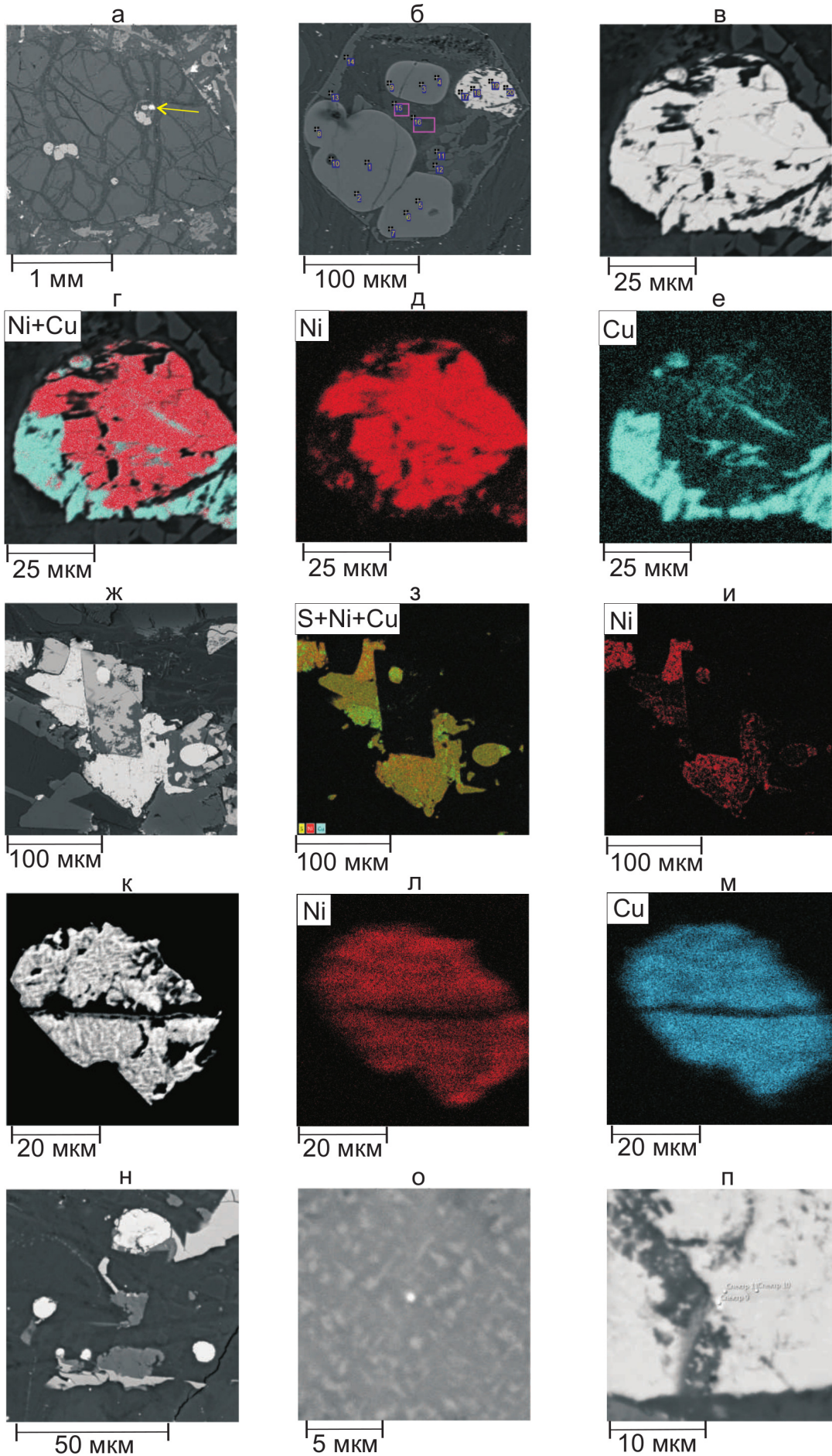
Важность изучения магматических сульфидов в вулканических породах связана с тем, что при фракционировании именно сульфидная жидкость концентрирует в себе благородные металлы — элементы платиновой группы (ЭПГ) и золото. Это определяется очень высокими коэффициентами разделения сульфид/силикат для этих элементов, примерно  $10^3$  для золота и  $10^4$ – $10^5$  для ЭПГ [18]. А эти элементы, по современным представлениям, имеют достаточно большие концентрации в земном яд-

