

УДК 550.41; 550.4.02; 553.2

О СВЯЗИ СУЛЬФИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК И ФЛЮИДОВ ИЗ МАФИЧЕСКИХ КУМУЛАТОВ ПОД КЛЮЧЕВСКОЙ ГРУППОЙ ВУЛКАНОВ

© 2025 г. А. Г. Симакин

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

e-mail: simakin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 31.10.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 19.12.2024 г.

Высокая активность вулканов Ключевской группы в голоцене предполагает накопление больших объемов частично закристаллизованной магмы (кумулятов) и ультрабазит-базитовых интрузивов в земной коре. В сочетании с высоким флюидным потоком, характерным для зоны быстрой субдукции старой океанической литосферной плиты, это создает условия для формирования флюидно-магматических рудных систем. Включения сульфидов в оливине, описанные в продуктах извержения вулкана Толбачик, могут нести информацию о составе корового флюида таких рудно-магматических систем. Проведено теоретическое моделирование взаимодействия восстановленного маловодного флюида и окисленного базальтового расплава ($\text{NNO}+1.5$), содержащего 2000–3000 ppm серы. Показано, что при локальной концентрации флюида свыше примерно 1–2 мас. % происходит восстановление серы в расплаве и образование сульфидных капель. К восстановлению серы приводит также растворение в расплаве SO_2 , преобладающей формы серы во флюиде при $f\text{O}_2 \geq \text{NNO}+1.5$. Это связано с тем, что в расплаве ионы SO_4^{2-} являются единственной формой окисленной серы со степенью окисления 6+ выше, чем 4+ в SO_2 . Согласно расчетам, при растворении примерно 2000–3000 ppm серы в виде SO_2 в расплаве с $f\text{O}_2 \geq \text{NNO}+1$ начинается сульфидообразование. При взаимодействии с безрудным флюидом с низкими содержаниями благородных металлов (БМ) получают капли сульфидного расплава с содержаниями БМ, отвечающими фоновым содержаниям в расплаве. Согласно экспериментальным данным, в восстановленном маловодном флюиде высока растворимость платины и палладия – в виде карбониллов при низкой растворимости золота, тогда как в окисленном флюиде ($\text{NNO}+1 \div 1.5$) очень высока растворимость золота. При реакции с рудными флюидами с концентрациями БМ до первых десятков ppm происходит обогащение сульфидного расплава золотом (окисленный флюид) или Pt (восстановленный флюид). Локальная дегидратация расплава, вызванная взаимодействием с маловодным флюидом, повышает температуру ликвидуса оливина, что ведет к его быстрой кристаллизации при большом переохлаждении. Локализация фазовых переходов на границе флюидных пузырей облегчает захват сульфидных капель оливином. Редкая встречаемость сульфидных включений в оливине вулкана Толбачик может быть связана с тем, что локальный эффект реакции магмы с небольшим количеством флюида быстро диссипирует, а образовавшаяся сульфидная фаза растворяется в расплаве.

Ключевые слова: сера, флюид, магма, кумулат, ЭПГ, золото, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869590325030048 **EDN:** TTKEUF

ВВЕДЕНИЕ

В областях активного вулканизма отношение объемов внедрившейся и застывшей в земной коре или на границе кора–мантия и извергнутой магмы (R_{IE}) больше единицы. Точный объем интрузивных пород, отвечающих определенному периоду магматической активности, достаточно сложно

оценить по геофизическим данным. Для очень хорошо изученной системы супервулкана Йеллоустон $R_{IE} \approx 3$, а в качестве среднего рекомендуется значение $R_{IE} = 5$ (White et al., 2006). На Камчатке вулканы Ключевской группы (КГВ), расположенные в Центрально-Камчатской депрессии, проявляют повышенную активность. В голоцене были

сформированы массивные конусы Ключевского, Безымянного вулканов и зона ареального вулканизма вулкана Толбачик. Суммарный объем извергнувшейся в позднем плейстоцене–голоцене магмы (за последние 50–60 тыс. лет) оценивается в 7.5×10^{12} тонн (Ропомарева et al., 2007). Этому объему извергнувшейся магмы при $R_{JE} = 4$ отвечает интрузивный комплекс размером примерно $40 \times 40 \times 6$ км³. Кристаллы темноцветных минералов, образующиеся при фракционной кристаллизации расплава под КГВ, сформировали мощные зоны мафических кумулатов. Наиболее глубинные камеры находятся на границе Мохо с мантией. Ультрабазит-базитовые интрузии по геофизическим свойствам приближаются к мантийным породам, делая переход нерезким и увеличивая глубину Мохо с 30 км под Шивелучем до 43 км под Ключевской группой вулканов (Нурмухамедов и др.,

2016). Согласно геофизическим данным (рис. 1), глубинная часть колонны пород под КГВ состоит из зоны с пониженными значениями V_p/V_s на глубинах примерно 15–25 км и повышенными на глубинах 25–35÷40 км (Koulakov et al., 2013), которые мы связываем с зонами, содержащими в пористо-трещинном пространстве преимущественно флюид и расплав соответственно (Simakin, Shaposhnikova, 2023). Барометрия ультрамафитовых ксенолитов ($P = 500$ –600 МПа) указывает на то, что первая зона отвечает часто встречаемым ксенолитам ультрамафитовых кумулатов в вулканических породах (Simakin, Shaposhnikova, 2023).

Эти две зоны по-разному проявлены в зонах локализации землетрясений по глубине под КГВ (Koulakov et al., 2013). Глубинные землетрясения отвечают поступлению магмы в нижнюю зону (интервал глубин 25–32 км). Землетрясения в средней

