

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОГО ФЛЮИДА С МИНЕРАЛАМИ КУМУЛУСА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ИНТРУЗИЙ ПРИ 950°C И 200 МПа

© 2021 г. А. Г. Симакин<sup>a, b, \*</sup>, Т. П. Салова<sup>a, \*\*</sup>, О. Ю. Шапошникова<sup>a</sup>,  
С. И. Исаенко<sup>c</sup>, А. Н. Некрасов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, н/г Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup>Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт геологии Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

\*e-mail: simakin@iem.ac.ru

\*\*e-mail: salova@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 24.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Для ультрабазит-базитовых интрузий субдукционного происхождения и ультрабазит-щелочных интрузий на стадии магматической кристаллизации характерна высокая летучесть кислорода, включающая крупномасштабное сульфидообразование. На магматической стадии образования таких интрузий ЭПГ рассеиваются в минералах кумулуса, а не концентрируются в сульфидах. Нами экспериментально показано, что взаимодействие  $\text{CO}_2$  с оливином, характерным минералом базитовых-ультрабазитовых интрузий, в субсолидусных условиях ( $P = 200$  МПа,  $T = 950^\circ\text{C}$ ) ведет к окислению фаялитового минала и восстановлению флюида. Установлено, что в условиях низкой активности кремнезема во флюиде содержание  $\text{CO}$  достигает максимального значения 14 мол. %, отвечающего летучести кислорода QFM-2. При таком содержании  $\text{CO}$  платина из стенок ампулы растворяется во флюиде в виде карбонильных комплексов и переотлагается вместе с новообразованной шпинелью в трещинах в оливине. Экспериментально подтверждено, что при реакции пирротина с флюидом  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в тех же условиях происходит восстановление флюида с понижением летучести кислорода до уровня, близкого к буферу QFM. Анализ состава этого флюида в ловушке из альбитового стекла методом микро-рамановской спектроскопии показал наличие насыщенных ( $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{CH}_4$ ) и ненасыщенных (функциональные группы  $\text{CH}=\text{CH}$  и  $=\text{CH}_2$ ) углеводородов,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и сероводорода. Проведение опытов в платиновых ампулах буферировало летучесть серы на уровне буфера Pt-PtS, что обеспечивало низкое содержание соединений серы во флюиде и растворение платины в форме карбонила. В эксперименте наблюдалась кристаллизация из такого флюида изоферроплатины. Получены предварительные данные, указывающие на то, что содержащий  $\text{CO}$  флюид выщелачивает хром из хромшпинели. Это приводит к увеличению диапазона вариаций соотношения  $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr})$  в поверхностном слое шпинели при постоянном значении отношения  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Cr})$ . Все установленные экспериментально эффекты взаимодействия флюида с минералами кумулуса ультрабазит-базитовых интрузий наблюдаются в природе. Можно ожидать, что такое взаимодействие играет важную роль при формировании месторождений ЭПГ малосульфидного типа.

**Ключевые слова:** ультрабазит-базитовые интрузии, месторождения платины, магматические сульфиды, оливин, флюид  $\text{CO-CO}_2$ , шпинель

**DOI:** 10.31857/S0869590321040063

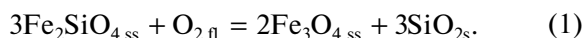
### ВВЕДЕНИЕ

Летучесть кислорода, наряду с температурой и давлением, диктует растворимость рудных компонентов во флюидно-магматических рудных системах. Основные компоненты флюида — вода и углекислота — являются сильными окислителями. При дегазации расплава выделяются именно

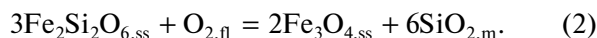
$\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , поскольку даже при низкой летучести кислорода (малой величине отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) содержание восстановленных компонентов системы C-O-H, таких как  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , очень мало в связи с их малой растворимостью в расплаве. В связи с этим, при уравнивании выделившегося при дегазации флюида с преобладанием во-

ды и углекислоты, происходит окисление расплава (Simakin et al., 2012).

Вода и углекислота также образуются при декарбонатизации и дегидратации как при контактном, так и при региональном метаморфизме. Окисленные компоненты флюида при субсолидных температурах реагируют с кумулюсными минералами, содержащими закисное железо, и восстанавливаются. Наибольшую активность в редокс-реакциях проявляют оливин и сульфиды. Еще в 1991 г. И. Кармайкл (Carmichael, 1991) показал, что в магматических расплавах в присутствии оливина и кварца (в сухих риолитах, пантелеритах) летучесть кислорода буферизуется реакциями, не зависящими от состава флюида:



В отсутствие кварца летучесть кислорода буферизуется кремнеземом в расплаве. В работе (Carmichael, 1991) показано, что летучесть кислорода в сухих риолитах Йелоустона ниже QFM буфера. В пантелеритах  $f\text{O}_2$  много ниже (QFM-2.5), что может быть связано с низкой активностью кремнезема в щелочном расплаве. По расчетам (Carmichael, 1991), окисление ферросилитового минерала ортопироксена, типичного минерала ультраосновных и основных пород, задает даже более низкую летучесть кислорода, чем оливин:



Температуры равновесий (реакции (1), (2)) в мало-водных кислых расплавах (900–1100°C), рассмотренных в (Carmichael, 1991), приближаются к субсолидным температурам, характерным для кумулуса базит-ультрабазитовых интрузий.

Кумулус базит-ультрабазитовых интрузий формируется в результате компакци и конвективного обмена с магмой в широком диапазоне температур, начиная с температуры ликвидуса оливина и пироксенов и кончая температурой остаточного расплава. Наглядно это можно проиллюстрировать на результатах термодинамического моделирования фракционной кристаллизации одной из исходных магм (B1, (Barnes et al., 2010)) расслоенной серии Бушвельдского массива при давлении 250 МПа и  $f\text{O}_2 = \text{QFM}$ , по (Jolayemi et al., 2020). Кумулус гарцбургитового состава (*Orx + Pl*) формируется в температурном интервале 1150–1130°C. Эта оценка близка температуре равновесия (1150°C) пироксен–плагиоклаз по изотопам кислорода в породах рифа Меренского (Бушвельд) (Harris et al., 2005). Температура уравнивания изотопного состава кислорода в паре оливин–пироксен в нижней зоне Бушвельдского массива также близка к 1150°C (Harris et al., 2005). По данным термодинамического моделирования (Jolayemi et al., 2020), при фракционной кристаллизации состава B1 (951°C) остаточный расплав достигает риоли-

тового состава ( $\text{SiO}_2 = 69$  мас. %). Температура уравнивания железо-магниевого отношения клино- и ортопироксенов в Йоко-Довыренской интрузии (составы минералов из (Кислов, 1998)), найденная по термобарометру (Putirka, 2005), составляет 1050–1080°C. Для наших экспериментов по изучению взаимодействия минералов кумулуса и флюида мы выбрали температуру 950°C, поскольку она близка к температуре окончания магматического этапа формирования ультрабазит-базитовых интрузий.

При атмосферном давлении окисление оливинов применялось при изучении дефектной структуры как природных, так и деформированных в эксперименте минералов (Jaoul et al., 1979). Изучение окисления оливина на воздухе при  $T = 900^\circ\text{C}$  показало, что в основном образуется магнетит, в небольшой пропорции гематит (Knafelc et al., 2019). Кристаллы магнетита сростаются с оливином по кристаллографическим плоскостям с максимальной плотностью кислорода.

Включения шпинели в оливине рассматриваются как проявление повышенной летучести кислорода в мантии или в интрузивах. Тот факт, что окисление оливина сопровождается восстановлением флюида, не принимается во внимание. Термодинамические расчеты показывают, что при реакции флюида состава C-O-H с оливином, летучесть кислорода понижается вплоть до уровня QFM-2 (Simakin et al., 2019a). При этом образуется монооксид углерода, который в условиях верхней коры является хорошим растворителем для платины (Simakin et al., 2016, 2021). При высокой летучести кислорода в первичном водно-углекислом флюиде также наблюдается повышенная растворимость благородных металлов (Au и PGE) в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов (Sassani, Shock, 1998; Pokrovski et al., 2008). Таким образом, поведение благородных металлов в процессе рудообразования на позднемагматической, посткумуляной стадии определяется редокс-реакциями флюид–порода.

При соблюдении определенных физико-химических условий: достаточная концентрация серы и железа, низкая степень окисления расплава – происходит отделение Cu-Ni-Fe сульфидной жидкости. Сульфидный расплав концентрирует ЭПГ (элементы платиновой группы). На постмагматической стадии сульфидсодержащий кумулус также может окисляться флюидом, а ЭПГ экстрагироваться, перераспределяться и концентрироваться в малосульфидных рудах. Экспериментально было всесторонне изучено взаимодействие пирротина с низкотемпературными гидротермальными растворами и флюидами в условиях переменных Eh-pH (например, Belzile et al., 2004). Взаимодействие пирротина с водно-углекислым

Таблица 1. Составы исходных материалов (мас. %)

Компоненты	MgCO <sub>3</sub>	(Mg <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O)*	Альбит (10)	Оливин (10)	FeS (5)	FeS (8)
SiO <sub>2</sub>	6.89		68.66	40.52		—
TiO <sub>2</sub>	0.001					—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00		19.92			—
MgO	44.02	43.10		47.81		—
FeO	0.06			11.07	62.74	61.52
MnO	0.003			0.12		—
CaO	0.93		0.09	0.06		—
Na <sub>2</sub> O	0.00		11.11			—
K <sub>2</sub> O	0.00		0.23			—
S	0.00				37.26	37.78
H <sub>2</sub> O	0.00	19.25			Fe/S (ат.)	
CO <sub>2</sub>	48.10	37.64			0.96	0.93
Sr	3.9					—
Co	1.4					—
Ni	495			4200		—
Cu	0.78					—
Pb						2500
S	95.9					—
Au						2000
Pt	0.89					2500
Cr	6.8					

Примечание. Здесь и в последующих таблицах оксиды даны в мас. %, элементы — в ррт.

\* Состав рассчитан по химической формуле.

флюидом в субсолидусных условиях не изучалось.

Нами экспериментально исследованы реакции оливина и пирротина с водно-углекислым флюидом при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 200$  МПа. Методами микро-рамановской спектроскопии установлено образование СО и углеводородов в процессе восстановления флюида. Отмечено растворение платины и кристаллизация минералов системы Pt-Fe из флюида. Показано, что в процессе окисления оливина его магнезиальность возрастает от  $Fo_{89}$  до  $Fo_{95}$ .

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

*Исходные материалы.* В экспериментах использовался оливин из перидотитовых ксенолитов вулкана Авача (Камчатка). Также использовались природный пирротин и хромшпинель из Хибинского массива, синтетический троилит. В первых экспериментах в качестве источника водно-углекислого флюида использовался гидромагнетит, реактив марки ХЧ. В дальнейшем в качестве ис-

точника CO<sub>2</sub> использовался природный магнезит (Южный Урал), любезно представленный нам Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва). Состав магнезита определялся на микрозонде и методом ICP-MS (ИПТМ РАН, Черноглавка). Сухое альбитовое стекло для флюидной ловушки получалось из природного альбита из пегматитов Калбинского хребта (Казахстан). Составы использованных фаз представлены в табл. 1. Практически все эксперименты были проведены с сухим CO<sub>2</sub> для того, чтобы избежать эффекта окисления флюида за счет выравнивания давления водорода в ампуле и в сосуде высокого давления. Для просушки все снаряженные капсулы прогревались до 220°C в течение 1–1.5 ч до эксперимента, продувались аргоном и заваривались.