ре (в 500–800 раз выше, чем в примитивной мантии) [17]. Поэтому даже небольшая примесь материала ядра в мантийном источнике может быть выявлена в изверженных породах путём анализа спектров ЭПГ и золота и межэлементных соотношений [напр. 16]. Учитывая современные аналитические методы, позволяющие определять содержания ЭПГ на уровне г/т при точечном анализе рудных фаз в аншлифах, магматические сульфиды являются очень перспективным объектом для петрологических исследований.

Нами изучены сульфидные образования в меловых пикритах смагинской ассоциации п-ова Камчатский Мыс. Поскольку в офиолитах п-ова Камчатский Мыс проявлена деятельность мантийного плюма, на этих породах можно проверять петрологические модели влияния источников вещества на состав различных фаз.

В южной части п-ова Камчатский Мыс развиты породы меловой офиолитовой ассоциации, включающей гипербазиты, габбро, долериты, базальты, гиадокластиты и карбонатно-кремнистые породы [1, 15]. Среди базальтов описаны породы различных геохимических типов, в том числе толеитовые базальты типа MORB, ферробазальты, обогащённые толеиты и щелочные базальты типа OIB [6, 9, 14, 19]. Минералогические, геохимические и изотопные характеристики вулканитов позволяют связать происхождение смагинской ассоциации с меловой деятельностью Гавайского мантийного плюма [10, 11, 19, 20].

Изученные породы являются плагиоклазовыми пикритами (океанитами), они найдены в зоне серпентинитового меланжа к востоку от гипербазитового массива г. Солдатской [7, 8]. Породы порфиоровые, вкрапленники оливина размером 3–7 мм составляют 40–60% объёма породы. Магнезиальность большинства зёрен оливина 87–90 мол. % Fo. Наблюдаются



**Рис. 1.** Изображения сульфидов, полученные на микрозонде (б) и электронном микроскопе (а, в-п). а — вкрапленник оливина с включениями шпинели и многофазным включением, состоящим из зёрен шпинели, клинопироксена, серпентинизированного стекла и сульфидного глобуля (показан стрелкой); б — многофазное включение с сульфидным глобулем; в-е — сульфидный глобуль, в — в отражённых электронах, г-е — в рентгеновском излучении (г — суммарное изображение  $NiK_{\alpha} + CuK_{\alpha}$ , д —  $NiK_{\alpha}$ , е —  $CuK_{\alpha}$ ); ж-и — скопление сульфидных выделений в основной массе, ж — в отражённых электронах, з-и — в рентгеновском излучении (з — суммарное изображение  $SK_{\alpha} + NiK_{\alpha} + CuK_{\alpha}$ , и —  $NiK_{\alpha}$ ); к-л — сульфидное выделение со структурой распада на никелистую и медную фазы (к — изображение в отражённых электронах, л-м — в рентгеновском излучении); н — сульфидные шарики; о — выделение золота в сульфиде (яркая точка), видна также структура распада сульфида на две фазы; п — выделение паоловита ( $Pd_2Sn$  в сульфиде — светлое пятно в центре рисунка (спектр 9)).

единичные крупные зональные вкрапленники плагиоклаза с составом от 90% An в центре до 78% An в краевой части. К субфенокристам можно отнести зёрна хромшпинелида до 0,5 мм размером. Основная масса состоит из плагиоклаза, клинопироксена, рудных минералов и различного количества разложенного стекла. Среди описанных пород встречаются как полнокристаллические разности с долеритовой структурой, так и породы с дендритовыми выделениями клинопироксена и измененным стеклом в интерстициях. Пикриты образовались из примитивных расплавов с высоким содержанием MgO при повышенных степенях плавления неистощенного мантийного субстрата, в процессе кристаллизации они дополнительно аккумулировали оливин [8].