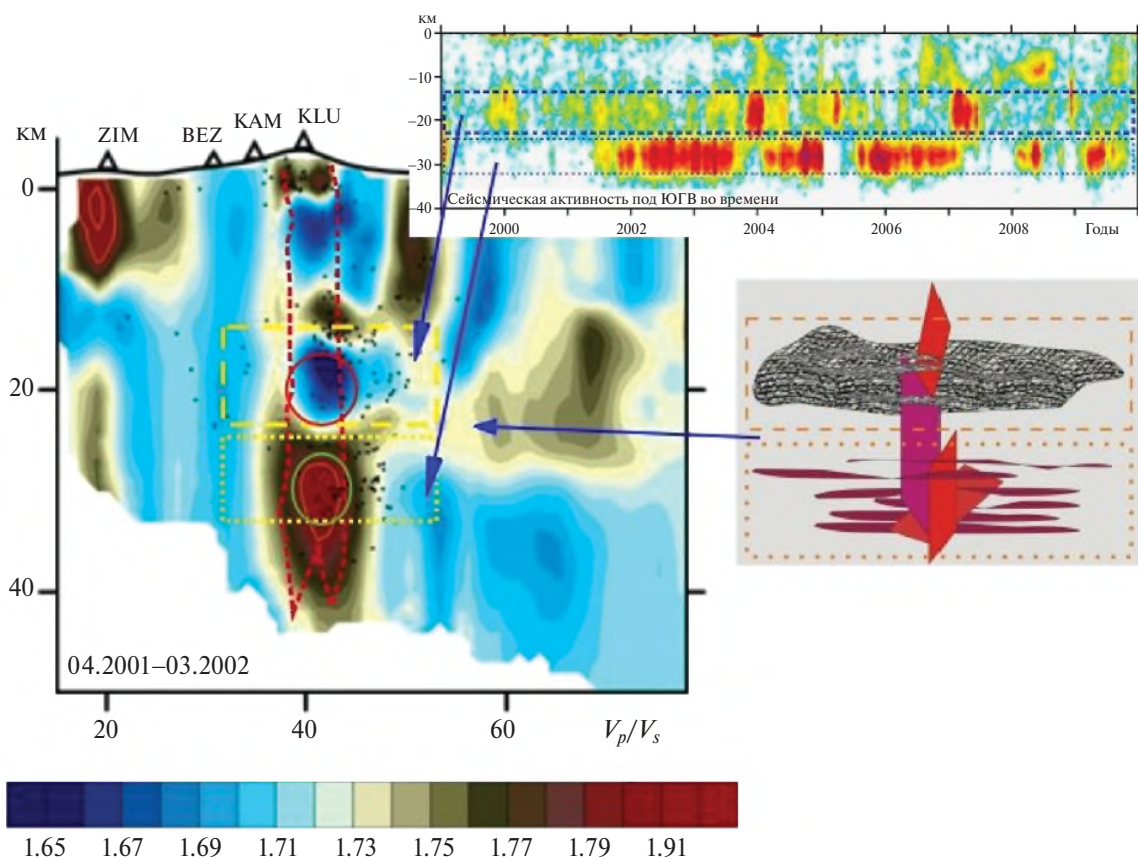


Рис. 1. Схематическое изображение строения земной коры под КГВ по геофизическим данным: отношение V_p/V_s по (вулканы: ZIM – Зиминая, BEZ – Безымянный, KAM – Камень, KLU – Ключевской, Koulakov et al., 2013), где центры anomalно низких и высоких значений отмечены овалами; красный пунктир ограничивает зону косейсмичных трещин и разломов по (Kiryukhin et al., 2020); желтые прямоугольники ограничивают зоны с повышенным содержанием расплава (точечная линия) и находящуюся над ней зону предположительно мафического кумулата с повышенным содержанием флюида (пунктирная линия).

На верхней врезке отображена сейсмическая активность в 1999–2010 гг. в зависимости от глубины и времени; непересекающиеся верхняя и нижняя активные зоны отвечают зонам anomalно низких и высоких значений V_p/V_s . На нижней врезке представлена петрологическая интерпретация: выделяются верхняя зона преимущественно кумулатов с флюидом и нижняя зона с частичным расплавом и незастывшими силообразными телами, в центре субвертикальные дайки повторных внедрений.

коре (интервал глубин 15–25 км) резко усиливаются в процессе подъема магмы к поверхности и в ходе извержений, тогда как землетрясения в нижней зоне в это время не происходят (см. врезку на рис. 1). Землетрясениям в зоне кумулатов отвечают пересечения магмой пористого пространства с флюидом, росту давления, механическим разрушениям и образованию ксенолитов. В контексте обсуждаемой проблемы важно, что коровый флюид под повышенным давлением периодически поступает в магму и способен повлиять на ее фазовый и химический состав.

Систематическое изучение содержаний ЭПГ и золота в лавах вулкана Толбачик (Kutyrev et al., 2021) показало, что в целом они отвечают обычным субдукционным магмам. Наблюдается значимая корреляция содержания Ir, Ru, Rh с магнезиальностью базальта, объясняемая преимущественным вхождением этих элементов в магматическую шпинель при высокой летучести кислорода. Согласно экспериментальным данным, полученным при $\text{NNO} < f\text{O}_2 < \text{HM}$ и $T = 1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, коэффициент распределения между шпинелью и базальтовым расплавом больше единицы и составляет $K_{\text{D,Ir}} = 5\text{--}22000$, $K_{\text{D,Ru}} = 76\text{--}1143$, $K_{\text{D,Rh}} = 41\text{--}530$ (Righter et al., 2004). Детальным анализом (методами XANES, FT-EXAFS, КР-спектроскопии, рентгеновским структурным анализом) установлено вхождение иридия в кобальтовую шпинель в виде изоморфной примеси, вплоть до состава $\text{Ir}_{0.06}\text{Co}_{2.94}\text{O}_4$ (Shan et al., 2021).

Платина, палладий и золото не демонстрируют такой корреляции. Более того, выделены аномальные непересекающиеся группы с высоким содержанием платины (четырёхкратное превышение среднего) и золота (также четырёхкратное превышение) (рис. 2). Высокая степень окисления магмы вулкана Толбачик (эквивалентная $f\text{O}_2 \approx \text{NNO} + 1 \div 1.5$, см. следующий раздел) исключает существенный вклад фракционирования ЭПГ и золота в результате массового сульфидообразования. Тем больший интерес представляют редкие находки включений сульфидов в кристаллах оливина, образовавшихся на ранней стадии кристаллизации (Zelenski et al., 2017). Эти находки могут быть связаны с флюидно-магматическим взаимодействием при пересечении магмой пористых кумулатов на пути к поверхности при извержении. При затвердевании такие кумулаты формируют ультрабазит-базитовые тела, которые могут нести признаки рудоносных интрузий, включающих сульфидно-никелевые и мало-сульфидные месторождения ЭПГ. Некоторые исследователи связывают формирование последних с позднемагматическим флюидом (Boudreau et al., 1986). В этом случае вулканические извержения можно рассматривать как своего рода зонды, позволившие опробовать современные глубинные рудно-магматические системы, приуроченные

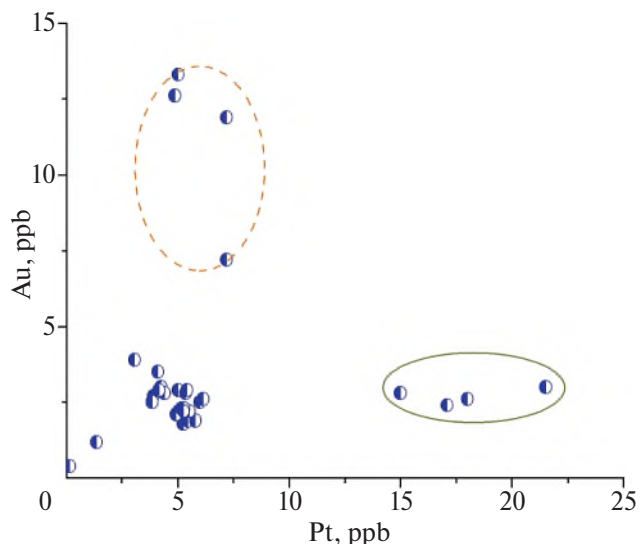


Рис. 2. Содержания платины и золота в лавах вулкана Толбачик по (Kutyrev et al., 2021), выделяются группа фоновых содержаний и две аномальных группы высоких содержаний Pt и Au.