*Техника эксперимента.* Эксперименты проводились на аппарате высокого газового давления в ИЭМ РАН (Черноглавка). Сосуд аппарата из нержавеющей стали имел объем 262 см<sup>3</sup>, рабочая среда аргон. Температура измерялась и регулировалась с помощью Pt-Rh термопар, длина безградиентной зоны в печи составляла 40–50 мм. Давле-

Таблица 2. Условия экспериментов

Опыт	Источник флюида	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> · мас. %	Фаза	Длительность, час	Продукты опыта	Комментарий
Ab78	FeCO <sub>3</sub>	0	Хромшпинель	4	Ямки травления на поверхности кристалла хромита, шарики закалочного стекла	с <i>Ab</i> ловушкой, 1000°C
Ab85	Гидромагнезит (Mg <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O)	19	Пирротин	2	Крупные октаэдры шпинели и почковидный пирротин с микро-выделениями PtFe	с <i>Ab</i> ловушкой
O53	MgCO <sub>3</sub>	0	Троилит + Fe	2	Крупные кристаллы PtFe на смеси MgO и FeS, кристаллы, близкие к Pt <sub>3</sub> Fe в альбитовой ловушке	с <i>Ab</i> ловушкой
O54	MgCO <sub>3</sub>	0	Оливин	2	Ориентированные кристаллы шпинели на поверхности оливина	с <i>Ab</i> ловушкой, оливин в контакте с магнезитом
O55	MgCO <sub>3</sub>	0	Оливин	2	Кристаллы шпинели с платиной в трещинах оливина	без <i>Ab</i> ловушки, оливин и магнезит в отдельных ампулах
O64	MgCO <sub>3</sub>	0	Троилит	2	Ямки растворения на поверхности пирротина, кристаллы PtS на периклазе	<i>Ab</i> ловушка не спеклась

ние измерялось пьезодатчиком с точностью до 5%. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ , давление контролировалось с точностью  $\pm 1\%$ . Закалка осуществлялась за счет отключения нагрева при продолжающемся водяном охлаждении со скоростью  $150^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Эксперименты проводились в платиновых ампулах в основном по двухампульной методике. Альбитовое стекло флюидной ловушки помещалось в малую открытую ампулу, закрепленную внутри большой заваренной ампулы с источником флюида и исследуемой фазой. Флюид заполнял пористое пространство порошка стекла. Опыты проводились при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 200$  МПа в течение 2 ч. При температуре опыта ниже плавления, но выше  $T_g$  порошок спекался в плотное стекло с пузырями с захваченным экспериментальным флюидом. В некоторых опытах исследуемая фаза и источник флюида помещались в одну ампулу и заваривались. Условия опытов представлены в табл. 2.

**Рамановская спектроскопия.** Включения флюида в альбитовом стекле были проанализированы в ИГ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, ЦКП Геонаука) на рамановском спектрометре высокого разрешения LabRam HR800 (Horiba, Jobin Yvon) с использованием внешнего Ar<sup>+</sup> лазера

(514.5 нм, мощность 1.2 мВт). Спектрометр сопряжен с оптическим микроскопом Olympus BX41, использовался объектив 50 $\times$ . Спектры записывались в диапазоне 100–4000 см<sup>-1</sup> с использованием решетки спектрометра 600 линий/мм. Размер конфокального отверстия – 300 мкм, щели – 100 мкм. Поперечник анализируемой области составлял около 5 мкм. Каждый спектр накапливался в трех циклах измерений длительностью 10 с. Измерения проводились при комнатной температуре.

**Анализ на микрозонде.** Фазовый состав продуктов каждого опыта изучался в ИЭМ РАН (Черноголовка). Образцы для анализа закреплялись в шашках из полистирола, отполированных с одной стороны. Химические анализы и снимки поверхности были выполнены с использованием SEM CamScan MV2300 и Tescan Vega TS5130MM с энергодисперсионным спектрометром (INCA Energy 450). Спектрометр оснащен полупроводниковым Si (Li) детектором INCA PentaFET X3. Все фазы анализировались при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток поглощенных электронов на образце  $I_e$  составлял 0.1–0.2 нА. Наименьший диаметр луча составлял 0.2 мкм для точечного фазового анализа; некоторые стекла анализировались с использованием прямоугольной области

Таблица 3. Состав оливинов

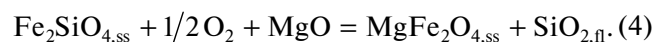
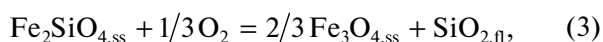
Компоненты	Опыт O54, поверхность				Опыт O54, срез			
SiO <sub>2</sub>	38.95*	41.43	41.44	41.46	40.34	40.03	40.83	41.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.21	0.24	0.21	0.12	0.30	0.00	0.24
MgO	52.35	51.32	50.90	52.06	48.33	49.20	53.13	53.49
FeO	7.09	6.55	6.12	5.37	10.61	9.62	5.37	4.88
MnO	0.03	0.08	0.21	0.05	0.10	0.32	0.01	0.05
CaO	0.45	0.01	0.11	0.22	0.04	0.07	0.05	0.05
NiO	0.07	0.40	0.81	0.33	0.35	0.47	0.46	0.16
Pt	0.45	0.00	0.17	0.30	0.13	0.00	0.14	0.00
Mg#	92.9	93.2	93.5	94.5	88.9	89.8	94.6	95.1

\* Новообразованный из MgO оливин.

сканирования шириной до 50–80 мкм. Результаты измерений обрабатывались программным комплексом INCA Energy 200.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Реакция оливина и CO<sub>2</sub>.** Состав исходного оливина  $Fo_{88.4 \pm 0.3}$ , содержание NiO  $0.41 \pm 0.1$  мас. %. Источником флюида был природный магнезит. В одном эксперименте оливин и магнезит размещались в большой ампуле, а в малой ампуле флюидная ловушка из альбитового стекла. Во втором эксперименте без ловушки оливин и магнезит размещались в разных ампулах. В обоих случаях при реакции оливина и углекислого флюида образовалась шпинель с высоким содержанием магнезиоферрита (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), а магнезиальность оливина возросла от  $Fo_{88}$  до максимального значения  $Fo_{96}$ . Наиболее распространенное значение  $Fo_{95}$ .

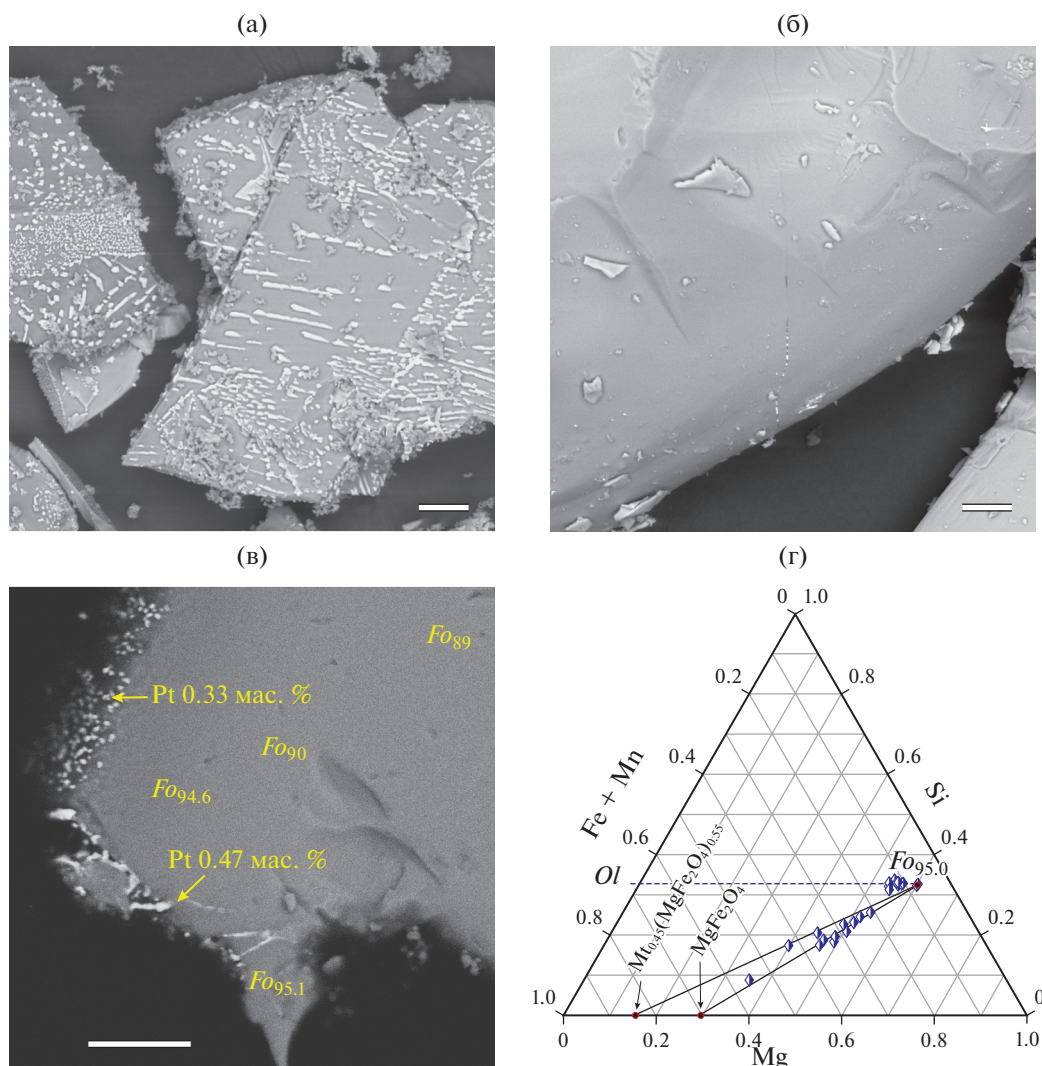


Также отмечено образование эпитаксиальных нарастаний кристаллов оливина состава  $Fo_{92}$  (табл. 3), образовавшихся из MgO, продукта разложения магнезита, и кремнезема из флюида. Он содержит никель на уровне предела обнаружения, что говорит о том, что никель не растворяется во флюиде. Локально в приповерхностном оливине наблюдается увеличение содержания никеля до 0.8 мас. % и уменьшение до 0.16 мас. %. При этом среднее содержание NiO практически не изменилось в процессе окисления и составило  $C_{NiO} = 0.40$  (11 измерений), но среднеквадратичное отклонение при этом возросло в два раза до 0.2 мас. %.

Шпинель в эксперименте при механическом контакте с оливином и магнезитом образовала систему параллельных кристаллов в поперечнике несколько микрон и длиной до 30 мкм (рис. 1а).

