

УДК 552.3:549.3

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ГЛОБУЛ В ПИРОКСЕНИТАХ ШИГИРСКИХ СОПОК, СРЕДНИЙ УРАЛ

© 2025 г. С. В. Прибавкин^{а, *}, Е. В. Пушкарев^а, А. П. Бирюзова^а

^аИнститут геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016, Россия

*E-mail: pribavkin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 31.08.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Впервые установлено наличие Ni-Cu сульфидных капель (глобул) в докембрийских ультрамафитах Шигирских сопок на Западном склоне Среднего Урала. Ультрамафиты представлены верлитами и пироксенитами, являющимися продуктами кристаллизации анкармитового расплава, формирование которого, по-видимому, связано с рифтогенезом на краю Восточно-Европейской платформы. По петрогеохимическим особенностям шигирские пироксениты сходны с высокоизвестковистыми ультрамафитами из комплексов Урало-Аляскинского типа, формирующих, в том числе, и Платиноносный пояс Урала. Глобулы сложены полиминеральным агрегатом зерен троилита, пирротина, пентландита, халькопирита, реже встречаются борнит, кубанит, пирит, галенит, молибденит. Составы сульфидных фаз отражают низкотемпературное равновесие менее 300 °С. Составы глобул отвечают моносульфидным твердым растворам. Они содержат 48–60% железа, 1–12% никеля, 1–8% меди и менее 1% кобальта. Позиция глобул в кристаллизационном ряду отражает сульфидное насыщение расплава, возникшее после кристаллизации большей части оливина и клинопироксена. Тесная ассоциация глобул с минералами позднего этапа кристаллизации пород (энстатитом, керсутитом, плагиоклазом, богатым титаном хромшпинелидом) указывает на их образование при температуре выше 900–1000 °С и давлении 5 кбар. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах (–0.4–+0.3‰) предполагают мантийный источник серы. Наличие сульфидных капель в пироксенитах шигирского комплекса может рассматриваться в качестве одного из поисковых признаков и критериев продуктивности интрузий Урало-Аляскинского типа на магмагенное сульфидно-платинометальное оруденение.

Ключевые слова: пироксенит, анкармит, комплексы Урало-Аляскинского типа, сульфидные глобулы, троилит, пентландит, халькопирит, Уфалейский блок, Урал

DOI: 10.31857/S0016777025020044, EDN: TVUXDZ

ВВЕДЕНИЕ

Мафит-ультрамафитовые интрузии, вмещающие экономически-значимые месторождения никеля, меди и элементов платиновой группы (ЭПГ), преимущественно тяготеют к внутриплитным обстановкам – платформенным областям с зонами развития рифтового или плюмового магматизма, включая траппы и зеленокаменные пояса (Налдретт, 2003; Naldrett, 2004). Первичные мантийные расплавы продуктивных комплексов соответствуют коматиитам, пикритам, базальтам различного состава (Processes..., 2018). Для островодужного магматизма формирование магмагенных месторождений цветных металлов не характерно, что связывают с окисленностью магм и с высокой растворимостью в них серы, затрудняющей магматическую кристаллизацию

сульфидов (Nixon et al., 1998; Jugo et al., 2005; Thakurta, 2008; Ripley, Li, 2013). Последнее утверждение справедливо и в отношении дунит-клинопироксенит-габбровых комплексов Урало-Аляскинского типа (КУАТ), формирование которых происходит преимущественно в конвергентных обстановках (Irvine, 1974; Батанова и др., 1991; Himmelberg, Loney, 1995; Иванов, 1997; Naldrett, 2004; Batanova et al., 2005; Thakurta, 2008). Дуниты КУАТ специализированы на хром-платиновое оруденение и служат главным источником уникальных платиновых россыпей на Урале, в Сибири, в Корякии и в других регионах (Высоцкий, 1913; Заварицкий, 1928; Платинометальное..., 2001; Мочалов и др., 2002; Назимова и др., 2003), а клинопироксениты вмещают титаномагнетитовые месторождения (Фоминых и др., 1987).

Природа и состав родоначальных расплавов для комплексов Урало-Аляскинского типа остается дискуссионной проблемой (Himmelberg, Loney, 1995; Иванов, 1997; Пушкарев, 2000; Ферштатер и др., 2002; Krause et al., 2007). Отсутствие связанной с ними заметной магматической сульфидной минерализации позволило З. Йохану (Johan, 2002) и другим исследователям предположить, что первичные расплавы КУАТ могли быть изначально бедны серой.

Оценки составов первичных расплавов для КУАТ можно свести к трем вариантам: 1) первичный расплав соответствует толеитовым базальтам, в разной степени обогащенным оливином, кристаллизация которых проходила при повышенном общем и водном давлении (Himmelberg, Loney, 1995); 2) расплав имеет ультраосновной верлитовый или пикритовый состав (Batanova et al., 2005; Перцев, Савельева, 2005); 3) первичный расплав соответствует анкарамитам, близким к пикритам по содержанию MgO, но обладающим высоким $CaO/Al_2O_3 > 1$ и отвечающим оливин-клинопироксеновой котектике (Irvine, 1974; Пушкарев, 2000, 2018; Krause et al., 2007). Третья модель находит свое независимое подтверждение при объяснении генезиса платиноносного комплекса Гринхиллс в Новой Зеландии (Mossman, 2000; Spandler et al., 2000, 2003), мафит-ультрамафитовых интрузий и высокоизвестковистых эффузивов хребта Тумрок на Камчатке (Chaука et al., 2023), анкарамитов и некоторых ультраосновных интрузий Алтая (Клиф и др., 2020). Изучение примитивных эффузивных анкарамитов Урала показало, что на ликвидусе этих расплавов кристаллизуются диопсид и форстерит совместно с хромшпинелидом, железо-платиновыми сплавами и сульфидами ЭПГ и Fe-Ni-Cu (Kamenetsky et al., 2015; Пушкарев и др., 2018). Это доказывает вероятную роль анкарамитов в образовании платиноносных комплексов Урало-Аляскинского типа и свидетельствует об участии серы в ликвидусной кристаллизации минералов благородных металлов.

За последние полвека в интрузиях Дюк Айленд и Салт Чак в Юго-Восточной Аляске, Турнагайн в Британской Колумбии, которые относятся к Урало-Аляскинскому типу, были выявлены сульфидные Pt-Pd-Cu-Ni месторождения с прогнозными запасами в несколько миллионов тонн руды (Thakurta, 2008). Это свидетельствует о более восстановленных условиях кристаллизации пород по сравнению с теми, которые предполагались для островодужных магм. Высокие содержания сульфидов и изотопный

состав их серы ($\delta^{34}S$) для пород массива Турнагайн и Дюк Айленд позволили исследователям предположить, что сера, вероятно, была добавлена в первичный расплав на уровне магматической камеры. Присутствие графита в ультраосновных породах и изотопный состав углерода являются дополнительным аргументом того, что первичный расплав был контаминирован коровым материалом. Однако изотопия кислорода и геохимия редкоземельных элементов в клинопироксенах свидетельствуют об отсутствии контаминации. Для объяснения этого парадокса был предложен механизм селективной контаминации ультраосновным расплавом сульфидов из углеродсодержащих осадков, типа черных сланцев или из колчеданных руд, связанных с островодужными эффузивами (Thakurta, 2008). Такая модель выглядит реалистичной для комплексов Урало-Аляскинского типа фанерозойского и мезозойского возраста.

В настоящей работе впервые представлены результаты изучения капель сульфидного расплава (глобул) в оливиновых пироксенитах Шигирских сопков в Уфалейском метаморфическом блоке на Среднем Урале. Капельвидная форма сульфидных агрегатов и их состав указывают на магматическое образование и раннее насыщение серой расплава, что позволяет ставить вопрос о потенциальной продуктивности этих пород на ЭПГ-сульфидное оруденение. Пироксениты имеют протерозойский возраст (Краснобаев, 2013) и, предположительно, связаны с проявлениями раннедокембрийского анкарамитового магматизма, сопряженного с рифтогенной обстановкой на краю Восточно-Европейской платформы. На структурно-вещественное сходство пироксенитов уфалейского метаморфического комплекса с анкарамитами указывал в своих публикациях А.М. Пыстин (Пыстин, 1976). Кроме того, они имеют много общего с клинопироксенитами из палеозойских интрузий Платиноносного пояса Урала, обладающих островодужными геохимическими характеристиками. Это позволяет обсудить вопрос о возможных механизмах насыщения ультраосновных и основных магм серой и формирования в них ЭПГ-сульфидного оруденения, в том числе и в надсубдукционной обстановке.

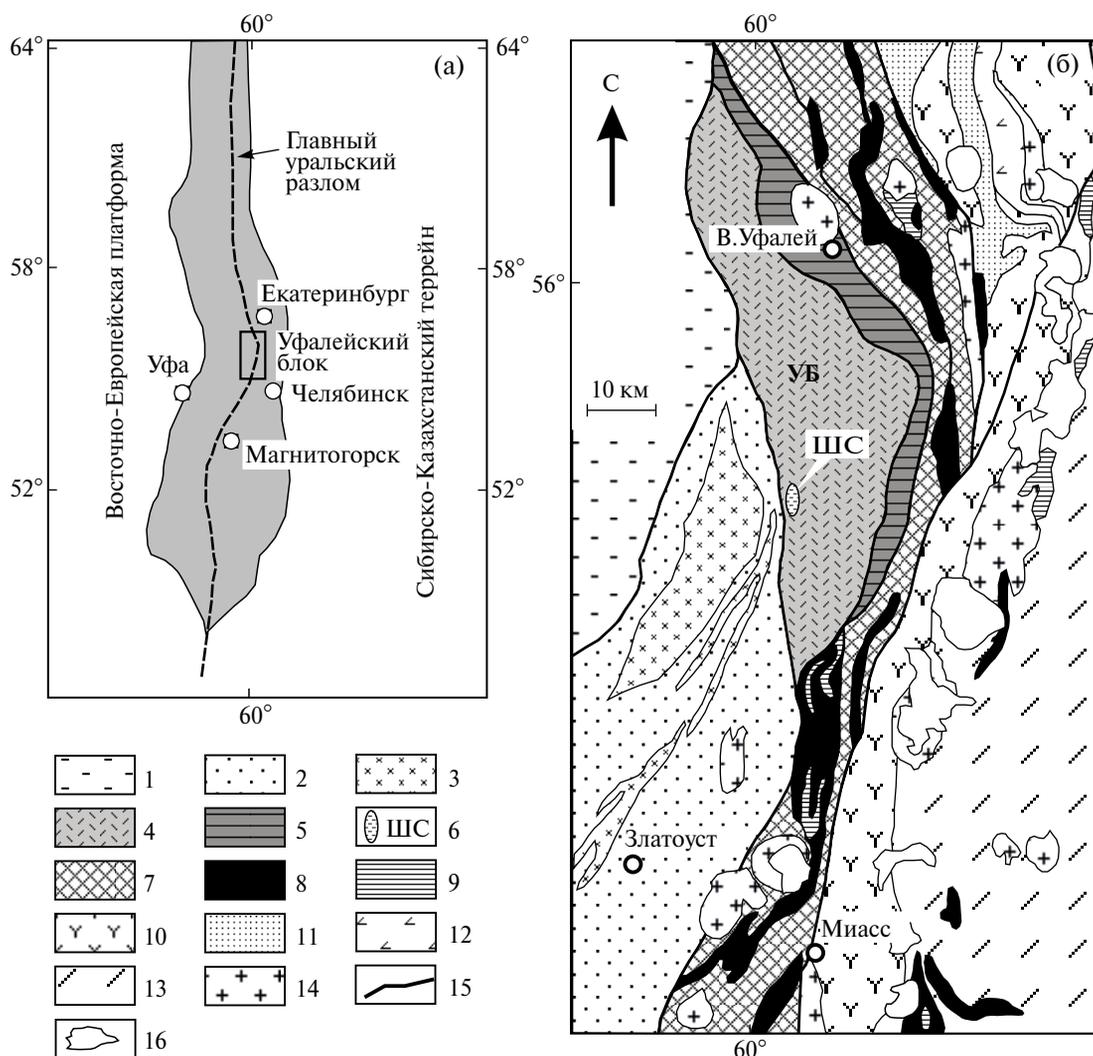
ГЕОЛОГИЯ УЛЬТРАМАФИТОВ

Уфалейский блок (УБ) (в литературе часто встречается под именем метаморфического комплекса с таким же названием), сложенный

преимущественно метаморфическими породами, расположен в передовой части Уфимского выступа Восточно-Европейской платформы, который на востоке по зоне Главного уральского разлома контактирует со структурами складчатого Урала (фиг. 1). Этот район является областью сочленения Башкирского, Уралтаусского и Сысертско-Ильменогорского антиклинориев, Тагильской и Магнитогорской островодужно-вулканогенных зон (Пучков, 2000), что делает его одним из наиболее сложных и ключевых для понимания геологического развития всего

Урала. Ранее считалось, что УБ представляет собой гнейсово-мигматитовый купол (Кейльман, 1974). Современные данные о составе, строении, возрасте и тектонической эволюции метаморфических пород Уфалейского блока приведены в следующих публикациях (Echtler et al, 1997; Коротеев и др., 2010; Белковский, 2011; Государственная..., 2021).