к зонам ультрабазит-базитовых высокотемпературных кумулатов.

В настоящей работе анализируются особенности рудной флюидно-магматической системы под КГВ на основании результатов теоретического моделирования сульфидообразования при продувке магмы флюидом, а также экспериментальных данных по растворимости благородных металлов во флюиде при P – T параметрах кумулуса — в свете опубликованных результатов изучения сульфидных включений в оливине (Zelenski et al., 2017, 2018).

КАЧЕСТВЕННЫЕ ФАКТЫ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ПОПАДАНИЕ КОРОВОГО ФЛЮИДА В МАГМУ

Достоверно установлено, что высокоэксплозивные извержения базитовых магм (Везувий, Стромболи и др.) связаны с попаданием CO_2 в магму в средней коре (Dallai et al., 2011). Причем CO_2 попадает как флюидная фаза, а не в результате ассимиляции карбонатных пород, существенно изменяющей состав расплава. Установить факт попадания CO_2 в магму могут помочь данные по содержаниям H_2O и CO_2 в расплавных включениях. Растворимость флюида смешанного состава H_2O – CO_2 в расплавах разного состава изучена экспериментально, что позволяет количественно интерпретировать эти данные. Расплавные включения в оливине быстро теряют воду, и только быстрый подъем магмы и быстрая закалка в исключительных случаях способны сохранить высокое содержание воды глубинных включений. В природно-закаленных включениях в оливине вулкана Толбачик было

зафиксировано очень высокое содержание CO_2 4000–6000 ppm при содержании воды 4.5 мас. % (Zelenski et al., 2021), которые отвечают литостатическому давлению 6–7 кбар. Совокупность данных по содержаниям CO_2 и H_2O разнородна и ее трудно объяснить одним процессом, например дегазацией или продувкой глубинным флюидом. При этом обнаруженные включения, содержащие до 4.5 мас. % воды без CO_2 , плохо согласуются с дегазацией исходного расплава с высоким содержанием углекислоты. Это не исключает того, что исходно высоководные составы на каком-то уровне получили CO_2 из корового источника. Более уверенно интерпретируются данные по расплавленным включениям в шпинели, полученные в (Benard et al., 2016) для Авачинского вулкана (Камчатка). Составы образуют последовательность со снижением содержания воды от 4 до 2 мас. %, сопровождающуюся ростом содержания CO_2 от 0 до 4500 ppm, отражающую реакцию расплава с маловодным флюидом с $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.2$ на глубине около 20 км (Simakin et al., 2023).

В одной из публикаций по включениям сульфидов в оливине извержения вулкана Толбачик 1941 г. (Zelenski et al., 2017) описан необычный “залив” (embayment) в оливине состава Fo_{83} , частично заполненный флюидом, который можно интерпретировать как проявление попадания флюида в магму на большой глубине. На границе оливина и этого залива описано микровключение, состоящее в основном из окиси меди с примесью FeO и высоким содержанием ЭПГ (суммарное до 30 мас. %). Подобные заливы (незакрытые флюидные и смешанные флюидно-магматические включения на ранней стадии формирования) в кварце характерны для пирокластических масштабных взрывных извержений кислой магмы (Ruefer et al., 2021). Их образование мы связываем с внутрикамерной дегазацией, вызванной попаданием маловодного флюида с высоким содержанием CO_2 в магму, перед катастрофическим извержением (Simakin et al., 2023). Дегидратация расплава с выносом воды в пузыри CO_2 вызовет быструю кристаллизацию кварца и захват пузырей флюида минералом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ Pd, Pt И Au ВО ФЛЮИДЕ ПРИ P – T ПАРАМЕТРАХ МАГМАТИЧЕСКОГО КУМУЛУСА

Растворимости различных металлов, включая благородные, и формы их растворения в парообразной и жидкой водных фазах хорошо изучены в гидротермальных условиях при $T < 500^\circ\text{C}$ (Pokrovski et al., 2013). Так, при высокой летучести кислорода и $T = 300^\circ\text{C}$ в водных растворах, содержащих серу и хлор, отмечается большое отличие в растворимости Pd и Pt (максимум 10 и 10^{-3} ppb, соответственно) (Barnes, Liu, 2012). Минимум растворимости

Pt (при $p\text{H} = 5$) достигается при очень высокой летучести кислорода около QFM+9, а Pd – QFM+7. При низкой летучести кислорода растворимость Pd и Pt в виде гидросульфидов ($\text{Me}(\text{HS})_2$) возрастает и различается менее чем на порядок (10 и 1 ppb, соответственно). Растворимость золота в виде гидросульфидных комплексов при $T = 300^\circ\text{C}$ и летучести кислорода и серы, близкой к буферу Po-Mt-Py ($f_{\text{O}_2} \approx \text{QFM}$), достигает 1–10 ppm (Phillips, Powell, 2010). Таким образом, в относительно окисленных докритических водных растворах платина имеет существенно более низкую растворимость, чем палладий и золото.

Растворимость каждого – Pd, Pt и Au в магматическом флюиде при P – T параметрах кумулуса ультрабазит-базитовых интрузивов (близко к солидусу $P = 200$ МПа, $T = 900$ – 950°C) изучена фрагментарно. Установлено, что при высокой летучести кислорода, близкой буферу NNO+1, и $T = 900^\circ\text{C}$ максимальная растворимость золота и палладия в водных растворах NaCl (рассолах) достигает значений больше 1 мас. % (Sullivan et al., 2022a). Растворимость платины в этих условиях составляет 100 ppm (рис. 3), а с уменьшением летучести кислорода до уровня QFM снижается примерно до 10 ppm (Sullivan et al., 2022b). В рассоле при высокой летучести кислорода растворимой формой БМ являются хлориды и хлоридные комплексы, а возможно, как в докритических водных растворах, оксиды и гидроксиды (Barnes, Liu, 2012).

Нами проведены исследования растворимости платины в восстановительных условиях (QFM–1÷2) в маловодном флюиде состава

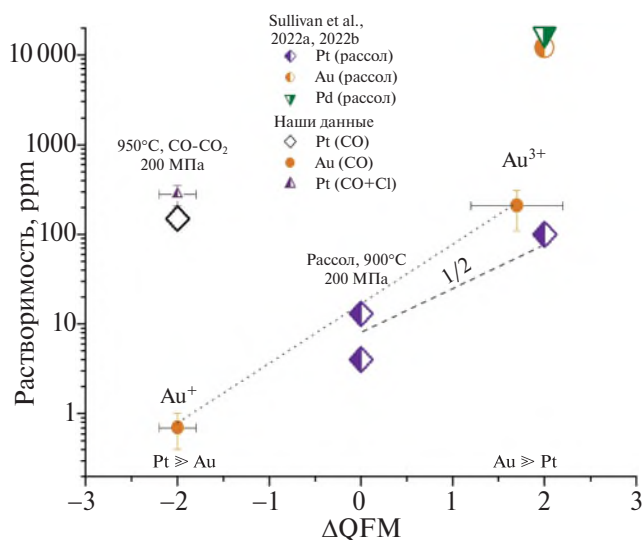


Рис. 3. Зависимость растворимости БМ в различных флюидах (состав флюида указан в легенде к рисунку) от летучести кислорода. Для Pt наблюдается минимум растворимости при летучести кислорода, близкой QFM.