Кристаллы шпинели имеют малые размеры, поэтому методом SEM-EDS нами получены осредненные анализы смеси шпинели и оливина. Анализы (в ат. %) фаз на поверхности кристалла оливина нанесены на диаграмму Si–(Mn + Fe)–Mg. Составы отвечают смеси оливина  $Fo_{95.0}$  и шпинели – от чистого магнезиоферрита ( $Mf$ ) до раствора с магнетитом  $Mt_{0.45}Mf_{0.45}$  (табл. 4). В опыте без флюидной ловушки с размещенными отдельно магнезитом и оливином за два часа образовалось меньшее количество шпинели, локализованной, главным образом, в трещинах в оливине (рис. 1б). Активность кремнезема в экспериментах буферировалась равновесием MgO–Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> на низком уровне, в связи с чем не было отмечено образования высококремнеземистых фаз (пироксенов, кварца), которые были описаны в окисленных природных оливинах (Kohlstedt, Vander Sande, 1975). При разрешении в несколько микрон на BSE отображениях не отмечено соразмерных новообразованной шпинели дополнительных фаз. Глубина проработки оливина флюидом за два часа эксперимента составляла около 40 мкм (рис. 1в). Эти наблюдения позволяют оценить с точностью до полупорядка, связанной с неопределенностью ориентировки среза кристаллов оливина, коэффициент диффузии MgO–FeO в  $\lg(D) = -14.7$  м<sup>2</sup>/с. Расчетные значения по (Dohmen, Chakraborty, 2007) находятся в диапазоне  $\lg(D) = -(16.1–17.1)$  м<sup>2</sup>/с. При расчетах принимался максимально широкий интервал изменения параметров, летучесть кислорода в диапазоне от QFM–1 до QFM+3.5 (близко к чистому CO<sub>2</sub>), состав оливина от начального до окисленного. Отсутствие высококремнеземистых фаз говорит о повышенной скорости диффузии кремнезема к границам кристалла, где он растворялся во флюиде и участвовал в реакции с MgO.

Флюид, захваченный в альбитовую ловушку, был проанализирован методом микро-рамановской спектроскопии. В спектрах присутствуют



**Рис. 1.** Реакция оливина с  $\text{CO}_2$ .

(а) – поверхность кристалла оливина, оп. O54, ориентированные сростки кристаллов шпинели (светлая фаза), серые кристаллы – новообразованный оливин и частицы  $\text{MgO}$ ; (б) – поверхность кристалла оливина, оп. O55, в трещине которого кристаллы шпинели и платина; (в) – BSE изображение среза кристалла оливина, оп. O54, светлые прожилки шпинели; (г) – результаты микрозондовых анализов срастаний шпинели и оливина, указывающие на крайние составы фаз. Ширина масштабного прямоугольника на всех снимках 20 мкм.

линии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (рис. 2а), отношение  $\text{CO}/(\text{CO}_2 + \text{CO}) = 0.14 \pm 0.05$ . Это значение отношения отвечает летучести кислорода  $f\text{O}_2 = \text{QFM}-1.9$ . Процесс восстановления флюида приводит к растворению

платины из стенок ампулы и переносу ее в виде карбонила. Наблюдается повышенное содержание платины на срезах внутри кристаллов оливина (рис. 1в). Некоторые трещины в кристалле

**Таблица 4.** Состав шпинелей

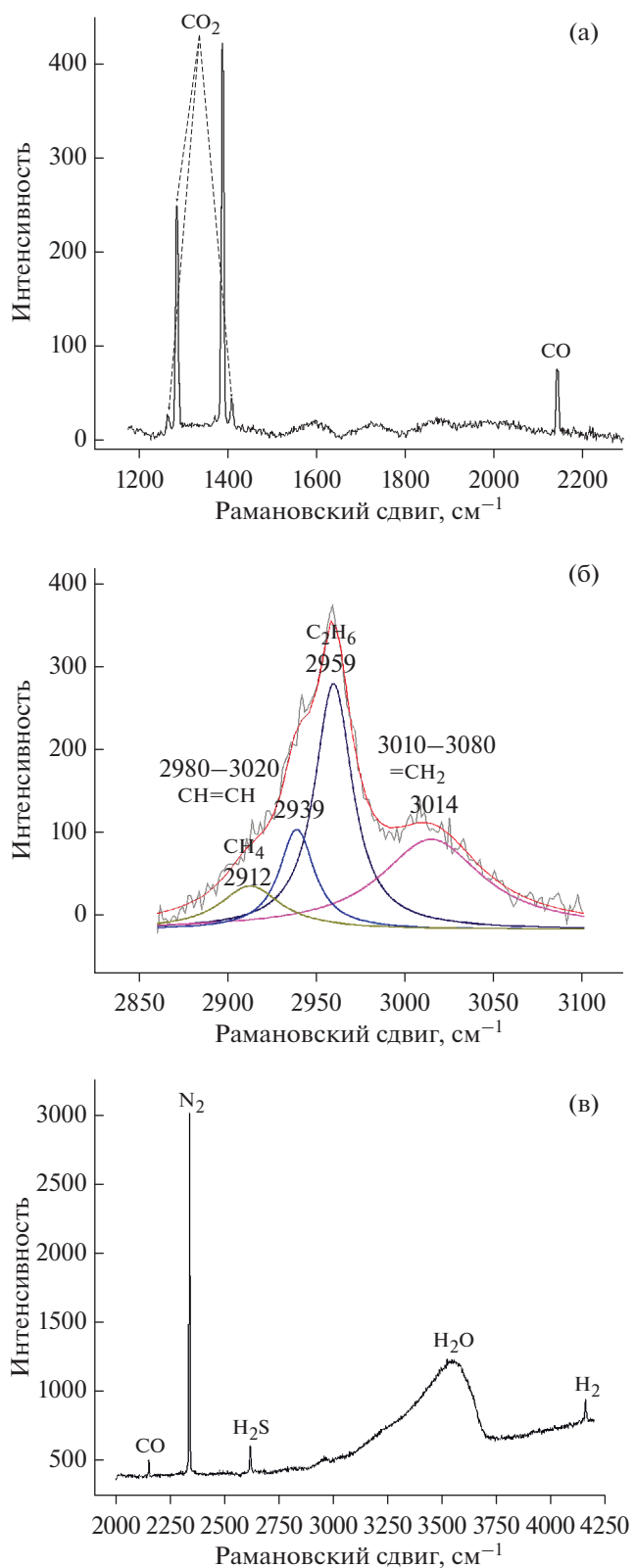
Компоненты	Опыт Ab85			Опыт O54		Опыт O55
$X_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$	0.32	0.24	0.19	0.55*	1.00*	0.66*
MgO	6.24	4.61	3.71	11.19	21.91	13.67
$\text{SiO}_2$	0.01	0.47	0.75			
MnO	0.25	0.75	0.55			
FeO	93.50	94.18	94.98	88.81	78.09	86.33

\* Составы шпинели из опыта Ab85 измерены на микрозонде, из опытов O54 и O55 оценены по анализам смеси фаз.

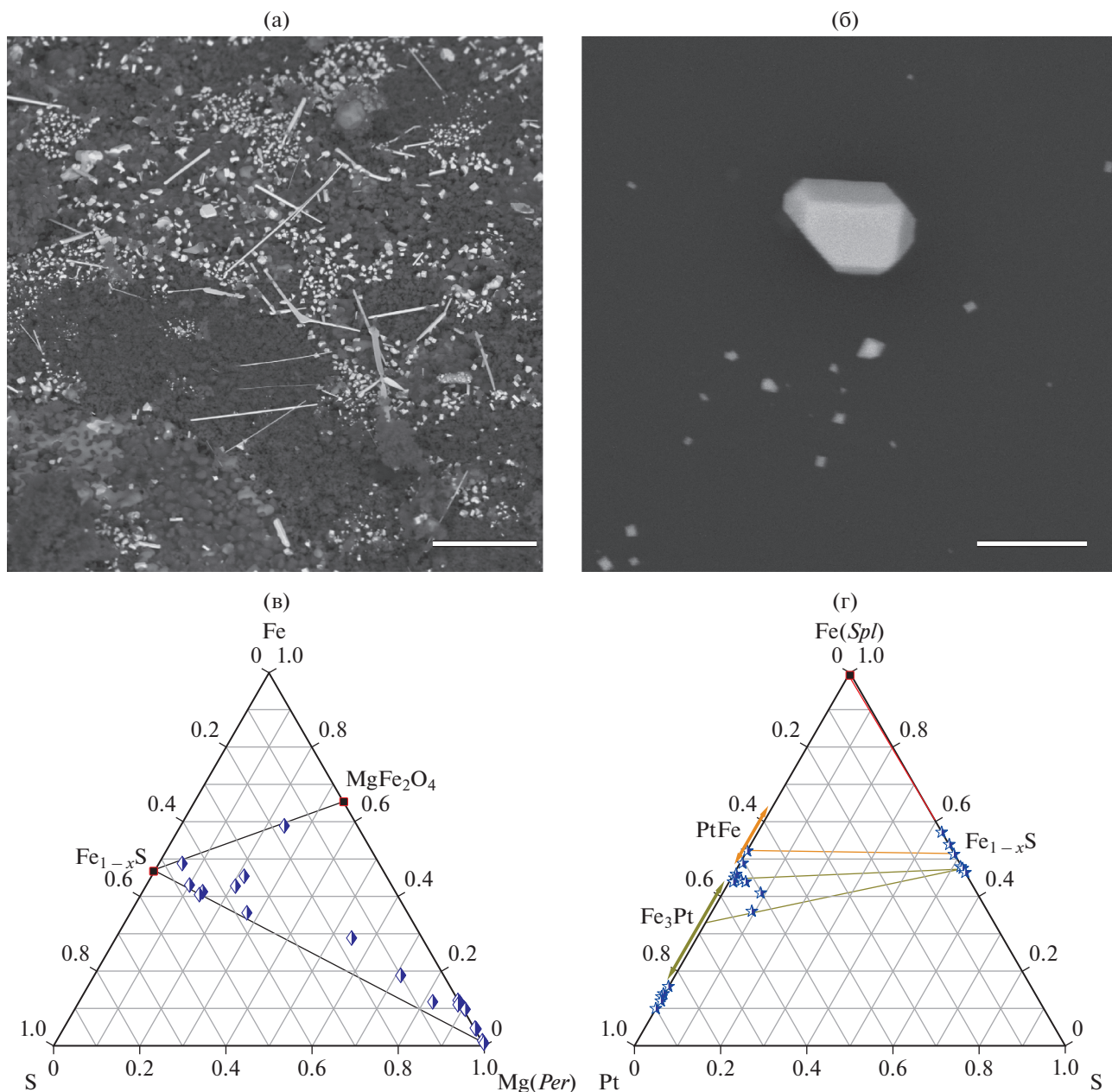
оливина заполнены шпинелью и обогащены платиной до уровня 0.26 мас. % (2600 ppm, оценки получены в режиме съемки SEM-EDS). Эти значения носят индикативный характер, для получения количественных данных необходимы анализы точным локальным методом, например LA-ICP-MS. Растворимость платины во флюиде в зависимости от содержания CO, наблюдаемого в экспериментах по окислению оливина, варьирует от 15 до 150 ppm (Simakin et al., 2016, 2021), что объясняет факты кристаллизации платины из флюида.