Представленная работа посвящена сульфидным образованиям, наблюдаемым в изученных пикритах в виде шариков, округлых и бесформенных выделений как в составе расплавных включений в оливине (рис. 1, а-в), так и в межзерновом пространстве в основной массе (рис. 1, ж-и). Сульфиды составляют доли процента в объёме породы, размер выделений — до 0,3 мм. Сульфидные глобули внутри вкрапленников оливина наблюдаются как в виде отдельных шариков, так и в составе крупных расплавных включений вместе с зёрнами шпинели и агрегатом клинопироксена и измененного стекла. В целом, среди расплавных включений, наблюдаемых в оливине, преобладают включения, состоящие из клинопироксена и стекла, без сульфида. Это говорит о том, что рост оливина и захват включений произошёл после ликвационного разделения сульфидной и силикатной жидкостей и слияния мелких, равномерно распределённых капелек сульфидной жидкости в достаточно крупные капли. Об этом же говорит и сходство составов (точнее — однотипное разнообразие) сульфидных образований, наблюдаемых в виде включений в оливине и в межгранулярном пространстве в основной массе.

Состав сульфидов был изучен в полированных образцах на микрозонде (САМЕВАХ-244 с энерго-дисперсионным спектрометром X-MAX (Oxford)) (130 анализов) и сканирующем электронном микроскопе («VEGA-3» с энергетическим спектрометром X-MAX (Oxford)) (72 анализа) в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Большинство сульфидных образований имеет непостоянный состав, в основном они представляют собой смесь пентландита и халькопирита с различным соотношением Ni и Cu (рис. 2) и с примесью Co. Содержания Co обычно не превышают 1 ат.%, только в одном анализе пентландита — 2,96 ат. % (3,85 вес. % Co). В табл. 1 приведён пример нескольких анализов в пределах одного из сульфидных выделений. Часть сульфидных агрегатов образована обособленными фазами пентландита и халькопирита (рис. 1, г, д, е), встречаются также более однородные агрегаты, в которых при больших увеличениях видна структура распада с закономерным чередованием микроучастков, обогащённых никелем, с микроучастками, обогащёнными медью (рис. 1, к; рис. 3). Иногда наблюдаются однородные образования пирротинового состава с небольшой примесью никеля — в виде отдельных сульфидных шариков или в составе пентландит-халькопиритовых агрегатов. Вблизи одного из сульфидных выделений сложного состава встречены два зёрна борнита (судя по анализу — с включениями халькопирита) размером около 2 мкм.

Необходимо отметить, что во всех полученных анализах сульфидов железо преобладает над никелем, иногда в несколько раз (в ат. %). Сульфидные агрегаты сходного состава (Co-Cu-содержащий пентландит с высокой железистостью и пониженным содержанием никеля) отмечены в виде линзовидных и каплевидных выделений в ультраосновных лампрофирах западного склона Полярного Урала [12], авторы предполагают, что они могли сформироваться в ходе ликвационного обособления сульфидного расплава.

При просмотре сульфидных выделений на сканирующем микроскопе при максимальных увеличениях была сделана очень интересная находка. В двух сульфидных глобулях были обнаружены изометричные включения самородного золота размером менее 0,5 микрона (рис. 1, о). Область возбуждения в 1,5 раза больше зёрна золота, отсюда — захват вмещающей матрицы сульфида. Поэтому максимальное содержание золота (из трёх анализов одного включения) получилось 2,08 ат. % (8,22 вес. %). В другом включении анализ показал 1,2 ат. % Ag и 0,52 ат. % Au (2,65 вес. % Ag и 2,11 вес. % Au),



Таблица 1. Представительные анализы сульфидов из пикритов п-ова Камчатский Мыс

Номер спектра	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
S	49,44	49,14	49,11	49,02	49,31	48,04	47,04	48,47	49,82	47,95	47,31
Fe	50,03	48,88	26,87	26,85	25,84	31,65	33,91	33,17	28,26	33,56	33,02
Co	0,31	0,19	0,00	0,14	0,19	0,76	0,19	0,62	0,31	0,67	0,65
Ni	0,23	1,78	2,35	3,29	1,89	19,54	18,86	17,73	5,34	17,82	15,12
Cu			21,66	20,70	22,77				16,28		3,90
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
минерал	Pr	Pr	Ср	Ср	Ср	Pn	Pn	Pn	Ср + Pn	Pn	Ср + Pn

Значения даны в атомных процентах, анализы приведены к сумме 100%.