CO₂-CO при содержании H₂O < 10 мол. %. В зависимости от содержания CO растворимость Pt изменяется от 15 (Simakin et al., 2016) до 150 ppm (Simakin et al., 2021a). Растворимой формой, по данным изучения закалочных фаз, является предположительно полиядерный карбонильный комплекс Pt₂(CO)₆²⁻ (Simakin et al., 2024a). Нами проведено исследование влияния хлора в маловодном флюиде на растворимость БМ. Активной формой хлора, способной реагировать с самородными БМ при низкой летучести кислорода, является молекулярный хлор. Достаточно высокую летучесть хлора в природных условиях обеспечивает буфер FeCl₃-FeCl₂, образующийся при реакции NaCl с минералами группы шпинели (Simakin et al., 2024b). Растворимость платины в системе CO₂-CO-Cl-(H₂O) при летучести хлора на уровне буфера FeCl₃-FeCl₂ возрастает примерно в 1.5–2 раза (Симакин и др., 2024). Среди закалочных фаз смешанных карбонил хлоридов не обнаружено (Simakin et al., 2024a), что не исключает их образование при параметрах опытов. Растворимость палладия в маловодном восстановленном флюиде с хлором немного меньше, но близка к растворимости платины (Симакин и др., 2024). Как и в случае докритического водного раствора, разница в значениях растворимости Pt и Pd максимальна при высокой летучести кислорода, уменьшаясь на несколько порядков при низкой летучести кислорода. Растворимость золота в маловодном флюиде без хлора пренебрежимо мала. В нашей публикации (Simakin et al., 2019) приводится очень широкий интервал оценок растворимости в маловодном восстановленном флюиде от 200–300 до 0.7 ppm. Минимальная оценка отвечает истинной растворимости при низкой летучести кислорода. Высокая растворимость достигается при частичной разгерметизации в ходе опыта (отмечено в Simakin et al., 2019) золотой ампулы и выравнивании летучести кислорода с летучестью в сосуде установки высокого газового давления, которое оценивается на уровне NNO+1±1.5. Самородное золото не образует карбонильных комплексов, поскольку имеет 1s электрон на внешней орбите, препятствующий образованию – связей с CO и другими углеродсодержащими лигандами. ЭПГ с d-электронами на внешней оболочке способны образовывать орстано-металлические комплексы (в том числе карбонилы) в самородном состоянии. Золото в катионной форме может образовывать смешанные комплексы. Во флюиде CO₂-CO-Cl ожидается появление комплекса AuCl(CO). Во флюиде CO₂-CO-(H₂O) при повышении летучести кислорода также возможно образование орстано-металлических комплексов Au⁺ с кислородсодержащими органическими лигандами.

Таким образом, в окислительных условиях растворимость золота много выше, чем платины

и палладия, а палладия – чем платины Au >> Pd > Pt. В то же время в восстановленном маловодном флюиде без хлора наблюдается обратный порядок растворимости Pt ≥ Pd >> Au (рис. 3). Если образование сульфидов на ранней стадии кристаллизации, когда в магме оливин присутствует только в незначительных количествах, связано с поступлением корового флюида в магму, то состав сульфидных включений в оливине может нести информацию о составе этого флюида.

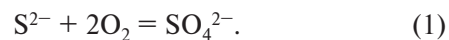
ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЯ

Оценка параметров магм вулкана Толбачик

В.С. Каменецкий и др. (Kamenetsky et al., 2017) оценивают исходное содержание серы в магме вулкана Толбачик в 2600 ppm. Однако они отмечают, что в некоторых частично раскристаллизованных расплавных включениях присутствует ангидрит, что указывает на высокие концентрации сульфатной серы. По данным (Mironov, Portnyagin, 2018), общее содержание серы в магме вулкана Толбачик (конус 1004, Северный прорыв, извержения 1975–1976 гг.) составляет в среднем 2000 ppm, а максимальное порядка 3000 ppm. Эти авторы оценили летучесть кислорода в магме по составу включения шпинели в оливине, используя оксидометр (Ballhaus et al., 1991) на уровне QFM+1.7±1.8 (NNO+1±1.1). Максимальная степень окисления расплава, оцененная по распределению никеля между оливином и сульфидными включениями по (Zelenski et al., 2018) составляет NNO+2.2±0.7 (нижняя граница максимального значения fO₂ составляет NNO+1.5). По нашим оценкам (Simakin, Shaposhnikova, 2023), представительным давлением для флюидного резервуара в кумулатах под КГВ является 500 МПа (рис. 1). По составам включений ортопироксена и клинопироксена в оливине по (Mironov, Portnyagin, 2018) давление кристаллизации по барометру (Putirka, 2008) составляет 530 ± 100 МПа.

Состояние серы в расплаве

Экспериментальное исследование влияния летучести кислорода на редокс-состояние серы ведется с 90-х годов (например, Metrich, Clacchiatti, 1996). В расплаве сера находится в двух валентных состояниях: в виде восстановленной сульфидной S²⁻ и окисленной сульфатной серы SO₄²⁻, которые связаны равновесием:



Откуда:

$$\frac{\gamma_{S_6+} SO_4^{2-}}{\gamma_{S_2-} S^{2-}} = K_s 10^{2 \lg fO_2}, \lg(fO_2) = QFM(T) + \Delta QFM, \quad (2)$$

где γ_i — коэффициенты активности, летучесть кислорода буфера кварц-фаялит-магнетит (QFM) как функция температуры и давления описана в (Frost, 1991). Отсюда относительная мольная доля сульфатной серы в зависимости от летучести кислорода:

$$r_s = \frac{S^{6+}}{S_\Sigma} = \frac{a 10^{2 \Delta QFM}}{a 10^{2 \Delta QFM} + 1}, \text{ где } a = \frac{\gamma_{S_2-}}{\gamma_{S_6+}} K_s(T) 10^{QFM(T)}. \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает сигма-образный переход, ширина которого в логарифмическом масштабе (в единицах QFM) не зависит от коэффициента (a). На рис. 4а представлена такая кривая $r_s(fO_2)$ по экспериментальным данным (Jugo et al., 2010) для базальтового расплава. Несложно показать, что разница в значениях летучести кислорода, обеспечивающих значения $r_s = 0.01$ и $r_s = 0.99$, составляет примерно 2 лог. ед. Летучесть кислорода, обеспечивающая значение $r_s = 0.5$, равна:

$$QFM_{1/2} = 0.217 \ln(1/a(T)). \quad (4)$$

По экспериментальным данным окисление серы в расплаве хорошо описывается формулой (3) с постоянной шириной перехода (обзор данных приведен, например, в (Nash et al., 2019)). Значения коэффициента $QFM_{1/2}$ испытывают значительную вариацию в зависимости от состава магмы и температуры. Давление в пределах менее 1 ГПа влияет мало. Для андезитового расплава при $T = 1300^\circ\text{C}$,

$P = 1$ бар параметр $QFM_{1/2} = 0.302$, а при $T = 950^\circ\text{C}$, $P = 1.5$ ГПа он равен 2.03 (Nash et al., 2019). Аналогичное выражение для $r_{Fe} = Fe^{3+}/Fe$ описывает окисление железа с показателем экспоненты в уравнениях (3), равным 1/2, что обеспечивает ширину перехода валентных состояний в 8 лог. ед.