В строении УБ выделяются две структурные единицы (зоны): центральное ядро и сланцевое обрамление (см. фиг. 1). Ядро, преобладающая



Фиг. 1. Положение (а) и упрощенная схема геологического строения (б) Уфалейского блока (Echtler et al., 1997).

1 – палеозойские комплексы осадочного чехла Восточно-Европейской платформы; 2 – протерозойские осадочные комплексы; 3 – Тараташский и Александровский блоки (AR-PR); 4–5 – Уфалейский блок (УБ): 4 – амфиболиты и гнейсы егустинской и слюдяногорской свит, нерасчлененные, 5 – куртинская эклогит-сланцевая свита; 6 – пироксениты Шигирских сопок; 7–9 – зона Главного Уральского разлома с фрагментами комплексов Магнитогорской и Тагильской островных дуг (7), серпентинизированных офиолитовых перидотитов (8) и габброидов (9); 10–12 – комплексы Сысертско-Ильменогорского антиклинория: 10 – метаморфические и щелочные породы, 11 – метасадочные породы, 12 – метавулканогенные породы; 13 – средне-верхнепалеозойские осадочно-вулканогенные породы; 14 – диориты и гранодиориты; 15 – тектонические нарушения; 16 – озера.

по объему зона, сложенная гнейсово-амфиболитовыми толщами егустинской и слюдяногорской свит, предположительно протерозойского возраста. Сланцевое обрамление представлено куртинской свитой, превращенной в высокобарические сланцы и эклогиты вдоль восточной периферии блока на контакте с меланжем Главного уральского разлома. Амфиболиты и гнейсы ядра прорываются многочисленными жилами и небольшими массивами гранитоидов венд-кембрийского и палеозойского возрастов (Шардакова, 2016). Считается, что субстратом для метаморфических пород ядра служили докембрийские преимущественно вулканогенные породы Восточно-Европейской платформы (Echtler et al., 1997; Белковский, 2011; Государственная..., 2021 и др.). Описываемое сланцевое обрамление сформировалось либо в результате «всплывания» гранито-гнейсового купола (Кейльман, 1974), либо при метаморфизме пород в процессе палеозойской субдукции и дальнейших орогенных событий, сформировавших современный облик зоны ГУР (Echtler et al., 1997). Интенсивные процессы тектоно-метаморфических преобразований в палеозое привели к существенному омоложению изотопных характеристик пород. Согласно последним опубликованным данным, U-Pb возраст цирконов (SHRIMP, ЦИИ ВСЕГЕИ) из гнейсов куртинской свиты не превышает 516 млн лет; для цирконов из амфиболитов разных частей УБ характерны еще более «молодые» цифры (474–343 млн лет) (Краснобаев и др., 2010).

Оливиновые пироксениты, выделенные при геологосъемочных работах в качестве шигирского комплекса (Государственная..., 2021), залегают среди гнейсов и амфиболитов егустинской свиты. Они формируют вытянутое в меридиональном направлении тело протяженностью около 4 км и видимой мощностью 0.4–0.5 км, выраженное в рельефе северной и южной Шигирскими сопками (см. фиг. 1). Сопки расположены примерно в 30 км к западу от города Кыштым Челябинской области, на правом берегу реки Уфа, южнее Долгобродского водохранилища. Коренные скальные обнажения пироксенитов отмечаются только на вершинах возвышенностей, а на склонах они образуют крупноглыбовые делювиальные выходы. У подножия и по склонам сопки, вдоль контакта пироксенитов с гнейсово-амфиболитовой толщей, обнаружены элювиально-делювиальные развалы богатых оливином верлитов, сильно амфиболитизированных и хлоритизированных. Взаимоотношения ультрамафитов с вмещающими породами УБ не

установлены. По данным А.И. Белковского с соавторами (Белковский и др., 1981), пироксениты образуют бескорневую тектоническую пластину, интегрированную субсогласно в слоистую метаморфическую толщу, но доказательств этому не приводится. Структурные наблюдения предполагают субвертикальное залегание ультрамафитов, дискордантное по отношению к ориентировке вмещающих метаморфических пород, имеющих пологое восточное падение. Вероятно, это послужило основанием для заключения, что шигирские пироксениты прорывают породы егустинской свиты (Государственная..., 2021), хотя доказательств для такого заключения также не приводится. Раннепротерозойский возраст пироксенитов УБ был принят на основании определения в ЦИИ ВСЕГЕИ методом SHRIMP U-Pb изотопного возраста выделенного из них циркона. По двум зернам был получен конкордантный возраст 1444 ± 46 млн лет, а реликтовое ядро в одном из зерен имело возраст 1651 ± 47 млн лет (Краснобаев, 2013). Генетический тип уфалейских пироксенитов остается неопределенным, хотя в литературе высказывались разные мнения по этому вопросу (Белковский и др., 1981, Пушкарев, Готтман, 2011).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все аналитические процедуры по изучению состава пород и минералов были проведены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург. Состав пород определялся рентгенофлуоресцентным методом на приборах СРМ-35, XRF 1800 и EDX-8000. Определение редких и редкоземельных элементов проведено методом ICP-MS на спектрометре PE ELAN-9000 с использованием In в качестве внутреннего стандарта. Определение состава минералов проводилось на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами и на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA LMS (S6123), оснащенный спектрометром INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments и программным обеспечением AZtecOne при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени экспозиции 5 мс на пиксель. Условия измерения на Cameca SX100: давление в камере образцов 6×10^{-4} Па, ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 30 нА, диаметр пучка электронов на образце 5 мкм. В качестве эталонов использовались пироп, рутил, жадеит, хромит, гранат, диопсид и ортоклаз. Для определения всех пиков использовались наиболее интенсивные

Ca линии. Na, Mg, Al и Si измерялись на кристаллах ТАР, калий и кальций на кристалле LPET, марганец, титан, железо и хром — на LIF. Время набора импульсов на пиках аналитических линий в два раза больше, чем время набора импульсов фона с двух сторон от пика и составляло 10 с для всех элементов. Стандартное отклонение (в мас. %) колеблется: от 0.24 до 0.30 для Si; от 0.03 до 0.10 для Ti; от 0.03 до 0.25 для Al; от 0.06 до 0.10 для Cr; от 0.15 до 0.71 для Fe; от 0.06 до 0.36 для Mn; от 0.08 до 0.18 для Mg; от 0.04 до 0.22 для Ca; от 0.02 до 0.07 для Na; от 0.01 до 0.03 для K.

Изотопный анализ серы выполнен в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов. Подготовка образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа серы проведена локальным лазерным методом с использованием фемтосекундного комплекса лазерной абляции NWR Femto (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019). Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$) и 129 ($^{34}\text{SF}_5^+$) на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Fisher Scientific, Germany). Измерения проведены относительно лабораторного рабочего стандарта, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Результаты измерений указываются как $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в промилле (‰) относительно соотношения в стандарте V-CDT (Венский Каньон Диабло, Троилит), выраженного как: $\delta^{34}\text{S} = (^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{sample}} / ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{V-CDT}}) \times 1000$. Точность анализов составляла ± 0.2 ‰ (2σ).

ПЕТРОГРАФИЯ УЛЬТРАМАФИТОВ

Верлиты имеют средне-, крупнозернистую структуру. Породы интенсивно деформированы и рассланцованы. Единственным сохранившимся первичным минералом является оливин, образующий субидиоморфные, короткопризматические зерна, размером от 2–3 до 5–8 мм. Количество оливина составляет 40–60%. Межзерновое пространство между оливином, как мы предполагаем, первоначально было сложено клинопироксеном, который был полностью замещен агрегатом актинолита, тремолита и хлорита, насыщенным пылевидным магнетитом (фиг. 2а, б). Рудные минералы представлены хроммагнетитом, магнетитом, ильменитом, акцессорные — апатитом.

Оливиновые пироксениты однородные, мелко-, среднезернистые породы с массивной текстурой. Микроструктура пироксенитов порфировидная, пойкилитовая, обусловленная

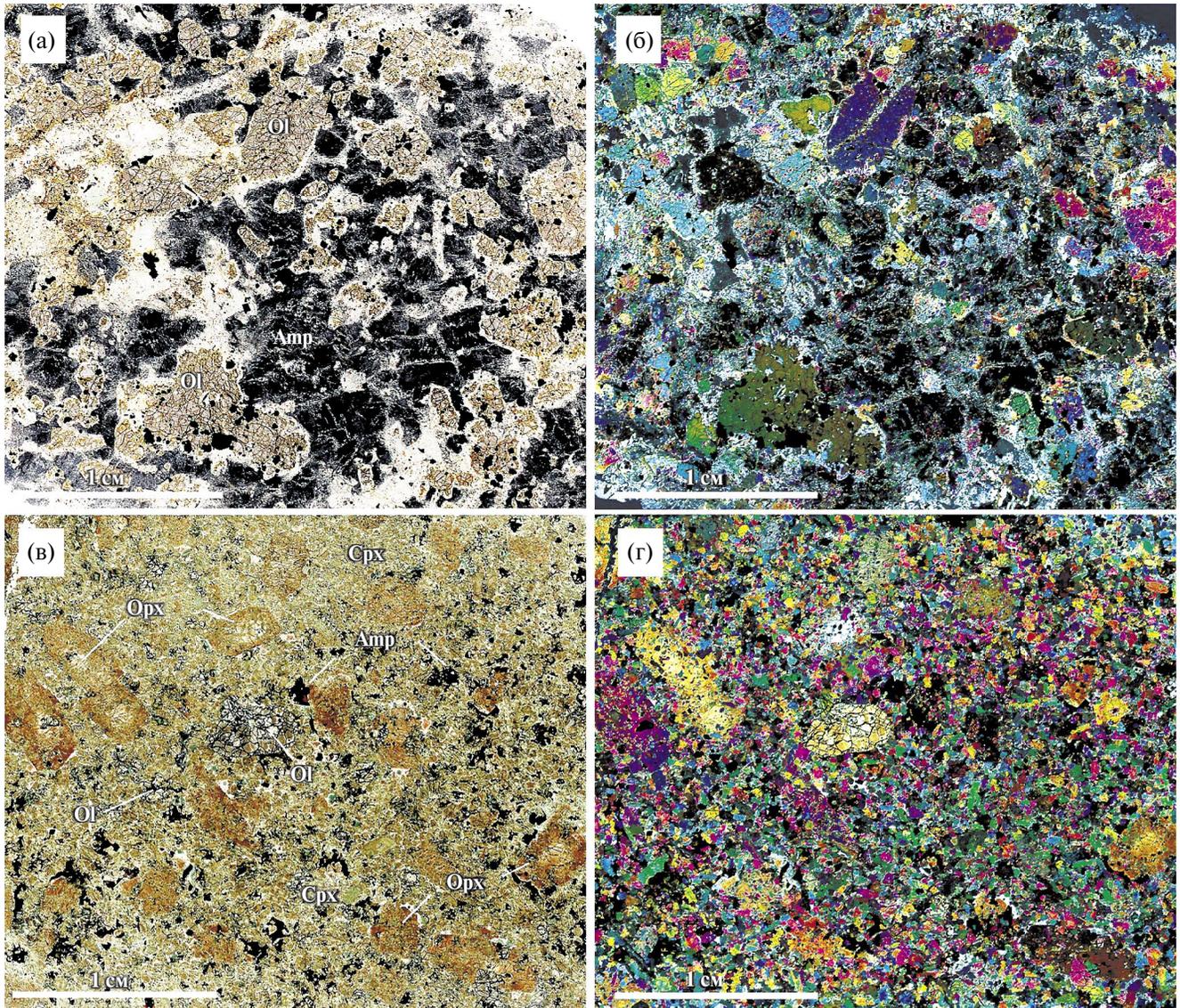
наличием пойкилокристов ортопироксена размером до 1 см с многочисленными включениями более мелких зерен клинопироксена и оливина (фиг. 2в, г). Основная масса сложена мелко-среднезернистым агрегатом оливина и клинопироксена, различных по размеру и степени идиоморфизма. Интерстиции между ними заполняет агрегат ксеноморфных зерен коричневого амфибола и плагиоклаза. Постоянно в единичных зернах или в небольших количествах отмечается красный флогопит. Акцессорные минералы представлены апатитом, а рудные — хромшпинелидом, ильменитом, герцинитом и сульфидами. Модальное количество клинопироксена 60–70%, оливина 10–15%, ортопироксена 10–15%, амфибола 5–10%, плагиоклаза до 5–8%. Количество рудных минералов, в отдельных случаях, может достигать 1–2 об. %.