Pr – пирротин, Ср – халькопирит, Pn – пентландит.

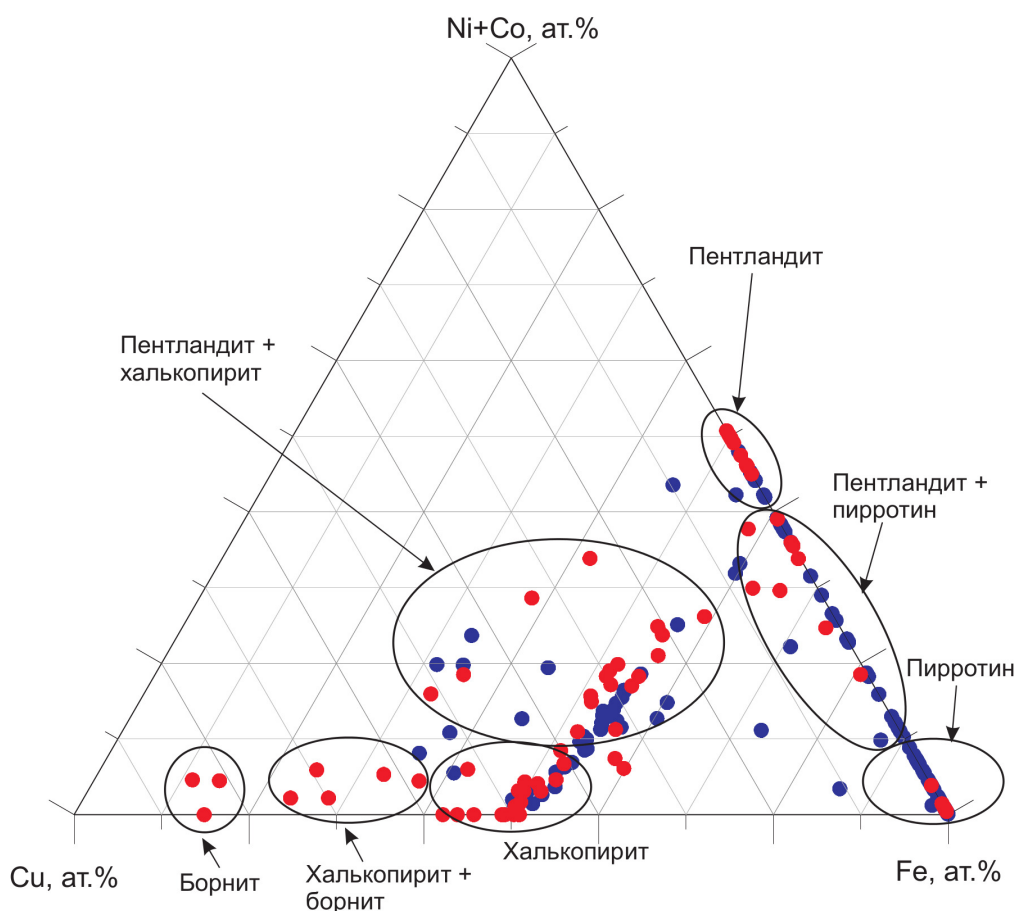
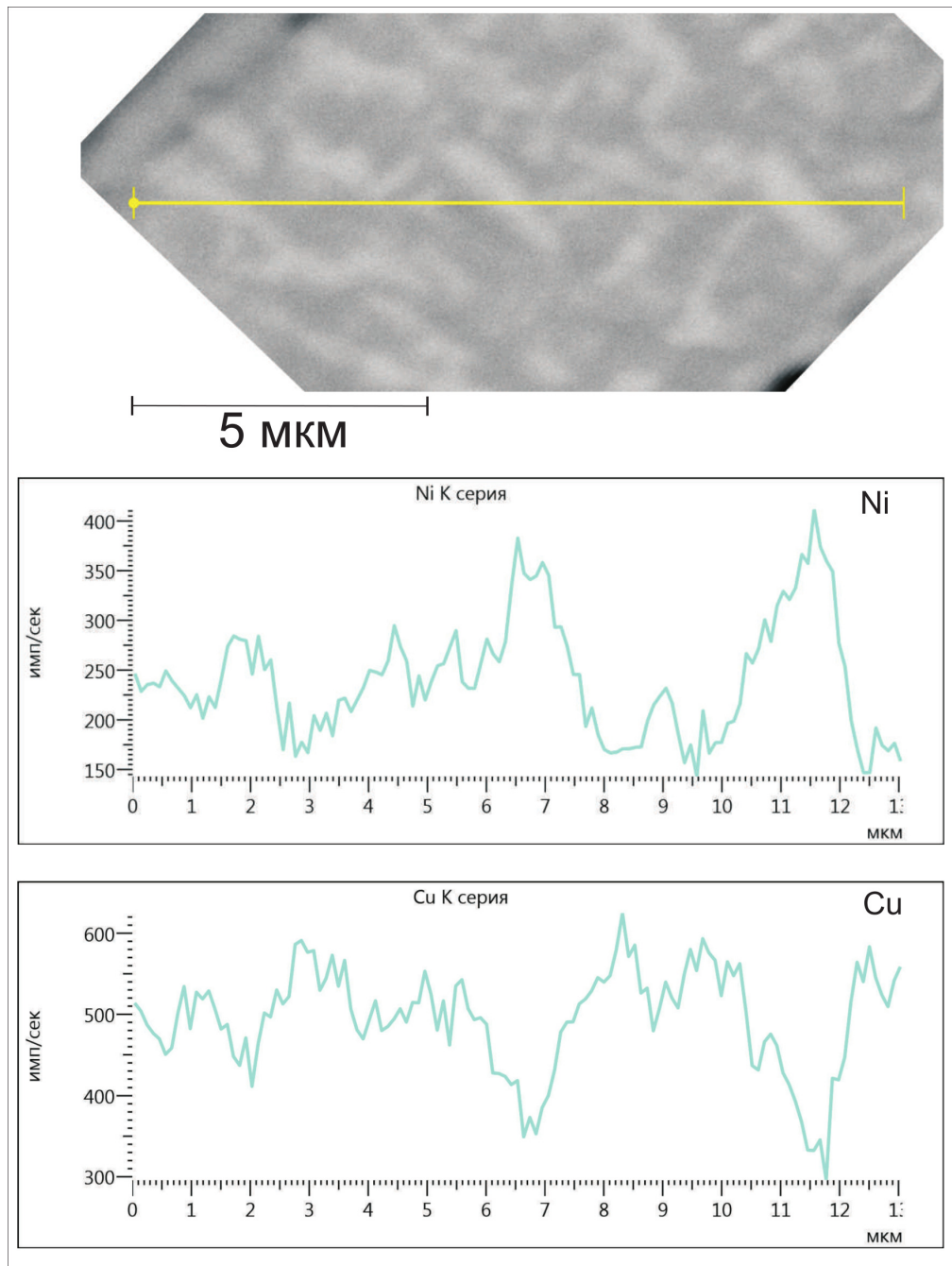