С ростом объема экспериментальных данных удалось полуэмпирически аппроксимировать содержание каждой валентной формы серы в расплаве в зависимости от летучести кислорода, содержания серы и температуры. Для сульфатной серы получено уравнение (Boulling, Wood, 2023):

$$\log CS^{6+} = A1 + \frac{1}{2} \log fS_2 + \frac{3}{2} \log fO_2, \quad (5)$$

где коэффициент $A1 = A_{S_6+}$ является функцией температуры и состава расплава. Аналогичное выражение для восстановленной формы серы (Boulling, Wood, 2023):

$$\log CS^{2-} = A2 + \frac{1}{2} \log fS_2 - \frac{1}{2} \log fO_2, \quad (6)$$

где коэффициент $A2 = A_{S_2-}$ также является функцией состава и температуры. Эти зависимости позволяют рассчитать составы сосуществующих флюида и расплава, поскольку, задав fO_2 и fS_2 , можно рассчитать концентрации различных соединений серы во флюиде. Очевидно, вычитанием уравнения (6) из уравнения (5), получается выражение (2). Нетрудно выразить коэффициент a в уравнении (3) через коэффициенты $A1$ и $A2$:

$$\log(a) = A1 - A2 + 2QFM(T). \quad (7)$$

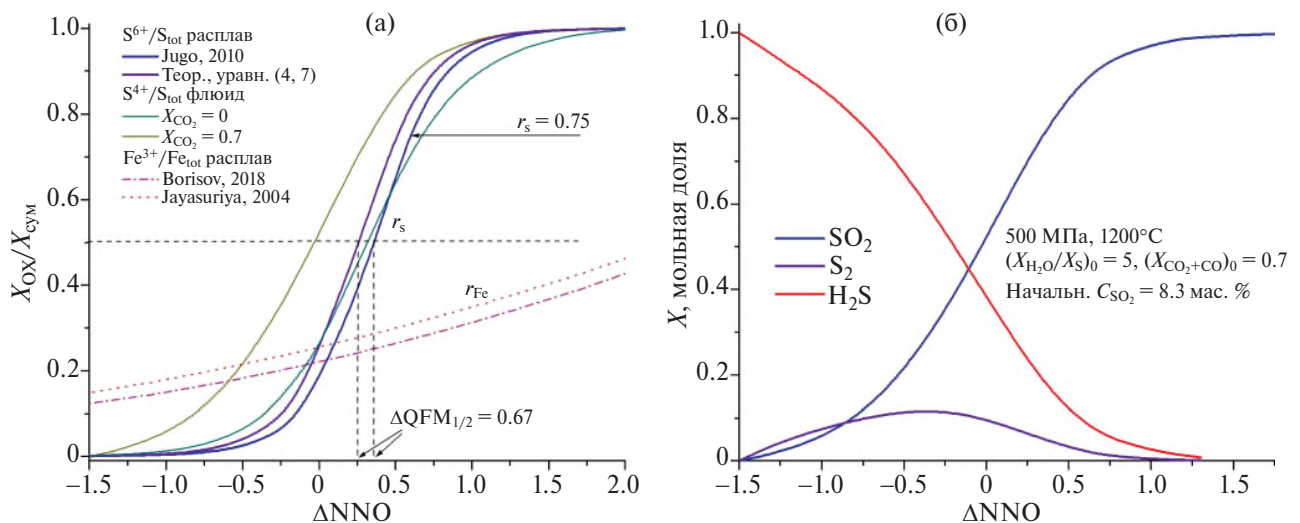


Рис. 4. Переход валентных форм серы при окислении флюида и расплава: (а) доля окисленной формы, синяя линия по экспериментальным данным в расплаве (Jugo et al., 2010), лиловая линия рассчитана по формулам (4, 7) при параметрах магмы вулкана Толбачик, бурая и зеленая линия во флюиде; (б) расчетные доли различных форм серы во флюиде при условиях, указанных в легенде.

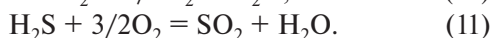
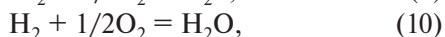
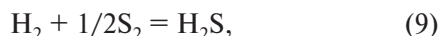
При достижении определенной концентрации сульфидной серы в расплаве $[S^{2-}]$ образуется несмешиваемый сульфидный расплав. Концентрация $[S^{2-}]$ зависит от состава расплава, с учетом летучести кислорода полное содержание серы C_{SCSS} в равновесии с сульфидным расплавом в наших терминах (Jugo et al., 2010):

$$C_{SCSS} = [S^{2-}] (1 + a \cdot \exp(4.605 \Delta QFM)), \quad (8)$$

где коэффициент a определен выше через $QFM_{1/2}$ или уравнением (7). При достаточно высоком содержании сульфатной серы кристаллизуется ангидрит $CaSO_4$ (Masotta, Keppler, 2015; Jugo et al., 2010) и достигается предельный уровень содержания серы, обратно пропорциональный содержанию кальция в расплаве.

Состояние серы во флюиде

Окисленные и восстановленные формы серы во флюиде и расплаве различаются: в расплаве S^{2-} и SO_4^{2-} , во флюиде три – H_2S , SO_2 , элементарная сера. SO_3 появляется в значительных количествах при относительно низких магматических температурах и высокой летучести кислорода. На рис. 4а представлены рассчитанные при $P = 500$ МПа и $T = 1200^\circ\text{C}$ зависимости мольного отношения SO_2/S для флюидов, содержащих 0 и 70 мол. % оксидов углерода ($CO_2 + CO$) и мольного отношения $H_2O/S = 5$. Эти составы отвечают примерно 8 мас. % SO_2 в маловодном флюиде и 42 мас. % в водном. Учитывались соединения: H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 , связанные реакциями:



Концентрация серы в высокотемпературном флюиде достаточно высокая, неоправданное упрощение сводить равновесие форм серы к реакции (11), как в (Ding et al., 2023). Наличие углеводородов, COS , CS_2 и SO_3 пренебрегалось. Кислород задавался интенсивным параметром – фугитивностью. Реакция окисления CO с образованием CO_2 не меняет число молей оксидов углерода, поэтому при таком выборе соединений равновесия в серо-содержащей и углеродсодержащей частях флюида независимы. Дополнительно используются два уравнения баланса для серы и водорода, которые замыкают систему уравнений (5 уравнений, 5 неизвестных). Константы в уравнениях равновесия реакций (9–11) рассчитаны с использованием термодинамической базы данных NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry>). Фугитивности H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 рассчитывались по (Churakov, Gottschalk, 2003), для H_2S и SO_2 значения коэффициентов

фугитивности оказались близки к значениям по (Shi, Saxena, 1992) для чистых компонентов. Решения системы уравнений равновесия для неизвестных концентраций H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 получены численно в среде символьного манипулятора MAPLE (версия 9.5).