**Реакция FeS и CO<sub>2</sub>.** В эксперименте O53 был использован синтетический троилит, содержащий значительное количество непрореагировавшего железа. Относительное объемное содержание железа, согласно оцифровке изображения среза агрегата FeS-Fe в отраженных электронах, составляет 28%, а с учетом плотностей фаз троилита и железа содержание железа составляет 39 мас. %. При реакции железа с CO<sub>2</sub> в присутствии MgO образуется шпинель и CO. Измеренное значение отношения  $r = CO / (CO_2 + CO) = 0.22 \pm 0.04$  (максимальное измеренное значение  $r = 0.27$ ). Это отношение отвечает летучести кислорода при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 200$  МПа, равной QFM-2.25. Достаточно крупных кристаллов шпинели, которые можно проанализировать на микрозонде, нами не отмечено. О протекании реакции CO<sub>2</sub> с железом (возможно, частично с пирротинном) можно судить по составу оксидной матрицы, состоящей из смеси шпинели, периклаза и пирротина. Состав смеси нанесен на треугольную диаграмму в координатах S-Fe-Mg (рис. 3в). Вся совокупность хорошо описывается крайними составами MgO, Fe<sub>1-0.096</sub>S, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На поверхности пирротинового агрегата наблюдаются многочисленные кристаллы сплава железа и платины с хорошо выраженной огранкой в форме тетрагональных плоских призм, удлинённых призм размером до 30 мкм (рис. 3а). Согласно SEM-EDS анализам, соотношение Fe/Pt в этих кристаллах составляет  $1.18 \pm 0.09$ . Никаких соединений серы во флюиде не было отмечено. Высокое содержание CO во флюиде и наличие самородного железа на начальной стадии эксперимента привело к кристаллизации из флюида в альбитовой ловушке хорошо ограненных кристаллов сплава платины и железа (Pt/Fe =  $6.9 \pm 1.4$ , ат. %) с кубической сингонией (рис. 3б). Состав с максимальным содержанием железа Pt/Fe = 5.3 (см. рис. 3г) при 950°C приближается к изоферроплатине Pt/Fe = 1.3–4.7 (Massalski, 1990).

**Флюид H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.** В эксперименте Ab85 использован природный пирротин. Для генерации CO<sub>2</sub> был использован синтетический гидромагnezит Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, который при термическом разложении генерирует флюид состава (CO<sub>2</sub>)<sub>0.44</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.56</sub>. В результате окисления пирротина образовались достаточно крупные кристал-



**Рис. 2.** Рамановские спектры экспериментального флюида из альбитовой ловушки. (а): опыт O54 – оливин + магнезит, пики CO<sub>2</sub> и CO; опыт Ab85 – пирротин + гидромагнезит, флюид CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; (б) – пики углеводородов; (в) – восстановленные компоненты, азот из воздуха в ампуле.



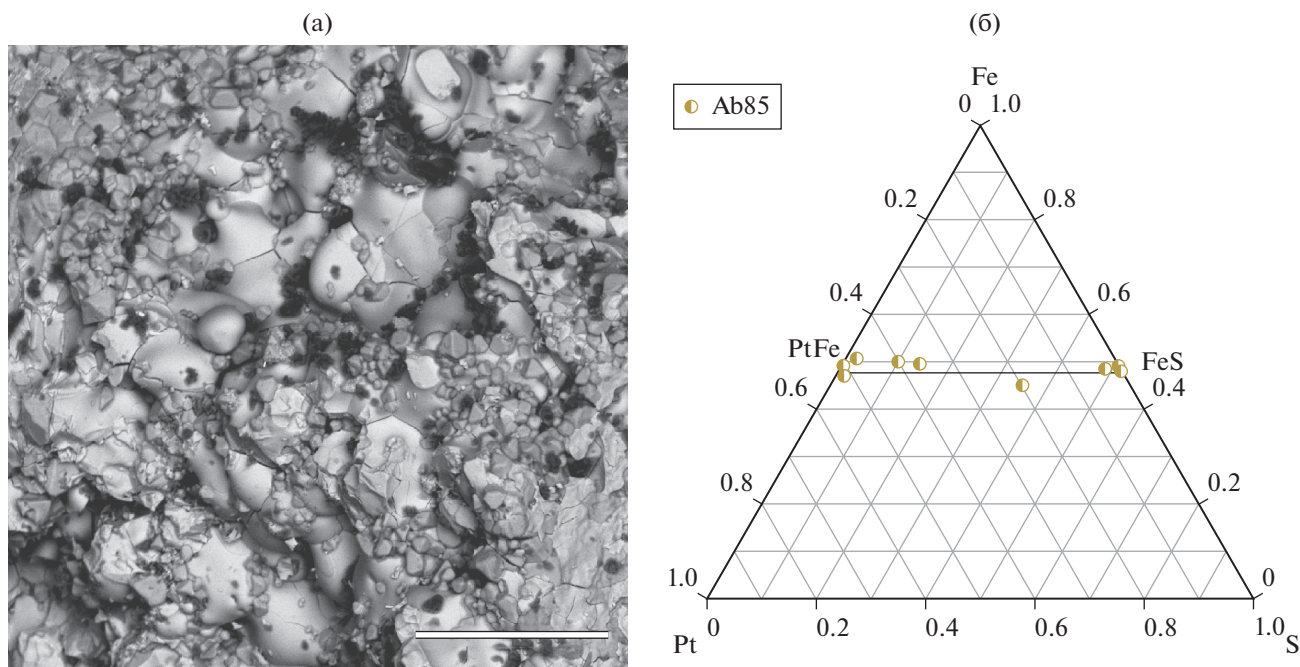
**Рис. 3.** Опыт O53, реакция  $\text{FeS} + \text{Fe}$  с  $\text{CO}_2$ .

(а) – BSE снимки тетраферроплатины (удлиненные кристаллы), осажженной из флюида на периклазе; ширина масштабного прямоугольника 30 мкм; (б) – микрокристаллы изоферроплатины, выделившиеся во флюидной ловушке при медленном изменении содержания  $\text{CO}$  во флюиде; ширина масштабного прямоугольника 2 мкм; (в) – состав смеси оксидной матрицы и пирротина; (г) – состав сплавов платины и железа в смеси с пирротинном и шпинелью, составы различных структурных модификаций сплавов платины и железа по (Massalski, 1990) при  $T = 950^\circ\text{C}$  отмечены стрелками вдоль стороны Pt–Fe.

лы магнетита (рис. 4а), содержащего в среднем 25% магнезиоферрита (табл. 3б). Составы сульфидных фаз с высоким содержанием платины на диаграмме S–Fe–Pt (рис. 4б) ложатся на коноду, связывающую FeS и FePt. Причем, некоторые составы близки к стехиометричной тетраферроплатине (FePt). Сульфида платины не было отмечено,

поскольку активность серы в водосодержащем флюиде была недостаточно высока. В равновесии с сероводородом летучесть серы меньше, чем в равновесии с COS в сухом флюиде. В опытах с флюидом  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , по данным микро-рамановского анализа, содержание  $\text{H}_2\text{S}$  достигает порядка 1 мол. %, а содержание COS меньше





**Рис. 4.** Опыт Ab85, реакция пирротина с флюидом  $(\text{CO}_2)_{0.44}(\text{H}_2\text{O})_{0.56}$ . (а) – BSE изображения поверхности прореагировавшего с флюидом природного пирротина, видны октаэдры новообразованного магнетита с незначительной долей магнезиоферрита; ширина масштабного прямоугольника 100 мкм; (б) – состав тетраферроплатины на поверхности пирротина.

предела обнаружения. Согласно термодинамическим оценкам, при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 200$  МПа отношение мольных концентраций  $\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$ , независимо от летучести кислорода, равно 30 при примерно равных содержаниях  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ флюида в альбитовой ловушке показал высокое содержание углеводородов, а также полосы монооксида углерода и водорода (рис. 2б, 2в). В отдельных пузырьках обнаружены  $\text{CO}$  до 2–3 мол. % и  $\text{H}_2\text{S}$  до 1 мол. %. В спектре на рис. 2б представлена интенсивная полоса этана  $k_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2954 \text{ см}^{-1}$ . При разложении пика углеводородов выделяется полоса метана  $k_{\text{CH}_4} = 2917 \text{ см}^{-1}$  (Burke, 2001). Две дополнительные полосы можно связать с функциональными группами ненасыщенных углеводородов  $\text{CH}=\text{CH}$  и  $=\text{CH}_2$  (рис. 2б). Для получения количественной оценки состава флюида мольные доли компонентов вычисляются из площадей пиков рамановского спектра:

$$X_a = \frac{A_a}{\sigma_a \zeta_a} / \left( \sum \frac{A_i}{\sigma_i \zeta_i} \right), \quad (5)$$

где:  $A_i$  – площадь пика компонента  $i$ ,  $\sigma_i$  – сечение,  $\zeta_i$  – коэффициент эффективности прибора. Коэффициенты эффективности находятся при калибровке со стандартными газовыми смесями, в нашем случае они неизвестны. Для оценки кон-

центраций были использованы эффективные коэффициенты, эквивалентные  $z_i = \sigma_i \zeta_i$  из (Bergman, Dubessy, 1984):  $\sigma_{\text{CO}} = 0.95$ ,  $\sigma_{\text{CO}_2} = 1.25$ . Они отвечают величинам относительных сечений комбинационного рассеяния света, не зависящих от длины волны (Burke, 2001):  $z_{\text{CO}} = 0.9$ ,  $z_{\text{CO}_2}$  ( $k = 1388$ ) = 1.23 при эффективности прибора, близкой к единице. Для других компонентов в работе (Burke, 2001) приводятся значения  $z_{\text{H}_2\text{S}} = 6.8$ ,  $z_{\text{CH}_4} = 8.63$ . Сечение рассеяния для этана известно только для лазера с длиной волны 488 нм –  $z_{\text{C}_2\text{H}_6} = 13$ . При таком выборе коэффициентов получены следующие значения концентраций (мол. %):  $\text{CO}$  1.2,  $\text{H}_2\text{S}$  0.2,  $\text{CH}_4$  2.0,  $\text{C}_2\text{H}_6$  4.5,  $\text{H}_2$  0.7. Летучесть кислорода по максимальному соотношению  $\text{CO}_2/\text{CO}$   $f\text{O}_2 = \text{QFM}-0.35$ , а по соотношению  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{QFM}-0.2$  (для воды примерная оценка  $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.5$ , а не данные спектрометрии). Теоретическая оценка (Simakin, 2019), полученная для реакции окисления с чистым магнетитом без учета магнезиоферрита, составляет  $\text{QFM}+0.7$ . Состав флюида в различных включениях очень изменчив. В некоторых включениях по интенсивной флюоресценции отмечены битумы, максимальная концентрация  $\text{CO}$  составила 2.6 мол. %. Переменчивость состава флюида объясняется его частичной консервацией в альбитовой ловушке на начальной