Рис. 2. Состав сульфидных выделений в пикритах п-ова Камчатский Мыс на треугольном графике Cu-Fe-(Ni + Co). Синие точки – анализы, полученные на микрозонде, красные – на сканирующем электронном микроскопе.

т. е. без учёта сульфидов выделение соответствует золотосодержащему серебру.

После находки золота сульфидные глобулы были ещё раз детально исследованы на сканирующем микроскопе для выявления ярких (в отражённых электронах) фаз. В трёх сульфидных глобулах (один из них – с выделением золота) было обнаружено ещё 8 выделений, представляющих из себя

соединение палладия и олова. Максимальный размер – 1 мкм (в основном мельче 0,5 мкм) (рис. 1, п). В анализ попадал вмещающий сульфид, поэтому состав минерала можно только оценить по соотношению Pd и Sn (примерно 2:1), видимо, обнаруженный минерал – паоловит ( $Pd_2Sn$ ). Максимальное содержание Pd в полученных анализах – 25,33 вес. %. В одном из выделений кроме олова анализ показал



**Рис. 3.** Интенсивность спектров никеля и меди по профилю через сульфидное выделение со структурой распада. Видно, что содержания Ni и Cu находятся в противофазе. На изображении в отражённых электронах более светлые участки — никелистая фаза, более тёмные — медистая фаза.

наличие сурьмы. Также было найдено выделение галенита размером около 1 мкм.

Самородное золото в вулканических породах находили на Камчатке в эксгальциях БТТИ [3]. Однако наша находка интересна тем, что золото и золотосодержащее серебро заключены в магматических сульфидах, т. е. имеют магматический генезис, а не гидротермальный или эксгальционный. Кроме того, наряду с золотом мы обнаружили соединение палладия. Такая ассоциация (золото и платиноиды) характерна для сульфидных руд магматическо-

го происхождения, в частности для месторождений Норильского рудного поля [напр., 13]. Однако, в большинстве таких месторождений сульфиды часто перемещены более поздними процессами и оторваны от рудоносных массивов. Поэтому, несмотря на очень хорошую изученность этих объектов, споры о генезисе сульфидов и источниках благородных металлов в них далеко не закончены. В офиолитовом комплексе п-ова Камчатский Мыс выделения золота и платиноидов были найдены Р. М. Новиковым в вебстеритах [4]. Находки благородных

металлов в сульфидах пикритов смагинской ассоциации косвенно свидетельствуют о генетической связи пикритов с нижними частями офиолитового комплекса. Кроме того, важность наших находок состоит в том, что мы можем изучить результат разделения сульфидной и силикатной фаз на достаточно ранней стадии. Доказательствами именно магматического генезиса сульфидов в изученных нами пикритах являются следующие факты: 1) положение части сульфидных образований внутри вкрапленников оливина; 2) составы сульфидных образований, как результат распада твёрдого раствора, кристаллизовавшегося из сульфидного расплава, причём все разнообразие составов наблюдается и в сульфидных глобулах внутри вкрапленников оливина, и в сульфидах основной массы; 3) некоторые сульфидные выделения имеют форму шариков или капель. Вкрапленники оливина серпентинизированы незначительно, что говорит о том, что породы не подвергались воздействию рудоносных растворов.

Находка самородного золота и платиноидов в изученных сульфидных включениях вполне закономерна. Можно предложить такую логическую схему:

– происхождение офиолитовой ассоциации п-ова Камчатский Мыс связано с меловой деятельностью Гавайского мантийного плюма;

– некоторые мантийные плюмы (в том числе Гавайский) зарождаются на границе ядра и мантии, т. е. могут поднимать к поверхности вещество ядра Земли, обогащенное ЭПГ и золотом;

– коэффициенты разделения сульфид/силикат для ЭПГ и золота превышают  $10^3$ , поэтому в расплаве, содержащем сульфид, основная масса благородных металлов растворена в сульфидной жидкости;

– изученные пикриты образовались при высоких степенях плавления ультраосновного источника, значит весь сульфид перешел в расплав, поэтому почти вся масса ЭПГ и Au, растворенных в сульфиде, также перешла из источника в расплав, что дополнительно обогатило первичные магмы;

– при кумулятивном обогащении пикритов оливином происходило также их обогащение сульфидами — в виде захваченных глобул в фенокристаллах оливина и в результате кумуляции капель сульфидной жидкости (из-за их высокой плотности).

Всё это должно было привести к тому, что пикриты оказались бы обогащены ЭПГ и золотом. Выделения золота и соединения палладия в сульфидах нам удалось обнаружить. Согласно предлагаемой модели, источником этих металлов является ядро Земли.

Для тестирования данной модели необходимо получить данные о содержаниях ЭПГ в породе в целом и в сульфидной фазе. Возможную примесь материала внешнего ядра Земли можно также оценить, получив данные по изотопному составу Os или Ag в породах и сульфидах.