При летучести кислорода больше примерно $NNO+1.5$ во флюиде присутствует практически чистый SO_2 (рис. 4б), при промежуточной летучести $NNO-1 < fO_2 < NNO+0.5$ наблюдается высокое содержание элементарной серы. На рис. 4а видно, что в чисто водном флюиде зависимость доли окисленной формы серы с ростом летучести кислорода приближается к редокс-переходу в расплаве, а в маловодном флюиде происходит в более восстановительных условиях. Ширина перехода по летучести кислорода для серы во флюиде, найденная аппроксимацией по уравнению (3) результатов термодинамического моделирования, составляет 2.75 лог.ед., что примерно отвечает реакции (11). Соответствующий этой аппроксимации экспоненциальный множитель при QFM в уравнении сигма-образного перехода (уравнение (3)) для r_s в водном флюиде равен 1.45 при теоретическом значении 1.5. Разница отвечает влиянию элементарной серы.

РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЛЮИДА С ОКИСЛЕННОЙ МАГМОЙ

Крайним случаем взаимодействия расплава с коровым флюидом, ведущим к сульфидообразованию, является взаимодействие окисленного расплава с относительно высоким содержанием серы и восстановленного малосернистого маловодного флюида состава CO_2 - CO -(H_2O). Исходя из выше приведенных оценок параметров магмы вулкана Толбачик, рассмотрим взаимодействие базальтового расплава, содержащего 9.8 мас. % FeO при летучести кислорода $NNO+1$, с восстановленным флюидом. Давление и температура для данной проблемы задают максимально возможное содержание CO , ограниченное буфером CCO . Величина отношения $r_s(fO_2)$ и $r_{Fe}(fO_2)$ зависит только от температуры в пределах коровых давлений. Примем, что $P = 500$ МПа и $T = 1200^\circ\text{C}$.

Содержание серы во флюиде неопределенно. Для простоты мы пренебрегаем возможным вкладом серы в редокс-реакции с расплавом и ограничиваемся минимальной оценкой эффекта восстановления железа и серы в расплаве за счет окисления CO чисто углекислого флюида. Для оценки редокс-состояния серы в расплаве мы использовали выражение r_s , аппроксимирующее экспериментальные данные для базальтового расплава, полученные в (Jugo et al., 2010), отвечающее $QFM_{1/2} = 1.03$. Расчетное значение по уравнениям

(4, 7) при температуре опытов в 1050°C составляет $QFM_{1/2} = 1.56$, для того же состава при $T = 1200^\circ\text{C}$ — $QFM_{1/2} = 1.18$. В теоретической модели не учитывается содержание воды, которое в экспериментах (Jugo et al., 2010) высокое, что, возможно, объясняет такое большое отличие при $T = 1050^\circ\text{C}$. Для состава высокомагнезильного базальта вулкана Толбачик при 1200°C и 200 МПа расчетное значение $QFM_{1/2} = 1.15$, которое практически равно использованному. Реперная величина летучести буфера QFM зависит от давления, поэтому расчетное относительное значение $QFM_{1/2}$ для базальта вулкана Толбачик при 500 МПа составляет 0.93. Расчетная и экспериментальные зависимости r_s нанесены на рис. 4а.

Величину $r_{\text{Fe}} = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$ для железа мы рассчитали по (Jayasuriya et al., 2004), отличие при выбранных параметрах от величины, рассчитанной по более современной аппроксимации (Borisov et al., 2018), не больше 0.04, что меньше ошибки аппроксимации последней ($1\sigma = 0.08$) (рис. 4а).

Состав маловодного восстановленного флюида приблизительно описывается параметром $r_c = \text{CO}_2/\text{C}_\Sigma = 1 - \text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 1 - r_{\text{CO}}$:

$$r_c = 1 / \left(r_{\text{CO,cco}} 10^{\frac{-\Delta\text{CCO}}{2}} + 1 \right), \quad (12)$$

где в качестве точки отсчета взят состав с максимальным содержанием CO при летучести кислорода буфера CCO. При протекании реакции окисления—восстановления, учитывая разницу валентности элементов в начальном и конечном состоянии, можно записать уравнения баланса зарядов. Для этого все концентрации в массовых процентах переведем в мольные количества:

$$8C_{0,m}^S (r_s - r_{s,0}) / 32 + 1C_{\text{Fe},0} (r_{\text{Fe}} - r_{\text{Fe},0}) / 72 + \\ + 2C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} (r_{\text{CO},0} - r_{\text{CO}}) / 44 = 0. \quad (13)$$

Первый член отражает восстановление сульфатной серы расплава в сульфидную ($\text{S}^{6+} > \text{S}^{2-}$, 8 электронов). Второй член описывает восстановление железа (1 электрон), третий — восстановление CO_2 равно окислению CO во флюиде (2 электрона). Доля CO быстро падает с ростом $f\text{O}_2$ до буфера CCO, и поэтому в конечном состоянии ($f\text{O}_2 \geq \text{NNO}-1$) можно принять ее равной 0. Таким образом, третий член примерно равен $\frac{2C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} r_{\text{CO},0}}{44}$.

При образовании сульфидного расплава текущее содержание серы в расплаве (C_m^S) меньше, чем исходное ($C_{m,0}^S$):

$$C_{m,0}^S = C_m^S + C_{\text{sulf}}^S = C_m^S + C_{\text{SCSS}}, \quad (14)$$

а при недосыщении сульфидом равно:

$$C_m^S = C_{m,0}^S. \quad (15)$$

Нетрудно показать, что баланс зарядов с учетом возможного сульфидообразования преобразуется к виду, справедливому в обоих случаях (уравнения (14, 15)):

$$(C_m^S r_s - C_{0,m}^S r_{s,0}) / 4 + (C_{\text{Fe}} r_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe},0} r_{\text{Fe},0}) / 72 + \\ + C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} r_{\text{CO},0} / 22 \approx 0. \quad (16)$$

В наших расчетах мы упростили задачу, ограничив состав сульфида пирротинном (FeS). Это позволяет приблизительно оценить редокс-превращения в системе. Для более точного анализа необходимо учитывать вхождение меди и никеля в сульфидную фазу, которые не меняют своего валентного состояния и не участвуют в редокс-реакциях, но существенно уменьшают величину C_{SCSS} . Концентрация серы в расплаве в равновесии с расплавом FeS рассчитывалась по уравнению (8) со значением $[\text{S}^{2-}] = 1000$ ppm. Выражение для текущей концентрации железа в виде FeO (C_{Fe}) находится с поправкой на содержание сульфида $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} - 2.25(C_{m,0}^S - C_{\text{SCSS}})$.