СОСТАВ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Существенное преобладание в составе ультрамафитов Шигирских сопков клинопироксена определяет химический состав пород (табл. 1). Он характеризуется примерно равными и высокими содержаниями MgO и CaO, на уровне 16–17 мас. %. Среднее содержание глинозема составляет 3.5 мас. %, а TiO₂ — 1 мас. %. Железистость пород варьирует слабо, в пределах 0.19–0.23. Породы характеризуются высоким CaO/Al₂O₃ в интервале 4–6. По химическому составу пироксениты Шигирских сопков сходны с клинопироксенитами из комплексов Урало-Аляскинского типа в Платиноносном поясе Урала или в других регионах мира. Их фигуративные точки располагаются на эволюционных петрохимических трендах КУАТ (фиг. 3).

Верлиты, по сравнению с пироксенитами, характеризуются более высокими содержаниями MgO от 26 до 31 мас. %, невысокими и сильно варьирующими концентрациями CaO и Al₂O₃ в пределах 1.5–6 мас. % (табл. 1), что может быть связано с сильными низкотемпературными изменениями ультрамафитов с образованием хлорита и тремолита.

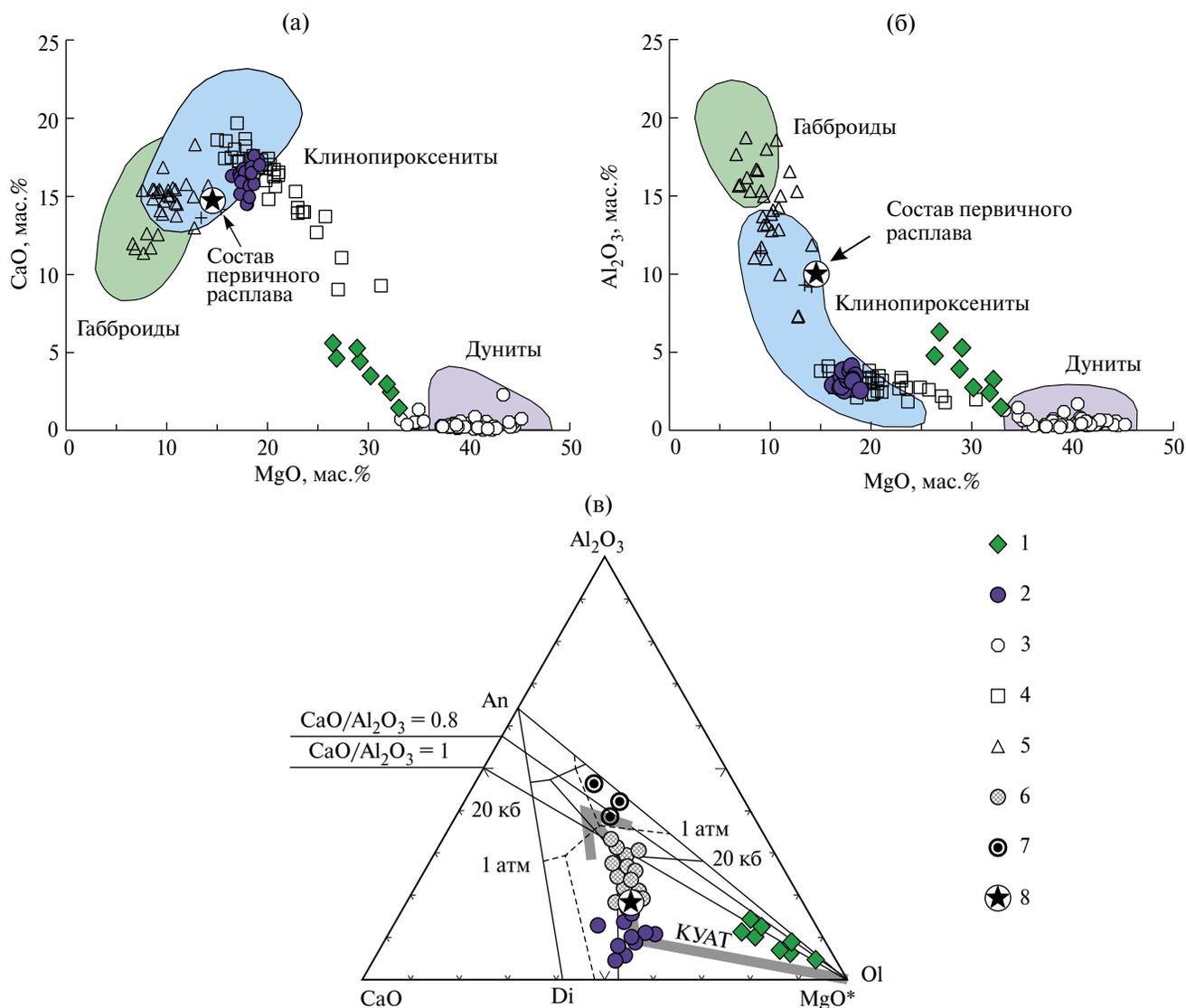
Химический состав главных породообразующих минералов из пироксенитов приведен в табл. 2. Согласно принятой номенклатуре (Morimoto, 1989), *клинопироксен* представлен диопсидом и авгитом. Во многих случаях он содержит тонкие ламеллы ортопироксена, появление которых связано с распадом твердого раствора первичного высокотемпературного клинопироксена. Его железистость $f = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ варьирует



Фиг. 2. Микрофотографии структур вермита и пироксена в параллельных (а, в) и скрещенных (б, г) николях. а, б – вермит с крупными кристаллами оливина среди замещенного низкоглиноземистым амфиболом с пылевидными частицами магнетита пироксена. В оливинах и пироксене видны крупные зерна хроммагнетита. в, г – пироксенит с пойкилокристами ортопироксена в основной массе из субидiomорфных зерен оливина и клинопироксена. Интерстициальное пространство между зернами занимают плагиоклаз и керсутит. Последний испытал окисление и распад твердого раствора с выделениями Fe-Ti оксидных фаз. Индексы минералов: Ol – оливин, Орх – ортопироксен, Срх – клинопироксен, Амр – амфибол.

в узких пределах 0.15–0.20. Содержание Al_2O_3 изменяется в интервале 2.0–3.5 мас.%, а Cr_2O_3 – находится на уровне 0.4–0.6 мас.%. TiO_2 варьирует от 0.6 до 1.4 мас.% при среднем значении около 0.9 мас.%. *Оливин* имеет железистость 0.15–0.18 в вермитах и 0.20–0.32 в пироксенитах. Содержания MnO варьируют в интервале 0.2–0.4 мас.%, а NiO, в среднем, соответствует 0.2 мас.%; CaO близок к порогу обнаружения. *Ортопироксен* относится к энстатиту. В его пойкилокристах от центра к краю растет

железистость от 0.17 до 0.23, увеличиваются содержания алюминия (от 1.5 до 2.0 мас.% Al_2O_3), титана (от 0.35 до 0.55 мас.% TiO_2), падает концентрация хрома (от 0.40 до 0.15 мас.% Cr_2O_3). Содержания CaO варьируют от 1 до 2 мас.%. *Амфибол* по химическому составу может быть отнесен к феррикерсутиту или богатому титаном магнезиогастингситу (Hawthorne et al., 2012), хотя из-за интенсивно проявленного в нем окислительного распада с образованием ламелл ильменита, его первичный состав нарушается,



Фиг. 3. Диаграммы MgO–CaO (а), MgO–Al₂O₃ (б) и CaO–Al₂O₃–MgO* (в) для составов верлитов и пироксенитов Шигирских сопок Уфалейского блока.

1–2 – ультрамафиты Шигирских сопок: 1 – верлит, 2 – пироксенит; 3–5 – составы пород Платиноносного пояса Урала (ППУ): 3 – дуниты, 4 – клинопироксениты, 5 – габброиды; 6 – составы эффузивных анкармитов юго-западной Пацифики (Barsdell, Berry, 1990; Della-Pasqua, Varne, 1997); 7 – средние составы габбровых котектик (Ферштатер, 1987); 8 – расчетный состав первичного расплава для Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива и комплексов Урало-Аляскинского типа (Пушкарев, 2000). Серая стрелка – эволюционный тренд пород в комплексах Урало-Аляскинского типа (КУАТ) (Пушкарев, 2000). Полями околнурены составы пород из интрузий юго-восточной Аляски (Irvine, 1974; Himmelberg, Loney, 1995). В диаграмму (в) встроены фазовые поля экспериментально изученной системы Di–An–Fo (Presnall et al., 1978). MgO* = MgO + 0.5Fe₂O₃ + 0.55FeO.

а неоднородность возрастает. Содержания TiO₂ широко варьируют от 1 до 5 мас.%, Al₂O₃ от 10 до 15 мас.%, а Cr₂O₃ от 0.5 до 1.2 мас.%. В верлитах весь амфибол вторичный и соответствует по составу актинолиту и тремолиту. Флогопит, так же как и амфибол, испытывает окислительный распад с образованием ламелл Fe–Ti оксидов. Из-за этого его состав сильно варьирует. Первичный флогопит имеет железистость 0.26–0.39,

при содержаниях TiO₂ около 4.5 мас.%. Интерстициальный *плаггиоклаз* соответствует лабрадору An_{60–55}. Акцессорный *апатит* относится к хлористому типу и содержит 2.5–4.5 мас.% Cl. Для него характерно наличие мелких (менее 2 мкм) включений монацита и сульфида железа, придающего минералу коричневую или черную окраску. Fe–Ti оксидные минералы представлены *ильменитом* и *хромшпинелидом* (табл. 3).

Таблица 1. Химический состав представительных проб пироксенитов и верлитов Шигирских сопок Уфалейского блока, мас.%

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
№ обр.	Пе1059	Пе1060	Пе1061	Пе1064	Пе1337	Пе1338	Пе2905	Пе2910	Пе2912
SiO ₂	52.52	50.74	52.42	51.90	49.60	50.00	41.76	39.87	41.92
TiO ₂	0.93	1.12	0.91	0.91	1.24	1.22	0.85	1.01	1.76
Al ₂ O ₃	3.13	3.62	3.00	3.06	4.05	3.79	4.18	3.48	2.93
Fe ₂ O ₃	3.27	4.34	3.13	2.38	4.35	4.75	3.92	4.39	9.47
FeO	5.10	5.30	5.10	5.80	4.60	4.30	8.90	9.20	4.10
MnO	0.14	0.15	0.15	0.15	0.13	0.14	0.19	0.24	0.20
MgO	16.21	17.04	16.93	17.03	17.41	17.46	28.72	32.06	30.07
CaO	16.51	15.32	16.64	16.43	16.43	16.75	5.51	2.72	3.77
Na ₂ O	0.70	0.80	0.60	0.50	0.91	0.71	0.31	0.36	0.59
K ₂ O	0.07	0.11	0.04	0.09	0.11	0.09	0.02	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.10	0.08	0.05	0.08	0.04	0.04	0.01	н.о.	н.о.
п.п.п.	0.80	0.74	0.76	0.92	0.76	0.43	4.19	5.42	5.02
Сумма	99.48	99.36	99.74	99.25	99.63	99.68	98.56	98.76	99.85
Fe/(Fe + Mg)	0.22	0.23	0.21	0.20	0.21	0.21	0.19	0.18	0.19
CaO/Al ₂ O ₃	5.28	4.23	5.55	5.36	4.06	4.42	1.32	0.78	1.28

Примечание. 1–6 – пироксениты, 7–9 – верлиты. н.о. – компонент не обнаружен.

Таблица 2. Представительные химические составы породообразующих минералов пироксенитов, мас.%

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	39.8	39.2	51.8	51.4	55.1	54.4	43.2	43.5	53.8
TiO ₂	н.о.	н.о.	0.7	1.3	0.4	0.5	5.3	4.7	н.о.
Al ₂ O ₃	н.о.	н.о.	3.1	3.6	1.8	1.9	12.2	11.6	28.4
Cr ₂ O ₃	н.о.	н.о.	0.7	0.5	0.3	0.2	0.8	1.0	н.о.
FeO*	22.1	24.1	5.6	6.5	11.2	13.3	9.5	11.1	0.2
MnO	0.3	0.3	н.о.	0.3	0.2	0.3	н.о.	н.о.	н.о.
MgO	37.7	35.8	16.1	14.3	29.2	28.4	13.8	13.5	н.о.
CaO	н.о.	н.о.	21.6	21.8	2.1	1.4	12.3	12.2	11.8
Na ₂ O	н.о.	н.о.	0.3	0.4	н.о.	н.о.	2.3	1.7	4.9
K ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.7	0.7	0.1
Сумма	99.9	99.4	99.9	100.1	100.3	100.4	100.1	100.0	99.2
<i>f/An</i>	0.24	0.27	0.16	0.20	0.17	0.20	0.27	0.31	0.57

Примечание. Оливин (1–2), клинопироксен (3–4), ортопироксен (5–6), амфибол (7–8), плагиоклаз (9). н.о. – компонент не обнаружен. *f* = Fe/(Fe + Mg), *An* = Ca/(Ca + Na + K), мол.%. FeO* – все железо в виде FeO.