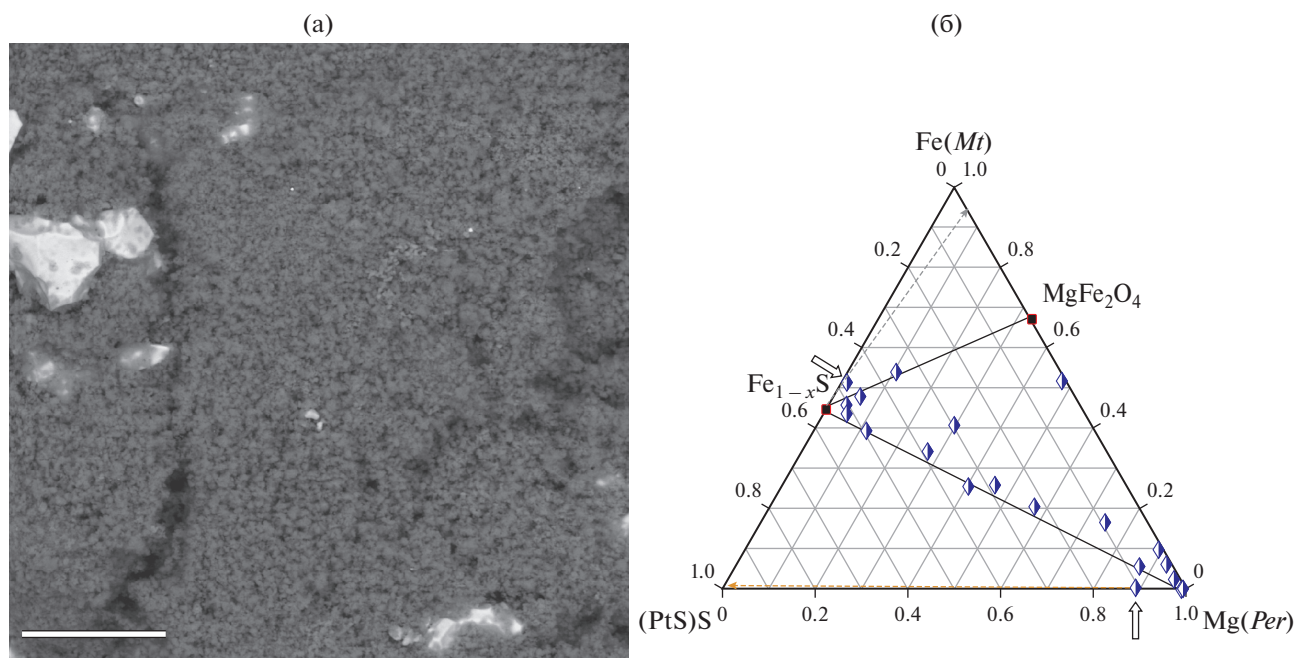
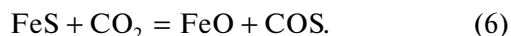


Рис. 5. Опыт Об4, реакция синтетического пирротина с сухим  $\text{CO}_2$ .

(а) – BSE изображение изолированных зерен пирротина в мелкодисперсном  $\text{MgO}$ , на поверхности пирротина заметны полусферические ямки травления; ширина масштабного прямоугольника 45 мкм; (б) – состав агрегата периклаза и пирротина, одна точка на поверхности зерна пирротина указывает на вклад магнетита, вторая точка на периклазе отвечает микрозерну PtS.

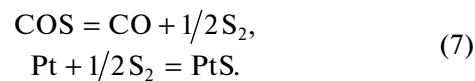
стадии реакции пирротина и водно-углекислого флюида. Расчетный состав флюида при  $P$ - $T$  параметрах эксперимента и исходном составе флюида  $(\text{CO}_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  (мол. %): 1.7  $\text{H}_2\text{S}$  и 0.6  $\text{CO}$ . Расчет при более восстановительных условиях заданных  $f\text{O}_2 = \text{QFM}-2$  дает (мол. %): 0.48  $\text{H}_2\text{S}$ , 10.4  $\text{CO}$  и 3.1  $\text{CH}_4$ . Сравнение с экспериментальными данными говорит о том, что содержания  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ниже расчетных, а углеводородов выше. Строгого соответствия ждать не приходится, поскольку в эксперименте в отличие от расчетов летучесть самородной серы, а вместе с ней и других ее форм поддерживается на низком уровне буфером PtS-Pt. Однако качественно результаты расчета и эксперимента близки – при реакции образуется восстановленный флюид с повышенными содержаниями  $\text{CO}$  и углеводородов.

В эксперименте Об4 использованы чистый синтетический троилит и природный магнетит. Поверхность троилита демонстрирует явные черты растворения во флюиде (рис. 5а). Окисление пирротина  $\text{CO}_2$  на начальной стадии сопровождается образованием COS:



Сульфид монооксида углерода неустойчив при высокой температуре, парциальное давление серы в равновесии с ним выше, чем с сероводородом.

Молекулярная сера реагирует с платиной ампулы с образованием сульфида и  $\text{CO}$ :



Учитывая реакции (7), флюид должен содержать повышенное содержание  $\text{CO}$ , обеспечивающее растворение платины и кристаллизацию  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  из флюида. Альбит ловушки не сплавился в ходе эксперимента, поэтому флюид проанализировать не удалось. Высокое парциальное давление серы во флюиде отражается в предельно высоком содержании серы в пирротине состава  $\text{Fe}_{1-0.2}\text{S}$ . Анализы мелкодисперсных фаз, нанесенные на диаграмму S-Fe-Mg (рис. 5б), отвечают магнезиоферриту в периклазовой матрице, а на поверхности пирротина образуется почти чистый магнетит. В периклазовой матрице попадают кристаллы PtS. Пирротины либо не содержат платину, либо содержат в среднем  $0.5 \pm 0.22$  мас. % (табл. 5).

Взаимодействие хромшпинели с флюидом  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ . Нами был проведен один эксперимент по растворению хромшпинели во флюиде  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ . В качестве источника флюида использовался сидерит. Образующийся при низкотемпературном разложении сидерита  $\text{CO}_2$  реагирует с вюститом с формированием магнетита и  $\text{CO}$ . В оксидном агре-

**Таблица 5.** Состав сульфидов

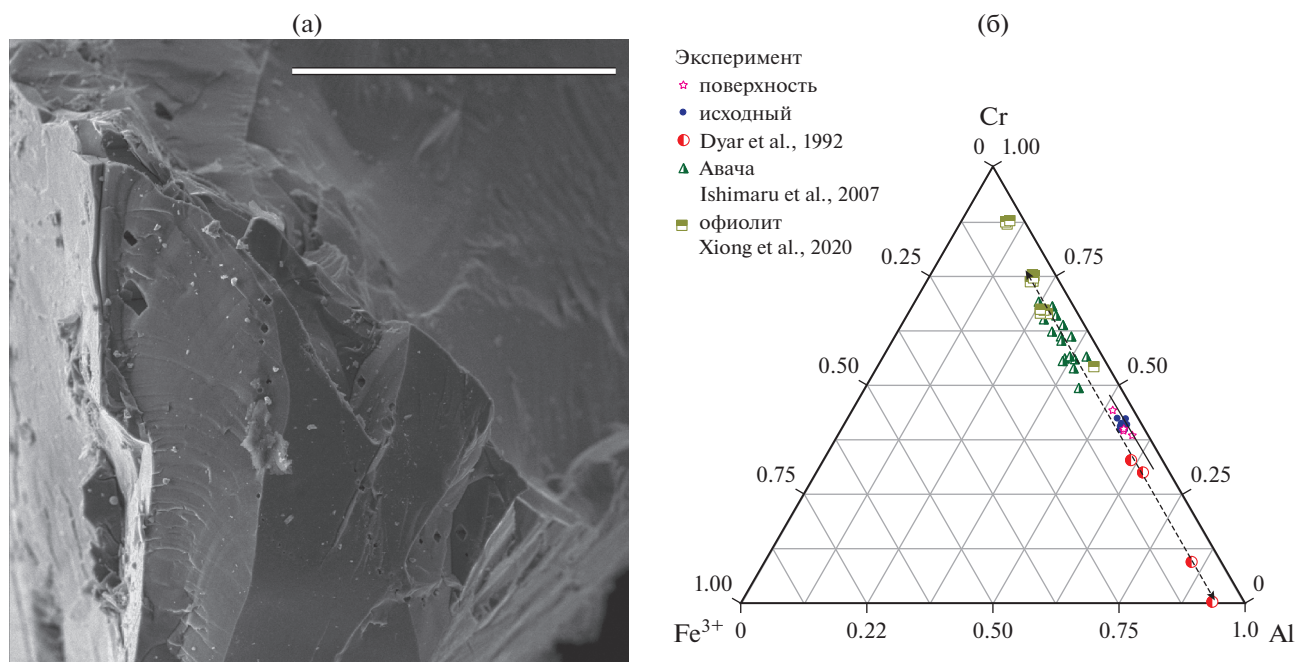
Компоненты	Опыт Ab85		Опыт Ab85*	Опыт O53*	Опыт O64*
	$X = 0.04$	0.07			
Fe <sub>1-x</sub> S			0.09	0.100	0.198
S	37.14	37.37	38.66	38.34	41.48
Fe	62.37	60.76	61.34	60.17	58.02
Pt	0.49	0.17	0.36 ± 0.24	1.49 ± 0.72/0**	0.50 ± 0.22/0**

\* Составы фаз рассчитаны, исходя из отношений Fe/S, найденных по анализам смеси фаз; \*\* две популяции пирротина с платиной и без платины.

гате наблюдается срастание вюститита и магнетита. Равновесие этих оксидов буферизует летучесть кислорода на уровне QFM-2.5 (значение для чистых фаз), близкую к летучести кислорода в равновесии  $C + CO_2 = 2CO$  (буфер CCO) при  $P = 200$  МПа и  $T = 950^\circ C$  и равную QFM-1.9. Различие в  $fO_2$  может быть связано со значительным содержанием марганца в вюстите или с недостигнутым за время опыта равновесием (равновесное состояние магнетит +  $CO_2 - CO + C$ ).

На BSE изображениях поверхности шпинели (рис. 6а) можно заметить ямки травления с кристаллической огранкой. Светлые округлые выделения

на поверхности содержат повышенные концентрации платины. Особый интерес представляет шарик закалочной силикатной фазы, конденсировавшийся из флюида, по составу приближающийся к альбиту (в мас. %):  $Na_2O$  9.89,  $MgO$  1.62,  $Al_2O_3$  22.81,  $SiO_2$  78.05,  $K_2O$  0.52,  $CaO$  0.11,  $Cr_2O_3$  2.11,  $MnO$  0.3,  $FeO$  1.16. В связи с малыми размерами шарика нужны дополнительные исследования, чтобы подтвердить найденное содержание хрома в закалочном стекле. Как показало исследование на микрозонде, в срезе шпинели первые ~10 мкм от поверхности обеднены хромом (табл. 6). Содержание хрома ( $Cr_2O_3$ ) на поверхности шпинели составляет  $33.9 \pm 0.4$  мас. %, а среднее содержание в



**Рис. 6.** Опыт Ab78, взаимодействие шпинели с сухим углекислым флюидом с мольной долей  $CO$  около 0.14. (а) – BSE изображение поверхности шпинели, видны ямки травления и закалочные фазы; ширина масштабного прямоугольника 200 мкм; (б) – составы модифицированной экспериментальной шпинели образуют тренд, параллельный стороне Al–Cr при постоянном низком содержании окисного железа; природная шпинель из кумулатов, прореагировавших с восстановленным флюидом.