Подставив аппроксимации функций $r_{\text{Fe}}(f\text{O}_2)$, $r_s(f\text{O}_2)$, $C_{\text{SCSS}}(f\text{O}_2)$, получим нелинейное уравнение относительно $f\text{O}_2$ с двумя параметрами: начальным содержанием серы $C_{s,0}$ и количеством флюида (масса которого пересчитана на CO_2), реагирующего с расплавом $C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2}$. На рис. 5 представлены рассчитанные зависимости летучести кислорода, выраженной в виде разницы с буфером NNO = $QFM - 0.67$, и массы сульфида (в мас. % к весу расплава) в зависимости от массы прореагировавшего флюида с содержанием 25 и 34 мол. % CO. Видно, что в зависимости от исходного содержания серы в окисленном расплаве (начальная летучесть кислорода NNO+1) масса сульфида достигает содержания 0.1–0.3 мас. % при добавлении около 3–4 мас. % флюида. При содержании серы 1500 ppm летучесть кислорода падает ниже NNO–0.67 (или QFM).

РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛЕННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА С ОКИСЛЕННОЙ МАГМОЙ

Этот случай описывает неочевидное явление — осаждение сульфидов при растворении окисленного серосодержащего флюида в окисленной магме.

Многообразие валентных состояний серы, не совпадающих в расплаве и во флюиде при равной летучести кислорода, приводит к значительным

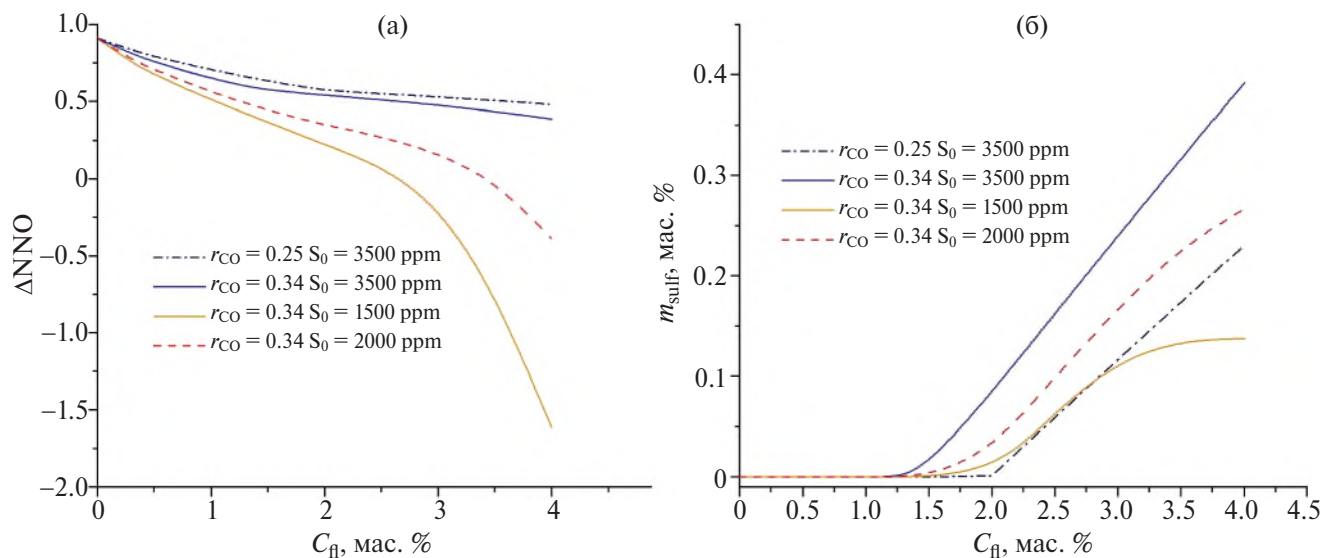


Рис. 5. Восстановление магматического расплава восстановленным флюидом: (а) расчетная летучесть кислорода, (б) масса сульфидной фазы в зависимости от количества взаимодействующего флюида.

изменениям редокс-состояния магмы при ее дегазации. Теоретическая работа (Ding et al., 2023) обобщает исследования этого эффекта. На примере расплава высокоглиноземистого базальта вулкана Фуэго (Гватемала) с начальным редокс-состоянием около $NNO+0.4$ предполагается, что при декомпрессии от 500 МПа сначала происходит рост fO_2 на 0.7 лог.ед., а на последних этапах падение до $NNO-0.1$. При дегазации серы гвайитовой магмы (Гавайи), по данным (Moussallam et al., 2016), fO_2 падает от NNO до $NNO-0.7$.

Механизм редокс-процессов при дегазации серосодержащего расплава помогает понять расчет баланса среднего заряда различных форм серы в расплаве и во флюиде:

$$Z_s = \sum_j k X_{S_j^k}, \quad (17)$$

где $X_{S_j^k}$ мольная доля j формы серы с зарядом k : $k = -2, +6$ в расплаве и $k = -2, 0, +2$ во флюиде. На рис. 6 отображены средние заряды для расплава (Jugo et al., 2010) и рассчитанные для флюида, не содержащего CO_2 , с мольным отношением $H_2O/S = 5$ при 500 и 1 МПа. Как показывают термодинамические расчеты, при низком давлении переход к окисленным формам во флюиде происходит при более низкой летучести кислорода около QFM. В точке пересечения кривых суммы зарядов расплава и флюида равны и редокс-состояние при дегазации сохраняется. При 500 МПа это справедливо для исходного $fO_2 \approx NNO+0.14$, для давления 1 МПа при $NNO+0.6$. Из этого анализа вытекает, что при дегазации исходной окисленной магмы с $fO_2 \geq NNO+1$ она окисляется, что и наблюдается в природе (Pu et al., 2016). При дегазации серы из магмы с исходной $NNO+0.1 < fO_2 < NNO+0.6$

сначала происходит окисление, а потом восстановление (как в примере, рассмотренном в Ding et al., 2023). При исходном состоянии $fO_2 \leq NNO$ дегазация магмы вызывает только восстановление. Эти оценки приблизительные, поскольку свой небольшой вклад в реакции окисления–восстановления вносят вода и CO_2 , а положение кривых суммы

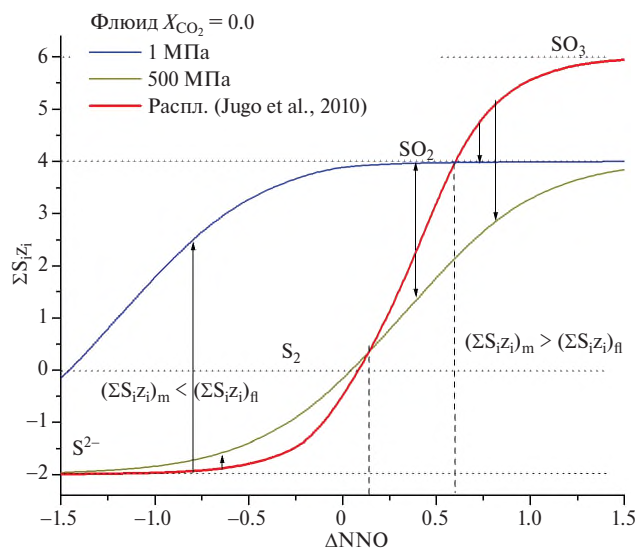


Рис. 6. Расчетный средний заряд серы в зависимости от летучести кислорода в расплаве и во флюиде при давлениях 1 и 500 МПа. Горизонтальные точечные линии отвечают отдельным валентным формам серы. При начальной $fO_2 > NNO+0.6$ расплав окисляется при дегазации, как при 500, так и при 50 МПа, поскольку сера в среднем более окислена в расплаве, чем во флюиде. При $fO_2 \leq NNO+0.14$ расплав восстанавливается, а при промежуточных значениях fO_2 сначала окисляется, а затем восстанавливается.