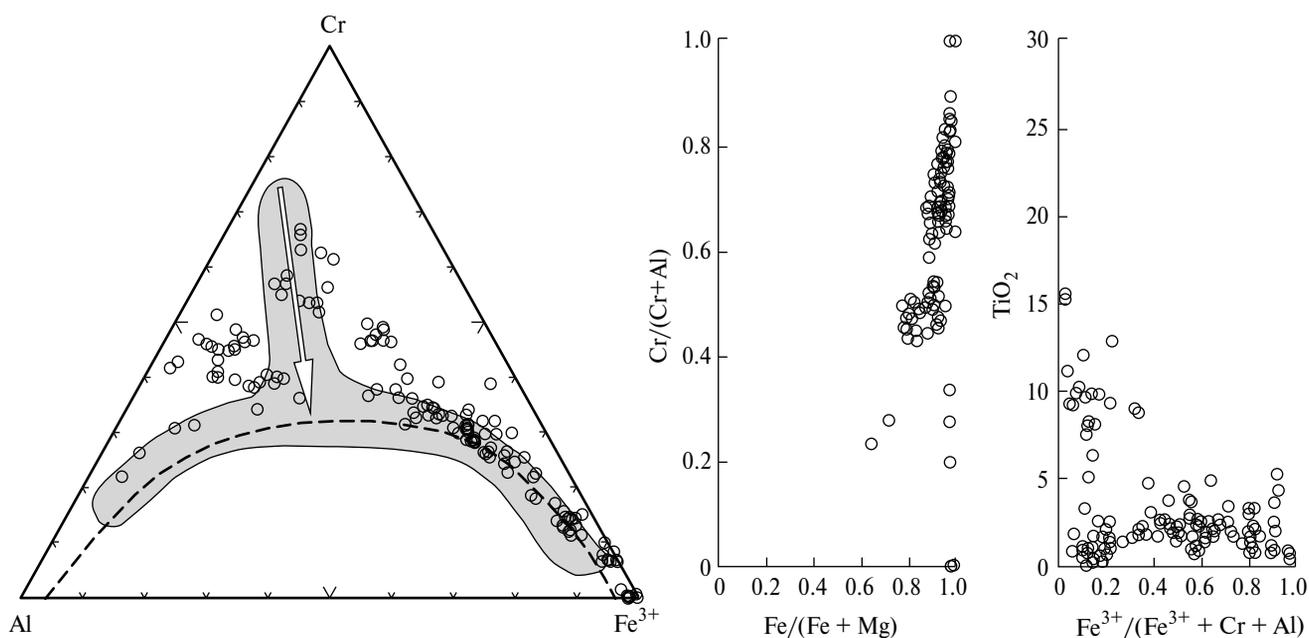
Таблица 3. Представительные составы хромшпинелида (1–7) и ильменита (8–9) пироксенитов, мас.%

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	н.о.	0.04	0.05	0.09	н.о.	0.03	0.07	0.50	0.66
TiO ₂	7.04	4.53	2.23	1.08	0.84	3.77	2.66	47.43	51.09
Al ₂ O ₃	16.99	6.63	8.7	32.54	5.72	4.95	1.47	1.86	0.00
V ₂ O ₅	0.79	н.о.	н.о.	0.17	0.7	0.48	0.34	0.51	0.52
Cr ₂ O ₃	30.54	19.61	23.76	25.03	20.26	16.95	6.98	2.81	0.67
FeO*	41.55	63.05	57.1	31.67	67.78	67.41	82.05	41.93	42.93
MnO	н.о.	0.27	0.31	0.23	н.о.	0.3	0.12	0.51	0.61
MgO	1.7	1.68	1.01	8.39	0.69	1.66	0.34	3.54	3.01
ZnO	н.о.	н.о.	н.о.	0.6	н.о.	0.14	0.03	н.о.	н.о.
Сумма	98.61	95.81	93.16	99.8	95.99	95.69	94.06	99.1	99.5

Примечание. FeO* – все железо в виде FeO. н.о. – компонент не обнаружен.

Ильменит обычно содержат ламелли гематита, реже хромовой шпинели. Основными примесями в нем являются MgO до 4 мас.%, Cr₂O₃ до 3 мас.%, Al₂O₃ до 2.5 мас.%. Зерна хромшпинелида имеют размер от 20 до 400 мкм. Они испытали распад на богатые Al или Fe шпинелиды и ильменит. Их валовые составы образуют серию от алюмохромита до хроммагнетита. Содержание

Cr₂O₃ изменяется от 33 до 9 мас.%; TiO₂ – от 1.4 до 10.0 мас.%; Al₂O₃ от 7 до 13 мас.%; MgO от 0.5 до 2.3 мас.%; величина Cr/(Cr + Al) от 0.58 до 0.80, а отношения Fe²⁺/(Fe²⁺ + Mg) от 0.86 до 1.00, Fe³⁺/(Fe³⁺ + Cr + Al) от 0.1 до 0.9 (фиг. 5). Сульфиды Fe, Cu и Ni ассоциированы с минералами позднего этапа кристаллизации: энстатитом, керсутитом, высокотитанистым хромшпинелидом.



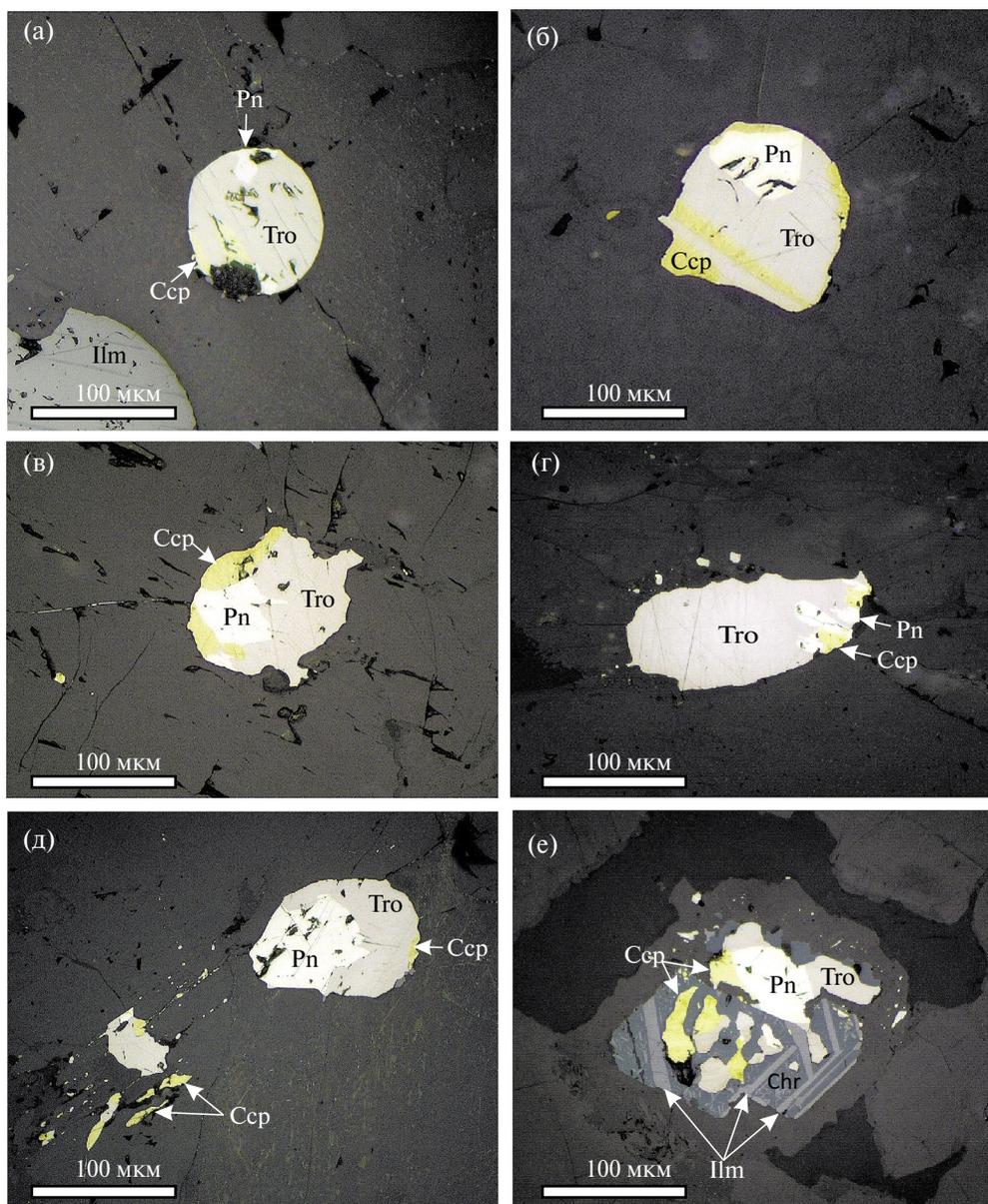
Фиг. 4. Вариации состава хромшпинелида в пироксенитах. Серое поле – вариации состава хромшпинелида в дунитах Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива, Средний Урал (Пушкарев, 2000). Стрелка – эволюционный тренд состава хромшпинелида в комплексах Урало-Аляскинского типа (Пушкарев, 2000).

Они образуют округлые выделения (глобулы) и ксеноморфные зерна. Результаты их изучения представлены в следующем разделе статьи.

СУЛЬФИДНЫЕ ГЛОБУЛЫ

Содержание сульфидов в пироксенитах Шигирских сопок варьирует от долей процента до 1–2 об.%, а размеры сложенных ими глобул достигают 0.3 мм. Наиболее интересными, с генетической точки зрения, являются *сульфидные*

глобулы, образующие включения в ортопироксене и титанистом амфиболе и напоминающие закристаллизованные капли сульфидного расплава. Размер глобул чаще всего варьирует от 50 до 200 мкм (фиг. 5а–г). В межзерновом пространстве их морфология усложняется, они теряют свою сферичность и сопровождаются ореолом мелких сульфидных зерен (фиг. 5д). Кроме того, сульфиды часто образуют сростания с хромшпинелидом или включения в нем (фиг. 5е).

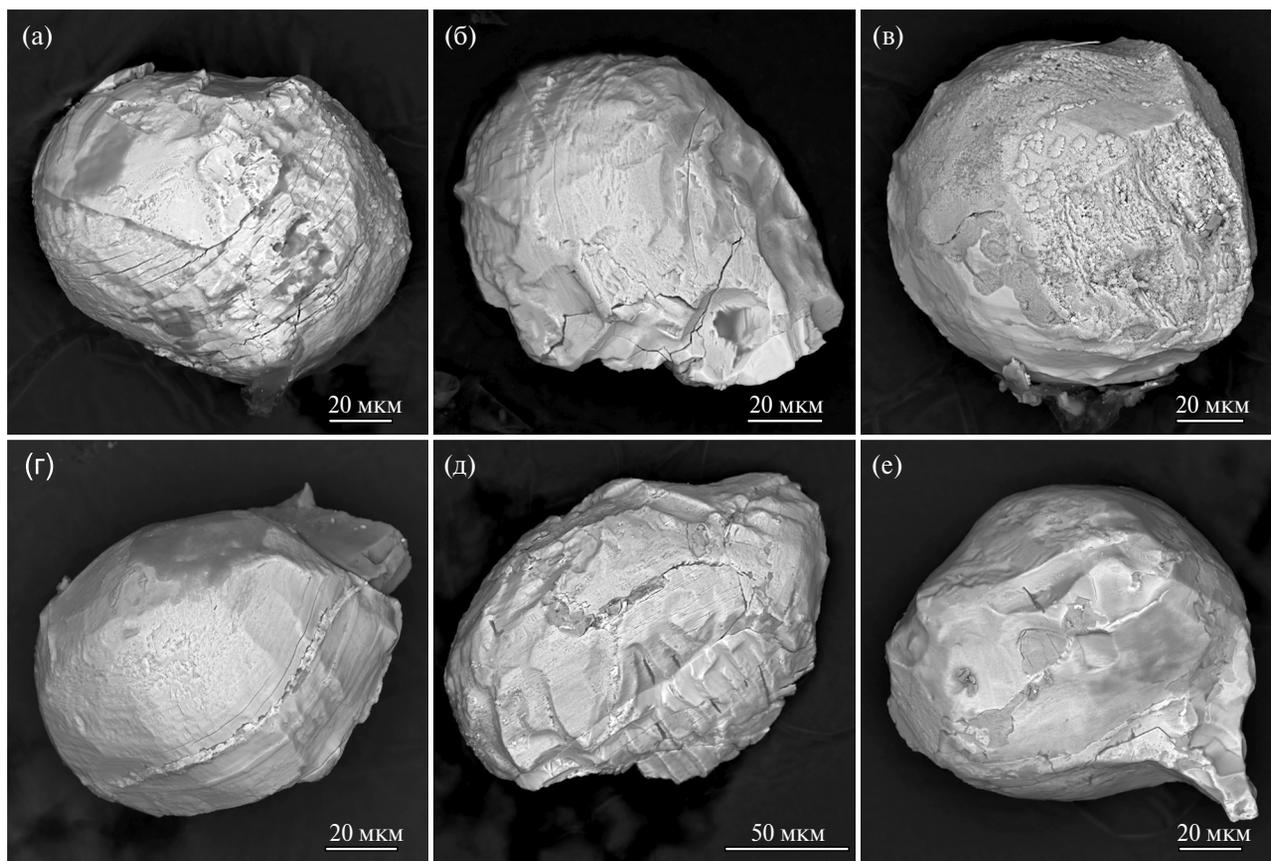


Фиг. 5. Микрофотографии сульфидов в отраженном свете. Сульфидные глобулы имеют близкую к сферической форму (а–д) и часто окружены ореолом тонкой сульфидной вкрапленности; они, вероятно, представляют собой сульфидную жидкость, собравшуюся в каплю (г, д). Хромшпинелид со структурой распада ильменита содержит эмульсионную вкрапленность сульфидной жидкости (е). Индексы минералов: Csp – халькопирит, Chr – хромшпинелид, Ilm – ильменит, Mol – молибденит, Pn – пентландит, Po – пирротин, Tro – троилит.