Таблица 6. Состав хромшпинели

Компоненты	На поверхности				Исходный	
SiO <sub>2</sub>	1.14	0.03	0.00	0.28	0.24	0.28
TiO <sub>2</sub>	0.47	0.56	0.52	0.53	0.64	0.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.65	32.56	34.23	32.46	32.49	31.86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.12	34.23	33.37	34.17	33.91	34.95
FeO	17.67	15.99	15.22	15.94	16.05	16.16
MnO	0.53	0.23	0.39	0.06	0.13	0.17
MgO	15.42	16.40	16.28	16.56	16.53	16.21

исходном минерале –  $35.1 \pm 0.6$  мас. %. В одной точке рядом с шариком закалочного стекла обнаружено повышенное содержание хрома 36.0 мас.%. На тройной диаграмме трехвалентных катионов Fe<sup>3+</sup>–Cr–Al (рис. 6б) составы шпинели образует тренд, параллельный стороне Al–Cr при примерно постоянном содержании окисного железа. Этот тренд параллелен таковому шпинели, находящейся в реакционных отношениях с восстановительным флюидом по петрологическим данным, рассмотренным ниже (офиолиты Полярного Урала, кумулус вулкана Авача, лерцолитовые ксенолиты из маара Килбурн (Kilbourne Hole, New Mexico)). Растворение хрома может быть связано со щелочным характером углекислого флюида и осаждаться, например, в виде NaCrO<sub>2</sub>, а не карбонила как платина.

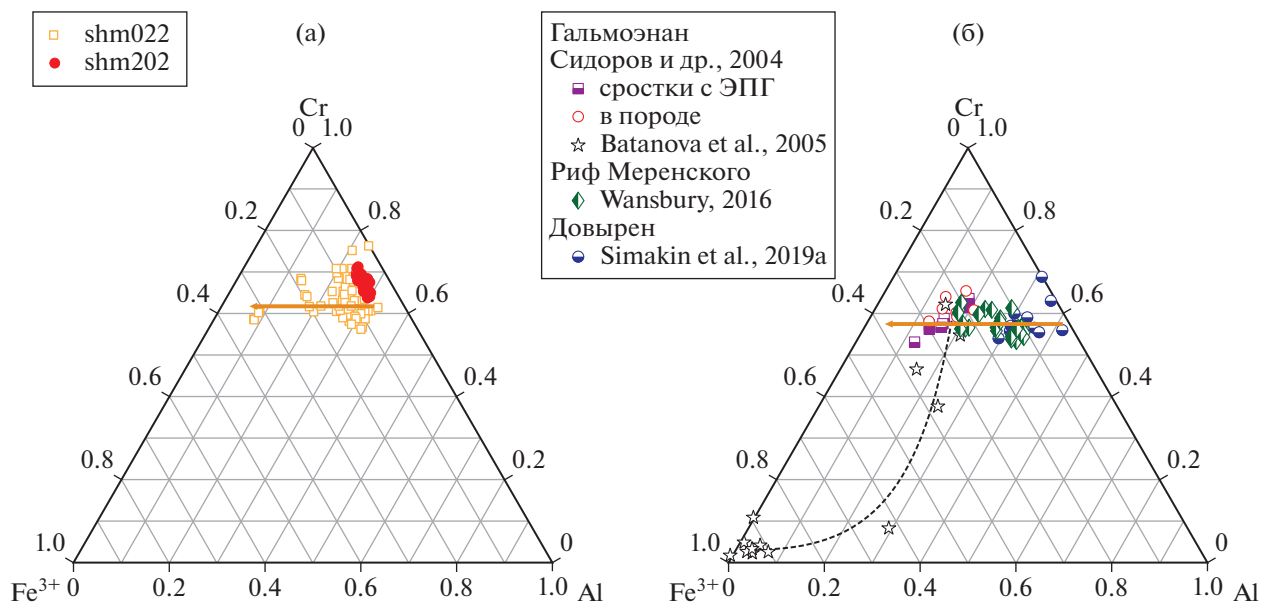
### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕРЫ

Рассмотрим примеры взаимодействия ультраосновных пород с восстановленным флюидом. В (Dyar et al., 1992) описан случай мантийного метасоматоза с привнесением Fe–Ti безводным восстановленным флюидом на примере детального минералогического анализа контакта пироксенита и лерцолита в ксенолите из маара Килбурн (Kilbourne Hole, New Mexico). На маловодность флюида указывает отсутствие в парагенезисе метасоматизированных пород амфибола. Двупироксеновый термобарометр (Putirka, 2005) дает оценку давления около 9–10 кбар при  $T = 1150 \pm 20^\circ\text{C}$ , что примерно отвечает границе Мохо в данном районе (Miller, 2009). Аналогичные максимальные оценки давления 9–11 кбар для ультрамафитовых ксенолитов из дайки субщелочных базальтов из Диш Хилл (Dish Hill Ю. Калифорния) получены по амфиболовому (Симакин, Шапошникова, 2017) и двупироксеновому барометрам. Составы шпинелей следуют линейному тренду на диаграмме Fe<sup>3+</sup>–

Cr–Al (рис. 6б), направленному в сторону алюминевых шпинелей из пироксенита при постоянном содержании окисного железа.

В работе (Ishimaru et al., 2007) детально изучено взаимодействие перидотита с восстановленным флюидом, проявленное в ксенолитах вулкана Авача, Камчатка. Составы сосуществующих ортопироксенов и клинопироксенов из ксенолитов указывают на низкое коровое давление 3.6–5 кбар и температуру 860–930°C. Наш амфиболовый барометр (последняя версия с учетом эффектов высокой магнетиальности и титанистости из (Simakin et al., 2019b)) по опубликованным составам также дает оценку давления около 3–4 кбар. Таким образом, согласно оценкам давления, ультрамафитовые ксенолиты представляют кумулаты средне-нижнекорового магматического очага, а не мантийный материал, как предполагают авторы (Ishimaru et al., 2007). Составы как первичной (Ishimaru et al., 2007), так и метасоматической шпинели на диаграмме Fe<sup>3+</sup>–Cr–Al образуют тренд, параллельный стороне Al–Cr при низком содержании Fe<sup>3+</sup>. В перидотитовых ксенолитах вулкана Авачи описаны находки самородных металлов: никеля и сплавов на основе железа (Ishimaru et al., 2009), образование которых связывается с неравновесной реакцией перидотита и флюида с высоким содержанием водорода.

Близкий тренд составов шпинелей наблюдается в офиолитовых гарцбургитах и хромитах массива Рай Из, Полярный Урал (Yang et al., 2015). В хромитах обнаружены алмазы, коэсит, самородные металлы Ni–Fe–Mn и повышенные содержания ЭПГ, указывающие на низкую летучесть кислорода (Yang et al., 2015). По опубликованным составам минералов из (Xiong et al., 2020), с помощью двупироксенового термобарометра (Putirka, 2005) установлено, что высокотемпературное равновесие было достигнуто при субсолидусной температу-



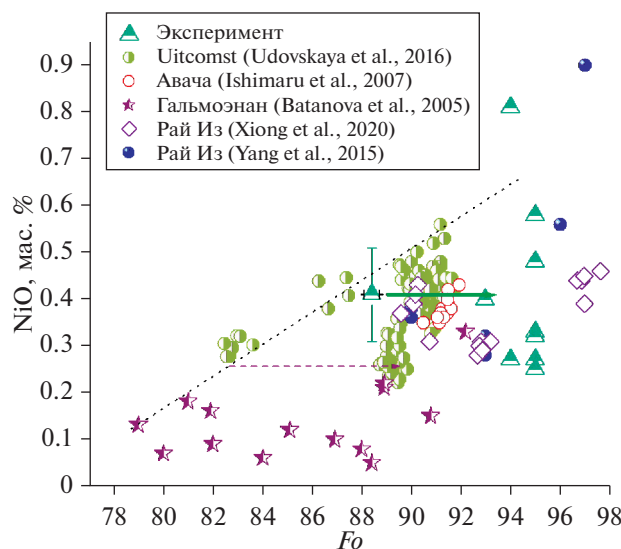
**Рис. 7.** Изменение состава шпинели в процессе окисления кумулула флюидом. Составы шпинели: (а) – из массива Уйткомст (Uitkomst, Южная Африка) по двум скважинам (Yudovskaya et al., 2016), (б) – из крупных мафит-ультрамафитовых массивов Гальмоэнан (Сидоров и др., 2004; Batanova et al., 2005), Довырен (Simakin et al., 2019a) и рифа Меренского по (Wansbury, 2016). Наблюдается отчетливый тренд обогащения окисным железом при сохранении содержания хрома и ряд хромистых магнетитов и магнетитов в черных дунитах Гальмоэнана.

ре 900–950°C и давлении 5 кбар. Наличие алмазов и коэсита может указывать не на мантийные параметры, достигаемые в процессе субдукции (Yang et al., 2015), а на локальное кратковременное повышение давления до области устойчивости алмаза при реакциях с большим положительным объемным эффектом (Simakin, 2019). Алмазы вулканического массива Толбачик (Камчатка) (Galimov et al., 2020) эквивалентны по размерам, габитусу, микровключениям самородных металлов и неагрегатированному состоянию азота – алмазам офиолитов (Yang et al., 2015) и, возможно, имеют близкий механизм образования. Приведенные примеры иллюстрируют тренды изменения состава шпинели при реакции оливинсодержащих пород с восстановленным флюидом: оливин не окисляется таким флюидом, а в результате частичного растворения и перекристаллизации формируется шпинель с высоким содержанием хрома.

В момент генерации водный и углекислый флюид являются сильными окислителями. Окисление оливинсодержащего кумулула при реакции с CO<sub>2</sub> можно проиллюстрировать на примере сателлита Бушвельдского интрузива массива Уйткомст (Uitkomst Complex; Yudovskaya et al., 2016). Мощность интрузива 670 м, что определяет его относительно небольшое время застывания и простое строение. В результате взаимодействия с

доломитами трансваальской серии на нижнем контакте сформировался узкий трог (длиной не менее 12 км). Ключевая роль в формировании сульфидных и хромитовых месторождений в магматическом комплексе Уйткомст (Uitkomst) отводится углекислому флюиду, образуемому при разложении доломита. Считается, что CO<sub>2</sub> окисляет магму и вызывает осаждение шпинели, тем самым понижая растворимость сульфидов. Данные по шпинелям массива Уйткомст подтверждают влияние субсолидусного окисления на их состав (рис. 7а). Составы хромшпинели на диаграмме Fe<sup>3+</sup>–Al–Cr из скважины shim202, пробуренной вне трога, следуют обычному магматическому тренду, параллельному стороне Al–Cr. Составы шпинели из скважины shim022, пробуренной в троге (локализация потока CO<sub>2</sub>), беспорядочно смещаются в сторону обогащения Fe<sup>3+</sup> при постоянном содержании хрома. Тренды окисления более крупных массивов (Довырен, Бушвельд) с большим временем остывания и меньшими потоками CO<sub>2</sub> менее хаотичны и не достигают таких высоких степеней окисления (рис. 7б).