## Список литературы

1. Бояринова М. Е., Вешняков Н. А., Коркин А. Г., Савельев Д. П. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Изд. 2-е. Серия Восточно-Камчатская. Лист 0–58–XXVI, XXXI, XXXII (Усть-Камчатск). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2007. 226 с. +2 вкл.
2. Вахрушев В. А., Лапин Б. Н. Первично магматические сульфидные образования в лавах Камчатки и Курильских островов // Геология рудных месторождений. 1967. № 3. С. 74–78.
3. Вергасова Л. П., Старова Г. Л., Серафимова Е. К. и др. Самородное золото вулканических эксгальций шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2000. № 5. С. 19–27.
4. Новаков Р. М., Иванов В. В., Трухин Ю. П. Находка золото-платиноидно-медно-никелевой минерализации в оливиновых вебстеритах п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Никеленосные провинции Дальнего Востока: материалы конференции с международным участием, Петропавловск-Камчатский, 10–12 октября 2012 г. / Отв. ред. Трухин Ю. П. Петропавловск-Камчатский, НИГТЦ ДВО РАН. 2012. С. 47–52.
5. Округин В. М. О рудных минералах продуктов Большого Трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1979. № 2. С. 59–71.
6. Портнягин М. В., Савельев Д. П., Хёрнле К. Плюмовая ассоциация меловых океанических базальтов Восточной Камчатки: особенности состава шпинели и родоначальных магм // Петрология. 2005. Том. 13. № 6. С. 626–645.
7. Савельев Д. П. Меловые пикриты Восточной Камчатки: новые данные // Материалы конференции, посвящённой Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН. 2013. С. 118–123.
8. Савельев Д. П. Плагноклазовые пикриты п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2014? В печати.
9. Савельев Д. П. Внутриплитные щелочные базальты в меловом аккреционном комплексе Камчатского полуострова (Восточная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2003. № 1. С. 14–20.
10. Савельев Д. П. Внутриплитные вулканические образования в составе меловых океанических комплексов Восточной Камчатки. Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. М., 2004. 23 с.
11. Савельев Д. П., Философова Т. М. Минералогические особенности меловых щелочных базальтов п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. 2005. № 5. С. 94–102.
12. Соболева А. А., Шишкин М. А., Романова Н. В. и др. Ультраосновные лампрофиты западного склона Полярного Урала // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2007. № 3 (147). С. 2–7.
13. Спиридонов Э. М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Том. 51. № 9. С. 1356–1378.

14. Федорчук А. В., Пейве А. А., Гулько Н. И., Савичев А. Т. Петрохимические типы базальтов офиолитовой ассоциации полуострова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Геохимия. 1989. № 12. С. 1710–1717.
15. Хотин М. Ю., Шапиро М. Н. Офиолиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): строение, состав, геодинамические условия формирования // Геотектоника. 2006. № 4. С. 61–89.
16. Chazey W. J., Neal C. R. Platinum-group element constraints on source composition and magma evolution of the Kerguelen Plateau using basalts from ODP Leg 183 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69. № 19. P. 4685–4701.
17. McDonough W. F. Compositional model for the Earth's core. In: Carlson R. W. (Ed.), *The Mantle and Core, Treatise on Geochemistry*. Vol. 2. Elsevier-Pergamon, Oxford. 2003. P. 547–568.
18. Mungall J. E., Brenan J. M. 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*. 2014. Vol. 125. P. 265–289.
19. Portnyagin M., Savelyev D., Hoernle K. et al. Mid-Cretaceous Hawaiian tholeiites preserved in Kamchatka. *Geology*. 2008. Vol. 36. № 11. P. 903–906.
20. Portnyagin M., Hoernle K., Savelyev D. Ultra-depleted melts from Kamchatkan ophiolites: Evidence for the interaction of the Hawaiian plume with an oceanic spreading center in the Cretaceous? // *Earth and Planetary Science Letters*. 2009. Volume 287. Issue 1–2. P. 194–204.