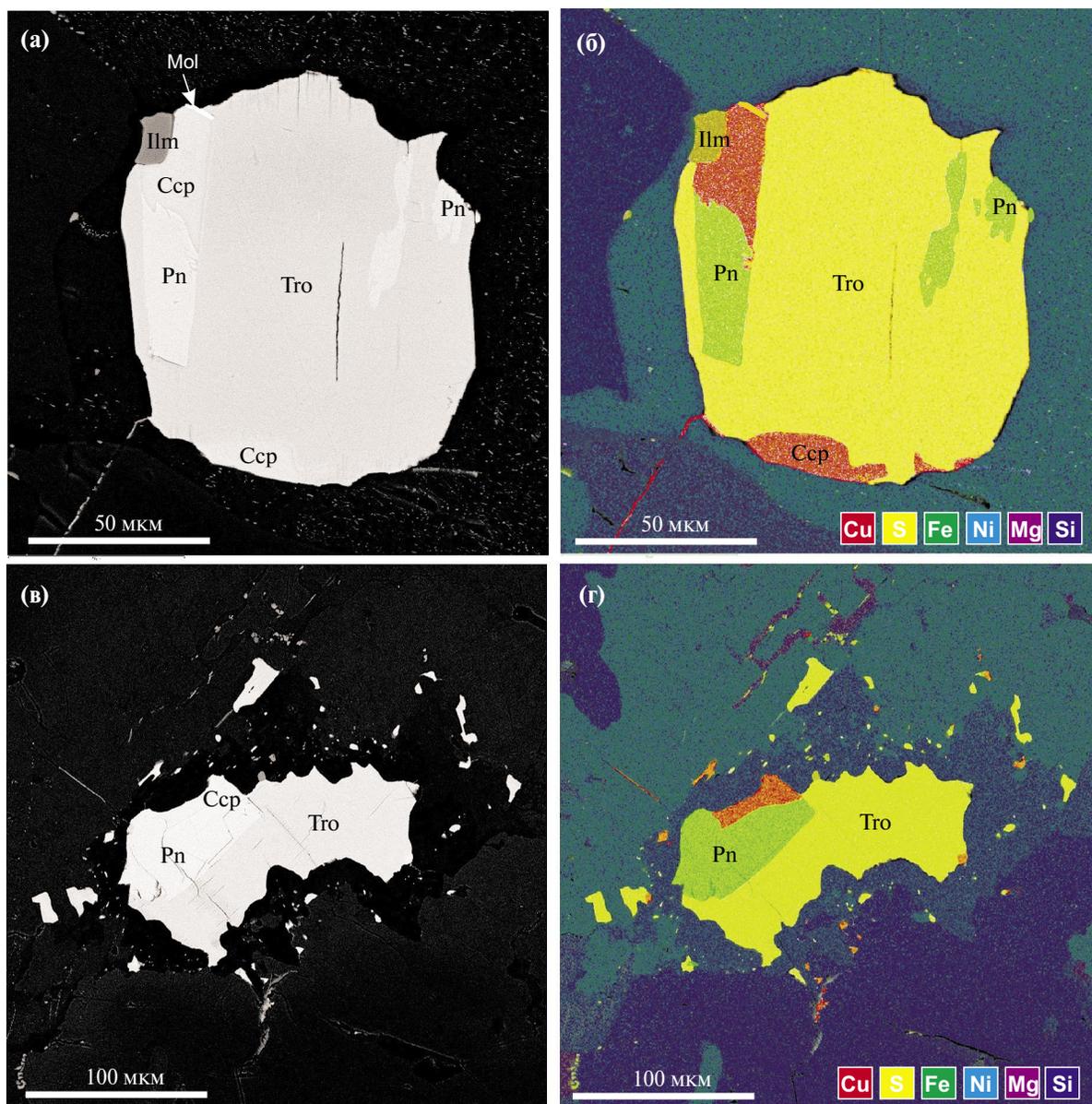
Изучение морфологии округлых глобул на сканирующем электронном микроскопе показало, что их гладкая внешняя поверхность часто испещрена мелкими сферическими кавернами, напоминающими отпечатки газовых пузырей (фиг. 6а, е). Иногда видны элементы полосчатости (фиг. 6а, б, г–е), ступеньки и бугорки роста (фиг. 6д), отрицательные формы рельефа, оставшиеся от вростков породообразующих минералов (фиг. 6б), дендриты (фиг. 6в), ответвляющиеся апофизы (фиг. 6г, 7а).

Округлые, каплевидные глобулы, заключенные в породообразующих минералах, всегда имеют полиминеральный состав (фиг. 7а, б). Преобладают троилит, пентландит, халькопирит, пирротин, редко встречаются борнит, кубанит, пирит, галенит, молибденит. В ассоциации сульфидов троилит преобладает над пирротинном, а в некоторых случаях является единственным сульфидом железа. В его составе отношение $Me/S = 1.00 \pm 0.02$, близкое стехиометрии FeS . Пирротин в составе глобул часто имеет структуры распада в виде ламелл троилита с характерным пламевидным обликком. Соотношение Me/S в пирротине варьирует

в диапазоне 0.90–0.96, редко встречаются составы с $Me/S = 0.88$. Халькопирит тяготеет к краям глобул. Также он образует ответвляющиеся от глобул тонкие апофизы, прожилки и тонкие пленки, распространяющиеся по границам зерен породообразующих минералов. По-видимому, он представляет собой результат кристаллизации наиболее легкоплавкой сульфидной жидкости, богатой Cu . Пентландит образует две генерации. Ранняя генерация представлена единичными крупными кристаллами, занимающими до 30% объема глобулы. Она содержит 22–32 вес. % Ni и 1–3 вес. % Co . Поздняя генерация образует тонкие пламевидные вростки в троилите, состав которых из-за малых размеров определить точно не удалось. В ряде случаев отмечено присутствие в глобулах высокомедистых промежуточных твердых растворов (Iss) на основе халькопирита (Csp_{ss}) и борнита (Bn_{ss}). Первые претерпели распад на халькопирит с ламеллями пентландита, кубанита и борнита, вторые – на борнит с ламеллями халькопирита. Позиция составов сульфидных фаз глобул в координатах $Fe-Ni-Cu-S$ показана на фиг. 8а, б.



Фиг. 6. Морфология и характер поверхности сульфидных глобул. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе Mira Tescan в режиме обратно-рассеянных электронов.

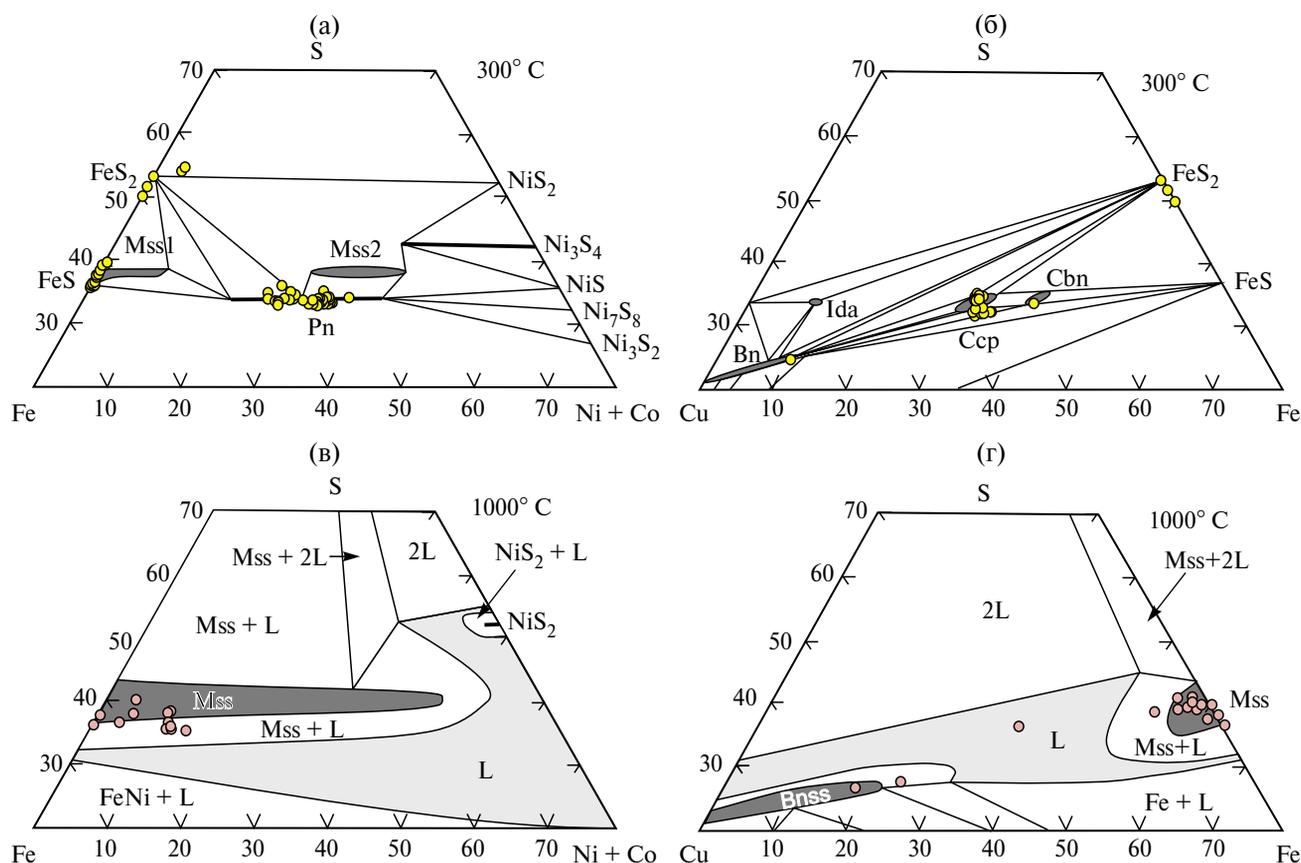


Фиг. 7. Микрофотографии сечений сульфидных глобул в обратно-рассеянных электронах (а, в) и карты по элементам (б, г). Цветом выделены области максимальных содержаний меди, серы, железа, никеля, магния, кремния. Индексы минералов см. фиг. 5.

С целью реконструкции составов первичных сульфидных расплавов было выполнено площадное элементное СЭМ-картирование глобул. Большая часть фигуративных точек глобул занимает компактную область на фиг. 8в, г, отвечающую высокожелезистому моносульфидному твердому раствору (Mss), обогащенному Cu и Ni. Он содержит 48–60% железа, 1–12% никеля, 1–8% меди и менее 1% кобальта. Заметим, значимые вариации компонентов, по-видимому, обусловлены, в первую очередь, крайне неравномерным распределением сульфидных фаз внутри

глобул, а во вторую – вариациями состава, зависящими от температуры.

Кристаллизация глобул происходила с образованием высокожелезистого Mss с отношением Me/S – 0.93–0.96, находящегося в равновесии с остаточным сульфидным расплавом с Me/S – 1.01–1.07 (табл. 4, ан. 1–12, фиг. 8в), обогащенным Ni и Cu, из которого впоследствии формировались Iss халькопирит-пентландитового и борнитового состава (табл. 4, ан. 13–16, фиг. 8г). Последние могут формировать собственные глобулы.



Фиг. 8. Фазовые отношения в системе Fe–Ni–S (а, в) и Fe–Cu–S (б, г) при 300 °С и 1000 °С (авторы: Kullerud et al., 1969; Craig, 1973). Точечные составы сульфидов в глобулах нанесены на диаграммы для 300 °С. Площадные составы глобул нанесены на диаграммы для 1000 °С. Mss – моносульфидный твердый раствор $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$, распа­дающийся на области твердых растворов, богатые Fe (Mss1) и Ni (Mss2), L – расплав, Bn – борнит, Cbn – кубанит, Ccp – халькопирит, Ida – идаит.