Как описано выше, CO<sub>2</sub> восстанавливается при реакции с оливином с образованием CO, являющимся хорошим растворителем платины при субсолидусных условиях. В интрузиве Уйткомст



**Рис. 8.** Составы оливинов из кумулатов разных интрузий, испытывавших субсолидусное окисление. Для сравнения нанесены составы экспериментальных оливинов, окисленных в реакции с  $\text{CO}_2$  при субсолидусных параметрах ( $T = 950^\circ\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа). В представленных примерах наблюдается смещение точек составов в сторону повышения содержания форстерита и увеличение разброса содержания NiO.

при переходе от приподошвенных сульфидов вверх по разрезу к гарцбургитам (Main Harzburgite) отношение  $r = \text{Pt}/\text{Pd}$  растет от  $r = 0.4\text{--}0.5$  до  $r = 15\text{--}22$  при содержаниях в гарцбургитах  $\text{Pt} = 90$  ppb и  $\text{Pd} = 4\text{--}6$  ppb (Maier et al., 2018), что может быть связано с преимущественным переносом платины флюидом в виде карбонила.

Изучение проявлений малосульфидных платиновых руд Норильско-Талнахского рудного поля привело авторов исследования (Sluzhenikin et al., 2020) к выводу, что хромиты из этих руд могут быть автотермического происхождения. Эти рудопроявления приурочены к верхней лейкогаббровой серии на границе с кровлей интрузии, в которой источником флюида являлись вмещающие осадочные породы, включающие уголь. В малосульфидном горизонте месторождения Норильск-1 среди платиновых минералов широко распространены железо-платиновые сплавы, по составу близкие к  $\text{Pt}_2\text{Fe}$ , которые, согласно нашим исследованиям, кристаллизуются из раствора карбонила платины в высокотемпературном восстановленном флюиде. Авторы (Sluzhenikin et al., 2020) указывают также на то, что при магматической кристаллизации не образуются ассоциации хромита и хромистого магнетита и ее широкое распространение в малосульфидных рудах свидетельствует о кристаллизации из флюида. На местотермическое происхождение хромитов в рифе Меренского указывает распространение в ас-

социации с хромитом циркона и торита (Yudovskaya et al., 2013). По содержанию титана в цирконе максимальная температура его образования оценивается в  $930^\circ\text{C}$ , т.е. близко к условиям наших экспериментов. Если гипотеза об автотермическом происхождении верна, то ассоциация хромитита и ЭПГ (особенно платины) является следствием их совместного переноса флюидом.

В платиноносном мафит-ультрамафитовом массиве Гальмоэнан (Корякия) взаимодействие с флюидом явно проявлено и описано в (Мочалов, 2013). Давление при становлении интрузива по составу амфибола, по данным (Batanova et al., 2005), составляло 3–5 кбар. По результатам моделирования фракционной кристаллизации исходной магмы оценка давления составила 3–4 кбар (Batanova et al., 2005). Летучесть кислорода по шпинель-оливиновому оксотермометру изменялась в широком диапазоне от НМ до QFM-0.5 (Сидоров и др., 2004), т.е. в диапазоне, который характеризует исходный и восстановленный флюид состава  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  при реакции с оливином по нашим расчетам (Simakin et al., 2019a) и по представленным выше экспериментальным данным. Минералогически протекание этой реакции выражается в формировании “черных дунитов” (Мочалов, 2013), т.е. окисленных дунитов с оливином, проросшим хромистым магнетитом, хромшпинелью и другими минералами. Окисленное железо оливина выделяется как в виде

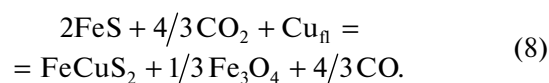
хромсодержащего магнетита (рис. 7б), так и увеличивает содержание магнетитового минала в шпинели при сохранении хромистости.

Содержание углеводородов в перекристаллизованных с участием флюида перидотитах возрастает в 10 раз до  $4.2 \text{ см}^3/\text{кг}$  (Nazimova et al., 2011). В платиносодержащих рифах Довырена отмечен рост содержания метана с 5 до  $20 \text{ см}^3/\text{кг}$  (Konnikov et al., 2000), что согласуется с приведенными выше экспериментальными данными по высокому содержанию углеводородов во флюиде  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при низкой летучести кислорода и субсолидусных параметрах. Ожидается, что наиболее активный компонент флюида CO, возможно совместно с хлором, образует летучие, хорошо растворимые комплексы с платиноидами. В (Nazimova et al., 2011) отмечена положительная корреляция ( $R^2 = 0.6$ ) хрома и платины в минерализованном дуните, что, как и в интрузиве Уиткомст, может быть связано с их совместным переносом во флюиде. Как и в эксперименте, растворенные во флюиде металлы осаждались с образованием преимущественно изоферроплатины ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ ), являющейся преобладающим рудным минералом в россыпях Корякии.

Составы оливина из интрузий, рассмотренных выше как пример взаимодействия кумулуса с флюидом при субсолидусных параметрах, нанесены на диаграмму  $Fo\text{-NiO}$  (рис. 8). Все составы ограничены сверху кривой, отражающей монотонный рост содержания никеля с ростом магнетиальности оливина. В ходе окисления магнетиальность оливина возрастала на величину, близкую к наблюдаемой в эксперименте,  $\Delta Fo = +6$ . Составы наиболее железистого оливина массива Гальмоэнан сместились на величину  $\Delta Fo = +12$ , что примерно в два раза больше экспериментальной. При окислении природных оливинов, как и в эксперименте, увеличивается разброс содержания никеля. Содержание NiO в наиболее магнетиальном оливине  $Fo_{98}$  из массива Рай Из достигло 0.8 мас. %.

При достаточно низкой летучести кислорода в исходной магме в магматическую стадию элементы платиновой группы практически полностью концентрируются в сульфидной фазе. В постмагматическую стадию при субсолидусной температуре флюид реагирует с кумулусом, включая рассеянные и массивные сульфиды. В ходе этого взаимодействия пирротин частично окисляется с образованием магнетита, а ЭПГ попадают во флюид. Модели мобилизации и переноса ЭПГ в кумулусе длительное время развиваются Аланом Бодру (Kanitpanyacharoen, Boudreau, 2013; Boudreau, 2004). Они недостаточно адекватны с физической точки зрения и не учитывают реальной химической

природы взаимодействия флюида с кумулусом. В частности, им не учитываются факторы, буферизирующие летучесть серы, и роль соединений углерода. Летучесть серы во флюиде  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в наших экспериментах буферировалась на низком уровне равновесием Pt-PtS. Измеренное содержание сероводорода составило около 0.2 мол. % при летучести кислорода QFM-0.3, т.е. содержание примерно на порядок ниже, чем оценка, использованная в (Boudreau, 2004). В природе летучесть серы может буферироваться реакциями образования сульфидов меди, элемента более халькофильного, чем железо, при достаточно большой активности меди во флюиде. Например, можно записать реакцию с образованием халькопирита:



В этом случае при окислении пирротина должна возрастать доля халькопирита, а концентрация серы во флюиде снижаться по сравнению с величиной, ожидаемой в отсутствие меди. Подобный процесс наблюдался в серпентенизованных перидотитах (офиолиты Санта Елена, Коста Рика) (Schwarzenbach et al., 2014). В этих офиолитах при температуре  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  первичные сульфиды замещались по реакции типа реакции (8) с образованием сульфидов меди, самородной меди и магнетита. Установлено, что медь приносилась гидротермальным флюидом извне.

При низкой летучести кислорода растворимость платины в водном флюиде в виде комплекса с  $\text{HS}^-$ , изученная при  $P = 100\text{--}300$  бар и  $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$  (Pan, Wood, 1994), много меньше, чем у золота и составляет доли ppm. Растворимость в виде хлоридных комплексов при низкой летучести кислорода еще меньше. В связи с этим растворение в виде карбонильных и смешанных комплексов с CO представляется наиболее вероятным. Осаждаясь на геохимических барьерах, платина, растворенная во флюиде, может образовывать как сплавы, так и сульфиды. Локализация хромитов и малосульфидных горизонтов типа рифа Меренского в Бушвельдском массиве может быть связана с наличием таких геохимических барьеров, обусловленных градиентами интенсивных параметров в толще кумулуса, у границы кумулуса и магмы или на границе интрузива.

## ВЫВОДЫ

Полученные данные подтверждают предсказанную ранее (Simakin et al., 2019a) возможность генерации высоковосстановленного флюида при субсолидусной реакции оливина и углекислоты с

$fO_2$ , близкой к буферу ССО. Впервые из флюида  $CO_2$ -СО получены кристаллические PtFe и  $Pt_3Fe$ , что позволяет связывать эти фазы в ультрабазит-базитовых интрузиях с карбонильной формой переноса платины. Установлено, что пирротин реагирует при субсолидусных условиях с флюидом  $CO_2$ - $H_2O$  с образованием широкого спектра насыщенных и ненасыщенных углеводородов и других органических веществ. При анализе природных данных по ультрабазит-базитовым комплексам выявлены признаки субсолидусных взаимодействий флюид-порода, ведущих к генерации восстановленных флюидов с высоким содержанием СО. Составы оливина, подверженного такому превращению, характеризуются вертикальными трендами на диаграмме  $Fe$ -NiO: повышение магнезиальности оливина происходит при сохранении содержания никеля. Составы шпинели также отражают субсолидусное окисление кумулуса с флюидом повышением содержания  $Fe^{3+}$  в форме магнетита и магнезиоферрита ( $MgFe_2O_4$ ). Выщелачивание и переотложение хрома из хромшпинели восстановленным флюидом ( $CO_2$ -СО) ведет к разбросу значений отношения  $Cr/(Al + Cr)$  при постоянстве содержания  $Fe^{3+}$ , формируя шпинелевый ряд – от высокохромистых до высокоглиноземистых.