Таблица 4. Площадной состав сульфидных глобул, мас. %

№ п/п	Ассоциация	Fe	Cu	Ni	Co	S	Сумма	Me/S
1	Pyh + Tro + Pn + Ccp	55.7	2.5	4.0	0.6	37.2	100.0	0.96
2	Pyh + Pn + Ccp	49.7	4.0	8.4	0.8	37.1	100.0	0.96
3	Pyh + Tro	60.4	0.0	0.5	0.0	37.2	98.1	0.93
4	Tro + Pn + Ccp	59.8	1.9	1.2	0.3	35.8	99.1	1.01
5	Tro + Pn + Ccp	58.4	2.0	3.5	0.0	36.1	100.0	1.01
6	Tro + Pn + Ccp	51.9	2.3	9.8	1.1	35.0	100.0	1.05
7	Tro + Pn + Ccp	50.5	4.7	9.1	0.6	35.2	100.0	1.04
8	Tro + Pn + Ccp	52.2	1.5	10.2	0.7	35.5	100.0	1.03
9	Tro + Pn + Ccp	50.3	2.0	9.3	0.6	34.5	96.7	1.02
10	Tro + Pn + Ccp	48.2	7.9	7.8	0.6	35.3	99.8	1.03
11	Tro + Pn + Ccp	49.8	2.6	12.2	0.9	34.6	100.0	1.07
12	Tro + Pn	53.5	0.0	9.9	0.5	35.7	99.6	1.02
13	Ccp + Tro + Pn	31.0	22.6	10.5	1.1	34.9	100.0	1.02
14	Ccp + Pn	32.4	25.9	6.1	0.4	33.4	98.3	1.05
15	Bn + Ccp	17.3	55.0	0.0	0.0	27.7	100.0	1.31
16	Bn _{ss}	28.7	51.3	0.0	0.0	28.7	100.0	1.30

Примечание. Pyh – пирротин, Tro – троилит, Pn – пентландит, Ccp – халькопирит, Bn – борнит. Me/S – отношение суммы металлов к сере в ат. %.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ

Результаты измерения изотопов серы в сульфидах представлены в табл. 5. Подавляющее большинство величин $\delta^{34}\text{S}$ находится в диапазоне от 0.2 до -0.3‰ (среднее $-0.1 \pm 0.2\text{‰}$, фиг. 9). Отсутствие значимых различий между $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов указывает на их родство и общий высокотемпературный характер. Единственное

значение -2.2‰ принадлежит пентландиту. Сера этого минерала обычно значительно легче по изотопному составу, чем сера в пирротине. С одной стороны, это вызвано фракционированием изотопов серы между сульфидами, а с другой стороны – пирротин при обмене с водой легче теряет изотоп ^{32}S , нежели пентландит (Visser et al., 2019). Значения $\delta^{34}\text{S}$ в троилите соседних зерен (табл. 5 ан. 5, 5а) составляют 0.3 и -0.3‰ , а халькопирит, контактирующий с троилитом, имеет несколько более тяжелый изотопный состав серы (табл. 5 ан. 7, 7а). Эти факты, скорее всего, указывают на некоторое влияние постмагматических преобразований, возможно, нарушивших первичные соотношения изотопов серы в сульфидах.

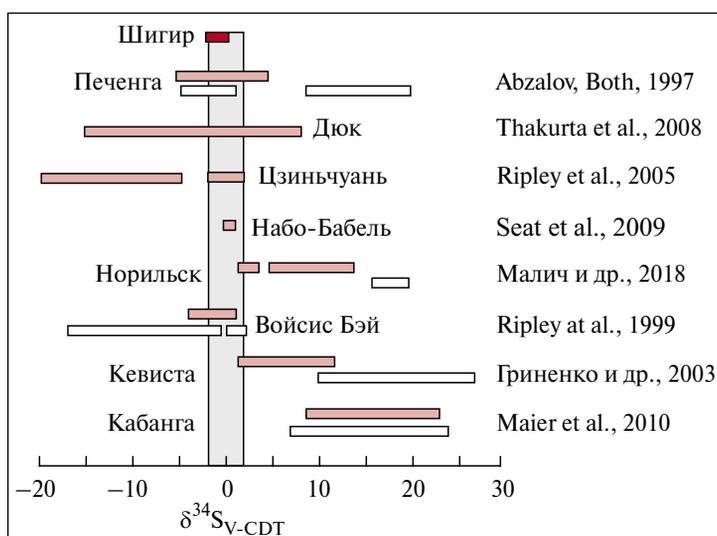
Таблица 5. Изотопный состав серы в сульфидах (‰)

№ п/п	№ зерна	Минерал	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)
1	2	Халькопирит	0.2
2	4	Троилит	-0.1
3	5	Троилит	-0.3
4	5а	Троилит	0.3
5	7	Халькопирит	-0.1
6	7а	Троилит	-0.4
7	9	Троилит	-0.2
8	10	Троилит	-0.2
9	11	Троилит	-0.3
10	13	Троилит	-0.3
11	15	Троилит	0.1
12	16	Троилит	-0.1
13	18	Троилит	0.0
14	20	Пентландит	-2.2
15	26	Троилит	-0.1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и условия образования сульфидных глобул

Образование сульфидных глобул связано с кристаллизацией капель сульфидного расплава, отделившегося от основных или ультраосновных магм в результате ликвации при насыщении расплавов сульфидной серой (Ariskin et al., 2013; Fortin et al., 2015 и др.). Их составы в координатах Fe–Ni–Cu–S изучались в экспериментах и рассматривались как закрытые системы, испытывающие дифференциацию с уменьшением температуры в диапазоне 1200–100 °C (например, Kullerud et al., 1969;



Фиг. 9. Примеры изотопных составов серы в рудах и породах Ni-Cu±PGE сульфидных месторождений (розовый) и вмещающих их пород (белый). Серая вертикальная область – типичные значения изотопного состава серы в манттии (Ohmoto, 1986; Ripley, Li, 2003).

Cabri, 1973; Craig and Scott, 1974; Kitakaze, 2016; Helmy et al., 2021 и др.). Тем не менее остаются сложности при корреляции полей устойчивости твердых растворов и незакаленных фаз. Это связано с зависимостью минерального комплекса сульфидов от соотношения металлов в сульфидном расплаве и иных факторов, таких как fO_2 и fS_2 . На фиг. 8 представлена компиляция изотермических разрезов системы Fe–Ni–S и Cu–Fe–S, полученных в результате ряда экспериментальных исследований, проведенных при различных температурах.

Выше 1200 °C система Fe–Ni–Cu–S состоит из сульфидной жидкости, богатой металлами (Cu, Fe, Ni, Co, Au, Ag, ЭПГ), металлического и серного расплава (Kullerud et al., 1969). Твердый моносульфидный раствор с высоким содержанием Fe, Ni и низким содержанием Cu (Mss) и промежуточный твердый раствор с высоким содержанием Cu, Fe и низким содержанием Ni (Iss) появляются при температурах около 1192 °C и 960 °C соответственно (Kullerud et al., 1969; Craig, 1973). При охлаждении до 870 °C появляется фаза высокотемпературного пентландита (Pn–h) как результат перитектической реакции между Mss и сульфидной жидкостью, богатой Fe и Ni, а около ~625 °C – его низкотемпературная модификация (Pn), сосуществующая с Mss и сульфидами Ni, за счет сокращения поля Pn–h. Она же сосуществует с халькопиритом при 572 °C. От 625 до 450 °C, за счет дальнейшей перекристаллизации Pn–h и выделений нанопентландита из Mss, формируются его крупные кристаллы. Начиная с 300 °C и ниже, поле Mss начинает сокращаться, и Mss распадается на фазы, богатые железом и никелем – пентландит и пирит. В дальнейшем при 146 °C образуется структура распада пирротина с троилитом.

В сульфидных глобулах пироксенитов Шигирских сопкок доминируют крупные выделения пентландита, троилита, реже пирротина с ламеллями троилита. Химический состав данных фаз и присутствие структур распада позволяют более точно оценить температуры равновесия. Например, состав большинства зерен пентландита по соотношению Fe–Ni–Co предполагает термодинамическое равновесие менее 300 °C (Kaneda et al., 1986). Наличие троилит-пирротинных структур распада и дендритов пентландита в виде «кистей» в троилите указывает на температуры около 150–250 °C (Новиков, 1988; Helmy et al., 2021). Более высокие значения температур, уходящие в раннюю историю

эволюции сульфидных расплавов, фиксируют структуры распада Iss. Появление борнита с ламеллями халькопирита и халькопирита с ламеллями пентландита, предполагает распад Iss, существующих при температурах более 500 °C (Kitakaze, 2017). Таким образом, состав сульфидных фаз указывает лишь на их низкотемпературное равновесие, возникшее при остывании пород. Впрочем, это является закономерной особенностью всех магматогенных сульфидных месторождений, в которых составы сульфидных жидкостей проходят длительную эволюцию от высокотемпературной кристаллизации из расплава до субсолидусных преобразований при низких температурах. При этом состав сульфидов по большей части отражает низкотемпературные равновесия и, за редким исключением, позволяет заглянуть в их более раннюю высокотемпературную историю.

Современные методы электронной микроскопии позволяют определить валовой состав сульфидных глобул путем их площадного сканирования, что дает возможность оценить состав первичной сульфидной жидкости и температуру ее кристаллизации. Согласно такому подходу, Mss был образован при температуре, близкой к 1000 °C, что находится в согласии с петрографическими наблюдениями, а именно ассоциацией глобул с минералами позднего этапа кристаллизации пироксенитов – ортопироксенитом, богатым Ti амфиболом, плагиоклазом. Состав Mss был достаточно высокожелезистым, что свойственно расплавам, являющимся результатом длительной эволюции ультрамафит-мафитовых магм, в том числе анкарармитовых. Однако не все измеренные составы глобул отвечают Mss. Это может быть связано с их изменением в процессе низкотемпературной перекристаллизации, идущей с удалением части элементарной серы, при длительной термальной эволюции интрузивных пород или их метаморфизме. Мы полагаем, что удаляемая сера могла мигрировать и формировать в породах вкрапленную пиритовую минерализацию, наличие которой отмечается в ассоциациях, сложенных низкотемпературными вторичными силикатами – актинолитом и хлоритом.

Независимой оценкой температур образования сульфидных глобул служат составы высоко-Ti амфибола и плагиоклаза, в которых они заключены. Кроме того, сульфиды имеют тесные взаимоотношения с высокотитанистым хромшпинелидом. Такие отношения можно описать как результат смачивания или

флотации шпинелида сульфидной жидкостью. Согласно амфиболовой и амфибол-плагноклазовой термобарометрии (Blundy, Holland, 1990; Ферштатер, 1990; Molina et al., 2015; Mutch et al., 2016), глобулы были бронированы амфиболом, кристаллизующимся в диапазоне 850–970 °С (среднее значение 900 °С) при давлении 5 ± 0.5 кбар. Позиции высокотитанистого хромшпинелида в кристаллизационном ряду и координатах Al–Cr–Ti (Sack, Ghiorso, 1991) указывает на температуру его кристаллизации в 1000–850 °С. Эти температуры можно рассматривать как минимальные для обособления сульфидных капель.

Обособление сульфидного расплава. Отделение капель сульфидной жидкости от силикатного расплава вызвано его насыщением сульфидной серой. Растворимость серы в основных магмах контролируется рядом факторов: давлением, температурой, фугитивностью кислорода, составом магмы, включая содержание воды (Carroll, Rutherford, 1985; Mavrogenes, O'Neill, 1999; Ripley, Li, 2003; Налдретт, 2003; Liu et al., 2007; Fortin et al., 2015 и др.). Известно, что растворимость сульфида в основной магме увеличивается с падением давления, в то время как снижение температуры имеет противоположный, но менее заметный эффект. Влияние фугитивности кислорода на растворимость серы становится значительным в окислительно-восстановительных условиях выше буфера Ni–NiO ($\text{NNO} + 1.5$), когда сульфидная форма серы (S^{2-}) в расплаве переходит в сульфатную (S^{6+}) и тем самым увеличивается способность магмы к ее растворению. Этому способствует повышение концентрации воды в расплаве. Состав магмы, особенно содержание двухвалентного железа (Fe^{2+}), также оказывает сильное влияние на растворимость серы из-за связывания Fe^{2+} и S^{2-} , что приводит к положительной корреляции между содержанием железа и растворимостью серы в расплаве.