**Благодарности.** Авторы признательны Т.Н. Ковальской (ИЭМ РАН) за представленные кристаллы хромшпинели и пирротина, В.О. Осадчому (ИЭМ РАН) за синтетический троилит. В.Н. Девятова обратила наше внимание на ранние исследования И. Кармайкла (Carmichael, 1991), что позволило восстановить историческую преемственность наших исследований. Критические рецензии А.А. Арискина и Е.В. Кислова привели к переосмыслению возможной связи экспериментальных наблюдений с геологическими данными по магматическим месторождениям ЭПГ малосульфидного типа.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00597.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. 266 с.
- Мочалов А.Г. Модель происхождения минералов платиновой группы в габбро-пироксенит-дунитовых кумулятивных комплексах Корякского нагорья (Россия) // Геология рудн. месторождений. 2013. Т. 55. № 3. С. 171–188.
- Сидоров Е.Г., Осипенко А.Б., Козлов А.П., Костянов А.И. Хромитовая минерализация в породах мафит-ультрамафитового массива, Корякия (Россия) // Геология рудн. месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 235–252.
- Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю. Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология. 2017. Т. 25. № 2. С. 215–230.
- Barnes S.-J., Maier W.D., Curl W.A. Composition of the marginal rocks and sills of the Rustenburg Layered Suite, Bushveld Complex, South Africa: Implications for the formation of the platinum-group element deposits // Econ. Geol. 2010. V. 105. P. 1491–1511.
- Batanova V.G., Pertsev A.N., Kamenetsky V.S. et al. Crustal evolution of island-arc ultramafic magma: galmoenan pyroxenite–dunite plutonic complex, Koryak Highland (Far East Russia) // J. Petrol. 2005. V. 46. № 7. P. 1345–1366.
- Belzile N., Chen Y.-W., Cai M.-F., Li Y. A review on pyrrhotite oxidation // J. Geochem. Exploration. 2004. V. 84. № 92. P. 65–76.
- Bergman S.C., Dubessy J.  $CO_2$ -CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: Implications for upper mantle oxygen fugacity // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 85. P. 1–13.
- Boudreau A.E. Palladium, a program to model the chromatographic separation of the platinum-group elements, base metals and sulfur in a solidifying pile of igneous crystals // Canad. Mineral. 2004. V. 42. № 32. P. 393–403.
- Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. V. 55. № 1–4. P. 139–158.
- Carmichael Ian S.E. The redox states of basic and silicic magmas: A reflection of their source regions? // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. P. 129–141.
- Dohmen R., Chakraborty S. Fe-Mg diffusion in olivine II: Point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine // Phys. Chem. Mineral. 2007. V. 34. № 6. P. 409–430.
- Dyar M.D., McGuire A.V., Harrell M.D. Crystal chemistry of iron in two styles of metasomatism in the upper mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 6. P. 2579–2586.
- Galimov E.M., Kaminsky F.V., Shilobreeva S.N. et al. Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka // Amer. Mineral. 2020. V. 105. № 4. P. 498–509.
- Harris C., Pronost J.J.M., Ashwal L.D., Cawthorn R.G. Oxygen and hydrogen isotope stratigraphy of the rustenburg layered suite, Bushveld Complex: Constraints on crustal contamination // J. Petrol. 2005. V. 46. № 3. P. 579–601.
- Ishimaru S., Arai S., Ishida Y., Shirasaka M. et al. 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 // J. Petrol. 2007. V. 48. № 2. P. 395–433.
- Ishimaru S., Arai S., Shukuno H. Metal-saturated peridotite in the mantle wedge inferred from metal-bearing peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 284. № 3–4. P. 352–360.
- Jaoul O., Michaut M., Gueguen Y., Ricoult D. Decorated dislocations in forsterite // Phys. Chem. Mineral. 1979. V. 5. P. 15–19.



- Jolayemi O.O., Robb L., Lenhardt N., Hughes H.S.R.* Different melt source regions for the volcanics of the Bushveld large igneous province: New observations from MELTS modeling of the Palaeoproterozoic Rooiberg Group (South Africa) // *J. African Earth Sci.* 2020. V. 172. 103999 (articulus est numerus).
- Kanitpanyacharoen W., Boudreau A.E.* Sulfide-associated mineral assemblages in the Bushveld Complex, South Africa: Platinum-group element enrichment by vapor refining by chloride-carbonate fluids // *Mineralium Deposita.* 2013. V. 48. P. 193–210.
- Knafelc J., Filiberto J., Ferré E.C. et al.* The effect of oxidation on the mineralogy and magnetic properties of olivine // *Amer. Mineral.* 2019. V. 104. № 5. P. 694–702.
- Kohlstedt D.L., Vander Sande J.B.* An electron microscopy study of naturally occurring oxidation produced precipitates in iron-bearing olivines // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1975. V. 53. P. 13–24.
- Konnikov E.G., Meurer W.P., Neruchev S.S. et al.* Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, eastern Siberia, Russia // *Mineralium Deposita.* 2000. V. 35. P. 526–532.
- Maier W.D., Prevec S.A., Scoates J.S. et al.* The Uitkomst intrusion and Nkomati Ni-Cu-Cr-PGE deposit, South Africa: Trace element geochemistry, Nd isotopes and high-precision geochronology // *Mineralium Deposita.* 2018. V. 53. № 1. P. 67–88.
- Massalski T.B.* (Ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams.* ASM International, Ohio. 1990. P. 1752.
- Miller M.S.* Receiver function images of the Western US Lithosphere using transportable array data. 2009. Retrieved from [http://www.earthscope.org/es\\_doc/onsite/Su09\\_WUSRec-Func.pdf](http://www.earthscope.org/es_doc/onsite/Su09_WUSRec-Func.pdf).
- Nazimova Y.V., Zaytsev V.P., Petrov S.V.* The Galmoenan massif, Kamchatka, Russia: Geology, PGE mineralization, applied mineralogy and beneficiation // *Canad. Mineral.* 2011. V. 49. P. 1433–1453.
- Pan P., Wood S.A.* Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions II. Results at ~200 to ~350 and saturated vapor pressure // *Mineralium Deposita.* 1994. V. 29. P. 373–390.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Harrichoury J.C.* The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 266. P. 345–362.
- Putirka K.D.* Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // *Amer. Mineral.* 2005. V. 90. № 2–3. P. 336–346.
- Sassani D.C., Shock E.L.* Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. № 15. P. 2643–2671.
- Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J.* Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: Evidence from native copper and complex sulfide assemblages // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2014. V. 168. 1079 (articulus est numerus).
- Simakin A.G.* Poroelastic response to rapid decarbonatation as a mechanism of the diamonds formation in the mantle wedge of Kamchatka // *Russian J. Earth Sci.* 2019. V. 19. № 5. P. 1–13.
- Simakin A.G., Salova T.P., Bondarenko G.V.* Experimental study of magmatic melt oxidation by CO<sub>2</sub> // *Petrology.* 2012. V. 20. № 7. P. 593–606.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Isaenko S.I.* Dry CO<sub>2</sub>-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // *Geofluids.* 2016. V. 16. P. 1043–1057.
- Simakin A.G., Kislov E.V., Salova T.P. et al.* Reduced CO<sub>2</sub> fluid as an agent of ore-forming processes: A case study of dolomite-replacement skarns at the Yoko-Dovyren massif // *Petrology.* 2019a. V. 27. № 1. P. 1–16.
- Simakin A.G., Devyatova V.N., Salova T.P., Shaposhnikova O.Yu.* Experimental study of amphibole crystallization from the highly magnesian melt of Shiveluch volcano, Kamchatka // *Petrology.* 2019b. V. 27. № 5. P. 442–459.
- Simakin A., Salova T., Borisova A.Y. et al.* Experimental study of Pt solubility in the CO-CO<sub>2</sub> fluid at low *f*O<sub>2</sub> and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions // *Minerals.* 2021. V. 11. № 2. 225 (articulus est numerus). <https://doi.org/10.3390/min11020225>
- Sluzhenikin S.F., Yudovskaya M.A., Barnes S.J. et al.* Low-sulfide platinum group element ores of the Norilsk-Talnakh Camp // *Econom. Geol.* 2020. V. 115. № 6. P. 1267–1303.
- Xiong F., Zoheir B., Robinson P.T. et al.* Genesis of the Ray-Iz chromitite, Polar Urals: Inferences to mantle conditions and recycling processes // *Lithos.* 2020. V. 374–375. 105699 (articulus est numerus).
- Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T. et al.* Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals // *Gondwana Res.* 2015. V. 27. P. 459–485.
- Yudovskaya M., Kinnaird J., Naldrett A.J. et al.* Trace-element study and age dating of zircon from chromitites of the Bushveld Complex (South Africa) // *Mineral. Petrol.* 2013. V. 107. № 6. P. 915–942.
- Yudovskaya M.A., Naldrett A.J., Woolfe J.A.S. et al.* Reverse compositional zoning in the Uitkomst chromitites as an indication of crystallization in a magmatic conduit // *J. Petrol.* 2016. V. 56. № 12. P. 2373–2394.
- Wansbury N.T.* Mineral chemistry of Merensky Reef chromitite layers in the Marikana district. University of the Witwatersrand, Faculty of Science, School of Geology. 2016. P. 354.

## Experimental Study of Interaction of Carbonic Fluid with Minerals of Cumulus of Ultrabasic Intrusions at 950°C and 200 MPa

A. G. Simakin<sup>1,2</sup>, T. P. Salova<sup>1</sup>, O. Yu. Shaposhnikova<sup>1</sup>, S. I. Isaenko<sup>3</sup>, and A. N. Nekrasov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka Moscow region, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of the Earth Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Geology, Komi Science Centre, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

At the stage of magmatic crystallization of basic-ultrabasic intrusions of subduction origin and in the alkaline-ultrabasic intrusions, oxygen fugacity is high. PGE in such intrusions are dispersed among cumulus minerals rather than concentrated in sulfides. It has been shown experimentally that the interaction of CO<sub>2</sub> with olivine, a typical cumulus mineral of the basic intrusions, under subsolidus conditions ( $P = 200$  MPa,  $T = 950^\circ\text{C}$ ) leads to oxidation of the fayalitic mineral and reducing of fluid. At a low silica activity in a fluid buffered by olivine – periclase reaction, the content of CO in CO<sub>2</sub> reaches a maximum value of 14 mol. %, which corresponds to  $f\text{O}_2 = \text{QFM}-2$ . With such a CO content, platinum from the capsule walls was dissolved in the fluid in the form of carbonyl and redeposited together with spinel in olivine cracks. It has been experimentally established that upon reaction with pyrrhotite under the same  $P$ - $T$  conditions, the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid is reduced with a decrease in oxygen fugacity to a level close to the QFM buffer. Analysis of the composition of fluid captured in an albite glass trap by micro-Raman scattering showed the formation of saturated (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и CH<sub>4</sub>) and unsaturated (with functional groups CH=CH и =CH<sub>2</sub>) hydrocarbons, CO, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. The platinum of the capsule walls has buffered the sulfur fugacity at a low level of Pt-PtS buffer, resulting in low content of sulfur species in the fluid and dissolution of Pt in carbonyl form. Crystallization of the isoferroplatinum from such a fluid was observed experimentally. Preliminary data has been obtained indicating that the carbonic fluid containing CO is leaking Cr from the Cr-spinel, which increases the range of the Cr/(Al + Cr) ratio with constant Fe<sup>3+</sup>/(Al + Cr) at the surface. All established experimental effects of fluid interaction with cumulus minerals of the basic-ultrabasic intrusions have been found in Nature. This supports the assumption about the important role of such interaction in the formation of PGE deposits of the low-sulfide type.

*Keywords:* ultrabasic-basic intrusions, PGE deposits, magmatic sulfide, olivine, spinel, fluid CO-CO<sub>2</sub>