Как уже говорилось выше, способность магмы растворять серу возрастает с падением давления. Следовательно, независимо от того, была ли магма насыщена серой или нет, при ее миграции на более верхние горизонты с падением давления расплав будет оставаться ненасыщенным серой. В этом случае для кристаллизации сульфидов в малоглубинных условиях необходим дополнительный привнос серы, чтобы довести магму до насыщения. В простейшем случае это достигается фракционной кристаллизацией силикатов. Модельные расчеты

показывают, что для большинства примитивных расплавов насыщение сульфидом происходит после достижения уровня ~20–45% кристаллизации (Ripley, Li, 2013). Эффект насыщения может быть достигнут контаминацией кремнезема и щелочей из вмещающих пород или взаимодействием ультраосновного и основного расплава с более кислым. Наиболее эффективным способом достижения сульфидного насыщения является добавка летучих веществ (H_2S , CO_2 – CO , CH_4) при взаимодействии основной или ультраосновной магмы с вмещающими породами, богатыми серой и углеродом. Это может происходить как в процессе взаимодействия расплавов с коровыми породами, содержащими сульфиды или сульфаты, так и во время поглощения сернистых флюидов, выделившихся в процессе контактового метаморфизма из вмещающих пород. Присутствие восстановленных углеродистых газов усиливает эффект сульфидообразования за счет снижения порога растворимости серы в расплаве. Усилению этого эффекта способствует фактор низкой окисленности первичных магм. Именно поэтому большое количество крупнейших Ni–Cu±PGE месторождений так или иначе связаны с относительно восстановленными расплавами плюмовой природы, внедренными в серосодержащие и/или богатые углеродистым веществом вмещающие породы (фиг. 9). К ним относятся месторождения расслоенных интрузий Норильска, комплекса Дулут, Войсис–Бэй, Кабанга, Кевиста и др. (Ripley et al., 1999; Гриненко и др., 2003; Налдретт, 2003; Maier et al., 2010; Iacono-Marziano et al., 2017; Малич и др., 2018; Рябов и др., 2018; Симакин и др., 2021; Virtanen et al., 2021 и др.).

Анкарамитовые магмы, связанные с островодужным типом магматизма, которые содержат большее количество H_2O и CO_2 , являются сильными окислителями, делая крупномасштабное сульфидообразование проблематичным. Тем не менее, как отмечено выше, сульфидные руды в связи с такими магматитами известны в массивах Дюк–Айленд (юго-восточная Аляска) и Турнагайн (Британская Колумбия); встречаются они в Печенге (Кольский полуостров) и в восточно-хабарнинском и молостовском комплексах на Южном Урале (Варлаков, 1978; Nixon, 1998; Налдретт, 2003; Thakurta et al., 2008). Североамериканские исследователи предполагают, что формирование сульфидных руд массивов Дюк Айленд и Турнагайн было связано с добавкой

серы из вмещающих пород в сочетании с фракционной кристаллизацией.

Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$) широко применяется для определения ее источника в магматических системах. Сера в мантии обычно показывает значения $\delta^{34}\text{S}$ в диапазоне от -2 до $+2\text{‰}$ (Ripley, Li, 2003), а состав, отличный от мантийных значений (более тяжелый или более легкий), указывает на присутствие внешних источников серы. Исключение составляет сера из архейских отложений, где осадочные сульфиды характеризуются узким диапазоном $\delta^{34}\text{S}$, соответствующим изотопному составу серы мантийного происхождения. Данные по изотопам серы большинства промышленных Ni-Cu месторождений позволяют предположить заимствование серы из коровых источников (фиг. 9). К таким месторождениям относятся гиганты, перечисленные выше, а также большое количество крупных и средних месторождений. При этом связь между изотопным составом серы в осадочных толщах и локализуемых в них интрузивах с Ni-Cu \pm PGE оруденением не всегда очевидна. Например, рудоносные интрузивы Талнахский и Норильск-1 с коровыми значениями изотопов серы располагаются выше по разрезу ангидритсодержащих отложений, а вкрапленные руды Зуб-Маркшейдерского интрузива, расположенного в сульфатоносных отложениях, характеризуются мантийными значениями серы (Налдретт, 2003; Iacono-Marziano et al., 2017). Кроме того, существует немного гигантских и крупных месторождений Ni-Cu \pm PGE, где не обнаружены изотопные признаки присутствия коровой серы, в частности, Набо-Бабель (Seat et al., 2009) и Цзиньчуань (Porter, 2015). В случае этих месторождений предполагается, что основной причиной сульфидного насыщения является добавка кремнезема из вмещающих кислых пород на уровне промежуточных магматических камер, что, впрочем, не исключает добавку серы в магму на уровне коры (Duan et al., 2016).

Исследование распределения изотопа ^{34}S в комплексах, связанных с анкарамитовым типом магм, показывает присутствие коровой компоненты, вклад которой сравним по количеству с долей мантийного вещества (Abzalov, Both, 1997; Налдретт, 2003; Thakurta et al., 2008). Наличие сульфидов совместно с ранними кумулульными фазами – оливином, клинопироксеном – скорее предполагает добавку серы, тогда как их ассоциация с фазами

интеркумулуса – ортопироксеном, амфиболом, плагиоклазом указывает на их выделение в результате фракционной кристаллизации. Независимо от механизма, способствующего насыщению серой, ожидается, что количество сульфидной жидкости, образующейся без внешней серы (т.е. сера – только мантийная), будет небольшим (~ 1.5 об.%) и для образования промышленных концентраций сульфидов потребуются высокоэффективный механизм сегрегации сульфидов из большого объема магмы (Barnes, 2007; Ripley, Li, 2013).

Вероятным объяснением появления капель сульфидной жидкости в пироксенитах Шигирских сопков является достижение анкарамитовым расплавом сульфидного насыщения в процессе фракционной кристаллизации в магматической камере. Суммарная доля твердых фаз (клинопироксена и оливина), фракционированных из такого расплава, составляет 60–80%, что приводит к насыщению остаточного расплава серой, по достижении которого начинается сульфидная ликвация. Капли сульфидного расплава захватываются более поздними пойкилокристами ортопироксена и минералами интеркумулуса – керсутитом и плагиоклазом – и бронируются ими. Отделению сульфидной жидкости способствовало также повышенное давление в магматической камере, близкое к 5 кбар, понижающее порог растворимости сульфидной серы. Величина окисленности расплава также могла влиять на насыщение расплава серой, однако мы пока не располагаем достаточными данными о величинах фугтивности кислорода и ее изменении в процессе кристаллизации пироксенитов. Влияние добавки серы из коровых источников не подтверждается ее изотопным составом в сульфидах, находящимся в узком диапазоне мантийных значений. Залегающая в обрамлении шигирских пироксенитов гнейсово-амфиболитовая толща егустинской свиты, где существенно преобладают метабазиты, в которых отсутствует углеродистое вещество, а сульфиды присутствуют только в аксессуарных количествах, также не предполагает существенной контаминации ультрамафитов коровыми компонентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протерозойские пироксениты Шигирских сопков Уфалейского блока по комплексу петрологических и геохимических признаков имеют много общего с ультрамафитами из комплексов

Урало-Аляскинского типа, формирование которых связано с дифференциацией и кристаллизацией высокоизвестковистых магм анкармитового типа. Предполагается, что образование ультраосновного родоначального расплава шигирских пироксенитов было связано с докембрийским рифтогенезом на краю Восточно-Европейской платформы. В современную структуру Уральского орогена Уфалейский блок был интегрирован в палеозое, что привело к проявлениям интенсивного метаморфизма амфиболитовой фации и выплавлению анатектических гранитов.

В пироксенитах установлено наличие сульфидной Ni-Cu минерализации магматогенного происхождения. Сульфиды присутствуют в виде капель (глобул), заключенных в энстатите, керсутите и плагиоклазе – минералах позднего этапа кристаллизации пород. Сульфиды образуют также сростания с поздним высокотитанистым хромшпинелидом. Формирование сульфидов фиксирует момент насыщения расплава серой.

Составы отдельных сульфидных минералов глобул отражают относительно низкотемпературное равновесие между фазами троилита, пентландита, халькопирита. Напротив, валовой состав глобул может характеризовать высокотемпературные условия образования моносульфидных твердых растворов (Mss и Iss).

Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах из пироксенитов Шигирских сопков соответствуют мантийным меткам, что исключает влияние коровой контаминации на образование сульфидов. Предполагается, что насыщение серой анкармитового расплава связано с процессом фракционной кристаллизации и отсадкой значительных объемов ранних силикатных минералов – клинопироксена и оливина.

Наличие сульфидных глобул в пироксенитах является признаком потенциальной продуктивности ультрамафитов Уфалейского блока на Cu-Ni-ЭПГ оруденение и доказательством того, что комплексы Урало-Аляскинского типа, при определенных условиях, могут продуцировать магматогенное сульфидное оруденение, что считалось ранее для них нехарактерным.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны анонимным рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-17-00224 (<https://rscf.ru/project/23-17-00224>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батанова В.Г., Астраханцев О.В., Сидоров Е.Г.* Дуниты Гальмознанского гипербазит габбрового массива (Корякское нагорье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 1. С. 24–35.
- Белковский А.И.* Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения. Миасс–Екатеринбург: ИМин УрО РАН, 2011. 234 с.
- Белковский А.И., Царицын Е.П., Локтина И.Н.* О составе хроммагнетитов из клинопироксенитов уфалейского полиметаморфического комплекса // Ежегодник-1980. Инф. Мат. ИГГ УрО АН СССР. Свердловск, 1981. С. 102–104.
- Варлаков А.С.* Петрография, петрохимия и геохимия гипербазитов Оренбургского Урала. М.: Наука, 1978. 239 с.
- Высоцкий Н.К.* Месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале. СПб: Тр. Геол. Комитета. Новая серия. Вып. 62. 1913. 694 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-41-I (Кыштым). Объяснительная записка [Электронный ресурс] / *Н.С. Кузнецов, Б.А. Пужаков, В.Д. Шох и др.* М.: Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2021.
- Гриненко Л.Н., Хански Е., Гриненко В.А.* Условия образования Cu-Ni месторождений Кейвиста, Северная Финляндия, по изотопным данным серы и углерода // Геохимия. 2003. № 2. С. 181–194.
- Заварицкий А.Н.* Коренные месторождения платины на Урале // Материалы по общей и прикладной геологии. Вып.108. СПб. 1928. С. 1–51.
- Иванов О.К.* Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: УрГУ, 1997. 488 с.
- Кейльман Г.А.* Мигматитовые комплексы подвижных поясов. М.: Недра, 1974. 199 с.

- Коротеев В.А., Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Поленов Ю.А.* Минерагеня шовных зон Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. 414 с.
- Краснобаев А.А., Пушкарев Е.В., Бушарина С.В., Готтман И.А.* Цирконология клинопироксенитов Шигирских сопок (Уфалейский комплекс, Южный Урал) // Докл. АН. 2013. Т. 450. № 5. С. 586–591.
- Краснобаев А.А., Русин А.И., Бушарина С.В., Чередниченко Н.В., Давыдов В.А.* Состав, цирконы и цирконовая геохронология метаморфитов уфалейского комплекса // Ежегодник-2009. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 157. Екатеринбург, 2010. С. 273–279.
- Кхлиф Н., Вишневецкий А.В., Изох А.Э.* Анкарамиты горного Алтая: минералого-петрографические и петрохимические особенности диопсид-порфировых базальтов усть-семиной свиты // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 3. С. 312–333. <https://doi.org/10.15372/GiG2019143>
- Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В.* Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири: возраст, условия образования, критерии прогноза. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. 287 с.
- Мочалов А.Г., Зайцев В.П., Перцев А.Н., Власов Е.А.* Минералогия и генезис «шлиховой платины» россыпных месторождений южной части Корякского нагорья (Россия) // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 3. С. 212–238.
- Назимова Ю.В., Зайцев В.П., Мочалов А.Г.* Минералы платиновой группы габбро-пироксенит-дунитового массива Гальмознан южной части Корякского нагорья (Россия) // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 6. С. 547–565.
- Налдретт А.Дж.* Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых руд. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2003. 487 с.
- Новиков Г.В.* Пирротины: кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1988. 185 с.
- Перцев А.Н., Савельева Г.Н.* Первичные магмы уральских ультрамафитовых комплексов Аляскинского типа: Геохимические ограничения по составу минералов // Геохимия. 2005. № 5. С. 503–518.
- Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала / Сост. Золоев К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Малахов И.А., Мардиросьян А.Н., Хрыпов В.Н. Екатеринбург: ДПР, ОАО «УГСЭ», УрО РАН, УГГГА, 2001. 199 с.
- Пучков В.Н.* Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с.
- Пушкарев Е.В.* Петрология Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2000. 296 с.
- Пушкарев Е.В., Готтман И.А.* Оливиновые клинопироксениты и израндиты (тылаиты) александровского и уфалейского метаморфических комплексов – фрагменты древней платиноносной ассоциации? // Тектоника, рудные месторождения и глубинное строение земной коры. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. С. 215–219.
- Пушкарев Е.В., Рязанцев А.В., Готтман И.А., Дегтярев К.Е., Каменецкий В.С.* Анкарамиты – новый тип магнезиальных, высококальциевых примитивных расплавов в Магнитогорской островодужной зоне на Южном Урале // Докл. АН. 2018. Т. 479. № 4. С. 433–437. <https://doi.org/10.7868/s0869565218100171>
- Пыстин А.М., Пыстина С.Н., Ленных В.И.* Изменения химического и минерального состава габброидов при метаморфизме (западный склон Южного Урала) // Щелочные, основные и ультраосновные комплексы Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. С. 41–54.
- Рябов В.В., Симонов О.Н., Снисар С.Г., Боровиков А.А.* Источник серы сульфидных месторождений в трапах сибирской платформы по изотопным данным // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1176–1194. <https://doi.org/10.15372/GiG20180804>
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н.* Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулуса ультраосновных интрузий при 950 °С и 200 Мпа // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 411–428. <https://doi.org/10.31857/S0869590321040063>
- Фоминых В.Г., Краева Ю.П., Ларина Н.В.* Петрология и рудогенезис Качканарского массива. Свердловск: Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.
- Шардакова Г.Ю.* Гранитоиды Уфалейского блока: геодинамические обстановки, возраст, источники, проблемы // Литосфера. 2016. № 4. С. 133–137.
- Abzalov M.Z., Both R.A.* The Pechenga Ni-Cu deposits, Russia: data on PGE and Au distribution and sulphur isotope composition // Mineralogy and Petrology. 1997. V. 61. P. 119–143.

- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S.* Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 8. P. 1983–2003. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.8.1983>
- Barsdell M., Berry, R.F.* Origin and evolution of primitive island-arc ankaramites from Western Epi, Vanuatu // *J. Petrology.* 1990. V. 31. P. 747–777.
- Batanova V.G., Pertsev A.N., Kamenetsky V.S., Ariskin A.A., Mochalov, A.G., Sobolev A.V.* Crustal evolution of island-arc ultramafic magma: Galmoenan pyroxenite-dunite plutonic complex, Koryak Highland (Far East Russia) // *J. Petrology.* 2005. V. 46. P. 1345–1366. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi018>
- Barnes S.J.* Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at Mount Keith and Yakabindie, Western Australia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. № 2. P. 299–304. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.2.299>
- Cabri L.J.* New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // *Economic Geology.* 1973. V. 68, P. 443–454. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.4.443>
- Carroll M.R., Rutherford M.J.* Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts // *J. Geophys. Res.* 1985. V. 90, Suppl. P. C601–C612.
- Chayka I.F., Baykov N.I., Kamenetsky V.S., Kutyrev A.V., Pushkarev E.V., Abersteiner A., Shcherbakov V.D.* Volcano-plutonic complex of the Tumrok Range (Eastern Kamchatka): An example of the Ural-Alaskan type intrusion and related volcanic Series // *Minerals.* 2023. V. 13. P. 126. <https://doi.org/10.3390/min13010126>
- Craig J.R.* Pyrite-pentlandite assemblages and other low-temperature relations in the Fe–Ni–S system // *Amer. J. Science.* 1973. V. 273A. P. 496–510.
- Craig J.R., Scott S.D.* Sulfide phase equilibria, in: *Sulfide Mineralogy – Short Course Notes, 1*, edited by: Ribbe, P. H., Mineralogical Society of America, Southern Printing Co., Blacksburg, Virginia. 1974. CS1–110.
- Della-Pasqua F.N., Varne R.* Primitive ankaramitic magmas in volcanic arcs: a melt-inclusion approach // *The Canadian Mineralogist.* 1997. V. 35. P. 291–312.
- Duan J., Li C., Qian Z.Z., Jiao J.G., Ripley E.M., Feng Y.Q.* Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China // *Mineral. Deposita.* 2016. V. 51. P. 557–574. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.024>
- Echtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Yu.L., Karsten L.A., Hertz R., Noskov A.G.* The tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia: a reappraisal // *Tectonophysics.* 1997. V. 276. P. 229–251.
- Fortin M.A., Riddle J., Desjardins-Langlais Y., Baker D.R.* The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 160. P. 100–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.022>
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D.* Nomenclature of the amphibole supergroup // *Am. Miner.* 2012. V. 97. P. 2031–2048. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4276>
- Helmy H.M., Botcharnikov R., Ballhaus C., Deutsch-Zemlitskaya A., Wirth R., Schreiber A., Buhre S., Häger T.* Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2021. V. 176. P. 107. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01868-4>
- Himmelberg G.R., Loney R.A.* Characteristics and petrogenesis of alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, Southeastern Alaska. United States Geological Survey professional paper : 1564, 1995. 47 p.
- Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I., Arndt N.T.* Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia) // *Ore Geol. Reviews.* 2017. V. 90. P. 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.027>
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I.* Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chemical Geology.* 2018. V. 493. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
- Irvine T.N.* Petrology of the Duke Island ultramafic complex Southeastern Alaska. The Geological Society of America. Memoir 138. Ontario, 1974. 176 p.

- Johan Z.* Alaskan-type complexes and their platinum-group element mineralization. In: Cabri L.J. (ed) // *The Geology, Geochemistry, Mineralogy, and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. Can. Inst. Metall. Petrol. Spec. 2002. V. 54. P. 669–719.
- Jugo P.J., Luth R.W., Richards J.P.* Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 497–503.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.011>
- Kamenetsky V.S., Park J.-W., Mungall J.E., Pushkarev E.V., Ivanov A.I., Kamenetsky M.B., Yaxley G.M.* Crystallization of platinum-group minerals from silicate melts: Evidence from Cr-spinel-hosted inclusions in volcanic rocks // *Geology*. 2015. V. 43. № 10. P. 903–906.
<https://doi.org/10.1130/G37052.1>
- Kaneda H., Takenouchi S., Shoji T.* Stability of pentlandite in the Fe–Ni–Co–S system // *Miner Deposita*. 1986. V. 21. P. 169–180.
<https://doi.org/10.1007/BF00199797>
- Kitakaze A.* Phase relation of some sulfide systems-(4) Especially Cu–Fe–S system // *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.* 2017. V. 68 № 2.
- Kitakaze A., Machida T., Komatsu R.* Phase Relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650 °C // *The Canadian Mineralogist*. 2016. V. 54. P. 1175–1186.
<https://doi.org/10.3749/canmin.1500087>
- Krause J., Brüggmann G.E., Pushkarev E.V.* Accessory and rock forming minerals monitoring the evolution of zoned maficultramafic complexes in the Central Ural Mountains // *Lithos*. 2007. V. 95. P. 19–42.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.018>
- Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H.* Phase relations in the Cu–Fe–S, Cu–Ni–S, and Fe–Ni–S systems. In *Magmatic Ore Deposits* (H.D.B. Wilson ed.) // *Econ. Geol.* 1969. Monograph 4. P. 323–343.
- Liu Y., Samaha N., Baker D.R.* Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 1783–1799.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.004>
- Maier E.D., Barnes S.J., Sarkar A., Ripley E., Li C., Livesey T.* The Kabanga Ni sulfide deposit, Tanzania: I. Geology, petrography, silicate rock geochemistry, and sulfur and oxygen isotopes // *Mineralium Deposita*. 2010. V. 45. P. 419–441.
<https://doi.org/10.1007/s00126-010-0280-0>
- Mavrogenes J.A., O'Neill H.S.C.* The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. № 7–8. P. 1173–1180.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00289-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00289-0)
- Mossman D.J.* High-Mg arc-ankaramitic dikes, Greenhills complex, Southland, New Zealand // *The Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 191–216.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.1.191>
- Morimoto N.* Nomenclature of Pyroxenes // *The Canadian Mineralogist*. 1989. V. 27. P. 143–156.
- Naldrett A. J.* *Magmatic Sulfide Deposits*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004. 728 p.
- Nixon G.T.* Ni–Cu sulfide mineralization in the Turnagain Alaskan-type complex: a unique magmatic environment. In: *Geological Fieldwork 1997*, British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, British Columbia Geological Survey. 1998. Paper 1998-01, P. 18-1 to 18-12.
- Ohmoto H.* Stable isotope geochemistry of ore deposits // Valley J.W., Taylor H.P. Jr., O'Neil J.R. (eds.) *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. Reviews in Mineralogy. 1986. V. 16. P. 491–559.
- Porter T.M.* Regional tectonics, geology, magma chamber processes and mineralisation of the Jinchuan nickel-copper-PGE deposit, Gansu Province, China. A review // *Geoscience Frontiers*. 2015. V. 7. № 3. P. 431–451.
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.10.005>
- Presnall C.D., Dixon S.A., Dixon J.R. et al.* Liquidus phase relation on the join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978. V. 66. № 2. P. 203–220.
- Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time / Mondal S.K., Griffin W.L.* Elsevier, 2018. 382 p.
<https://doi.org/10.1016/C2016-0-00577-6>
- Ripley E.M., Li C.* Sulphur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu–Ni-(PGE) deposits // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 635–641.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.3.635>

- Ripley E.M., Li C. Sulfide saturation in mafic magmas; is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 1. P. 45–58.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.108.1.45>
- Ripley E.M., Park Y.-R., Li C., Naldrett A.J. Sulphur and oxygen isotopic evidence of country rock contamination in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada // *Lithos.* 1999. V. 47. № 1. P. 53–68.
[https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00007-9)
- Ripley E.M., Sarkar A., Li C. Mineralogic and stable isotope studies of hydrothermal alteration at the Jinchuan Ni-Cu deposit, China // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 1349–1361.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.7.1349>
- Sack R.O., Ghiorso M.S. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 106. P. 474–505.
<https://doi.org/10.1007/BF00321989>
- Seat Z., Beresford S.W., Grguric B.A., Gee M.A.M., Grassineau N.V. Reevaluation of the role of external sulfur addition in the genesis of Ni-Cu-PGE deposits; evidence from the Nebo-Babel Ni-Cu-PGE deposit, West Musgrave, Western Australia // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. № 4. P. 521–538.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.4.521>
- Spandler C.J., Arculus R.J., Eggins S.M., Mavrogenes J.A., Price R.C., Reay A.J. Petrogenesis of the Greenhills Complex, Southland, New Zealand: magmatic differentiation and cumulate formation at the root of a Permian island-arc volcano // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 144. P. 703–721.
<https://doi.org/10.1007/s00410-002-0424-z>
- Spandler C.J., Eggins S.M., Arculus R.J., Mavrogenes J.A. Using melt inclusions to determine parent-magma compositions of layered intrusions: application to the Greenhills Complex (New Zealand), a platinum-group-minerals-bearing, island-arc intrusion // *Geology.* 2000. V. 28. P. 991–994.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<991:UMITD P>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<991:UMITD P>2.0.CO;2)
- Thakurta J., Ripley E.M., Li C. Geochemical constraints on the origin of sulfide mineralization in the Duke Island Complex, southeastern Alaska // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2008. V. 9. № 7.
<https://doi.org/10.1029/2008GC001982>
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) in sulfides with high precision // *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2019. V. 33. № 22. P. 1722–1729.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8528>
- Visser R., John T., Patzek M., Bischoff A., Whitehouse M.J. Sulfur isotope study of sulfides in CI, CM, C2ung chondrites and volatile-rich clasts – Evidence for different generations and reservoirs of sulfide formation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 261. № 15. P. 210–223.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.046>
- Virtanen V.J., Heinonen J.S., Molnár F., Schmidt M.W., Marxer F., Skytta P., Kueter N., Moslova K. Fluids as primary carriers of sulphur and copper in magmatic assimilation // *Nature Commun.* 2021. V. 12. № 6609.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-26969-3>

COMPOSITION AND FORMATION CONDITIONS OF SULFIDE GLOBULES IN PYROXENITES OF THE SHIGIR HILLS, MIDDLE URALS

S. V. Pribavkin^{a, *}, E. V. Pushkarev^a, A. P. Biryuzova^a

^a*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

^{*}*E-mail: pribavkin@igg.uran.ru*

The Ni-Cu sulfide droplets (globules) firstly has been established in the Precambrian ultramafites of the Shigir Hills in the Western Slope of the Middle Urals. The ultramafites are represented by wehrlites and pyroxenites related with the crystallization of ankaramite melt, which was produced during the rifting in the margin of the East European Platform terms of petrogeochemical signatures, the Shigir pyroxenites are similar to high-Ca ultramafites from Ural-Alaskan-type complexes, which form the Ural Platinum Belt. Sulfide globules consist of a polymineral aggregate of troilite, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite grains; bornite, cubanite, pyrite, galena, and molybdenite are less common. The compositions of sulfides reflect low-temperature equilibrium below 300 °C. The whole composition of globules corresponds to monosulfide solid solution. It contains about 48–60% of iron, 1–12% nickel, 1–8% copper and less than 1% of cobalt. The formation of sulfide globules reflects the sulfur saturation of melt took place after crystallization of the most volume of olivine and clinopyroxene. Close association of sulfide globules with enstatite, kaersutite, plagioclase and Ti-rich Cr-spinel indicates their formation at temperatures above 900–1000 °C and a pressure of 5 kbar. The values $-0.4 - +0.3\text{‰}$ of $\delta^{34}\text{S}$ in sulfides reflects the mantle source of sulfur. The presence of sulfide droplets in pyroxenites can be considered as one of the search signs for magmatic sulfide-platinum metal mineralization in the ultramafites of the Shigir complex and expands the potential productivity of Ural-Alaskan-type intrusions to magmatic sulfide mineralization.

Keywords: pyroxenite, ankaramite, Ural-Alaskan-type complexes, sulfide globules, troilite, pentlandite, chalcopyrite, Ufaley block, Ural