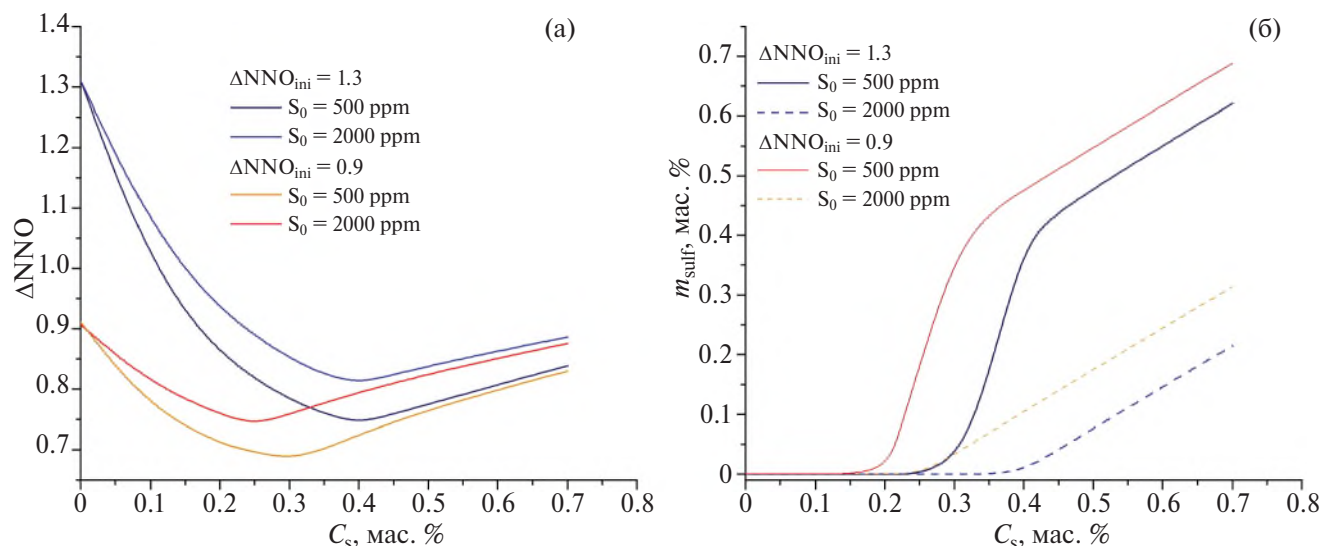
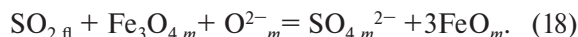


Рис. 7. Расчетные зависимости, характеризующие эффект растворения SO_2 в базальтовом расплаве: (а) эволюция редокс-состояния, (б) масса сульфидной фазы в зависимости от массы, растворенной в виде SO_2 серы.

зарядов серы в расплаве и флюиде зависят от состава и температуры.

При растворении SO_2 в процессе, обратном дегазации, в окисленном расплаве происходит его восстановление. Реакцию восстановления можно записать в виде:



Для получения оценки по порядку величины сверху мы ограничились эффектом растворения SO_2 , пренебрегая сопряженным восстановлением флюида. Возьмем базальтовый расплав при P – T параметрах, как и в выше рассмотренном случае, при начальной летучести кислорода $f\text{O}_2 = \text{NNO} + 1.3$ и $\text{NNO} + 0.9$. Баланс зарядов уравнения (19) включает редокс-реакции восстановления железа и серы в расплаве: первый и второй члены такие же, как в уравнении (16). Третий член отвечает растворенному SO_2 из флюида, учитывается, что при растворении происходит диспропорционирование $4\text{S}^{4+} = 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$, поэтому начальное отношение для растворенной серы $r_{s,0} = 0.75$. Также учитывается, что часть сульфидной серы переходит в сульфидный расплав ($C_{\text{sulf}}^{\text{S}}$). Поправка на связывание части двухвалентного железа в сульфид вносится и во втором члене уравнения (19).

$$C_{m,0}^{\text{S}}(r_s - r_{s,0})/4 + \frac{(C_{\text{Fe}}r_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe},0}r_{\text{Fe},0})}{72} + (r_s C_{\text{dsv},m}^{\text{S}*} - 0.75C_{\text{dsv},m}^{\text{S}})/4 = 0, \quad (19)$$

где $C_{\text{dsv},m}^{\text{S}*} = C_{\text{SCSS}} - C_{m,0}^{\text{S}}$, $C_{\text{sulf}}^{\text{S}} = (C_{m,0}^{\text{S}} + C_{\text{dsv},m}^{\text{S}} - C_{\text{SCSS}})$.

Использование аппроксимации r_s , r_{Fe} и C_{SCSS} при $[\text{S}^{2-}] = 700$ ppm как функции летучести кислорода позволяет выразить уравнение (19) относительно одной неизвестной $f\text{O}_2$ при двух переменных параметрах — количестве растворенной серы в виде SO_2 и исходного содержания серы в расплаве.

Результаты расчета эффекта растворения SO_2 в магматическом расплаве приводятся на рис. 7. На начальной стадии происходит падение летучести кислорода примерно на 0.2–0.6 лог.ед, вплоть до момента появления сульфидного расплава. Максимальный эффект восстановления достигается при растворении примерно 2500–4000 ppm серы в зависимости от начальной степени окисления расплава. При дальнейшем растворении SO_2 происходит связывание восстановленной формы серы в сульфид, сопровождающееся ростом $f\text{O}_2$. При растворении 0.4–0.5 мас. % S (в виде SO_2) масса сульфида достигает 0.1–0.5 мас. %, а летучесть кислорода возрастает примерно до $\text{NNO} + 0.9$.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КАПЕЛЬ В ОЛИВИНАХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Авторы (Zelenski et al., 2018) описали находки включений сульфидов в высокомагнезиальных оливинах извержения 1941 г. вулкана Толбачик. Особое внимание заслуживает находка кристалла оливина с многочисленными микровключениями сульфидов размером от 3–5 до 40 мкм. Их малый размер, а главное множество капель контрастного размера свидетельствует о быстром захвате сразу после образования. Это подразумевает одновременный быстрый рост оливина и сульфидных капель. Наиболее естественным объяснением этого

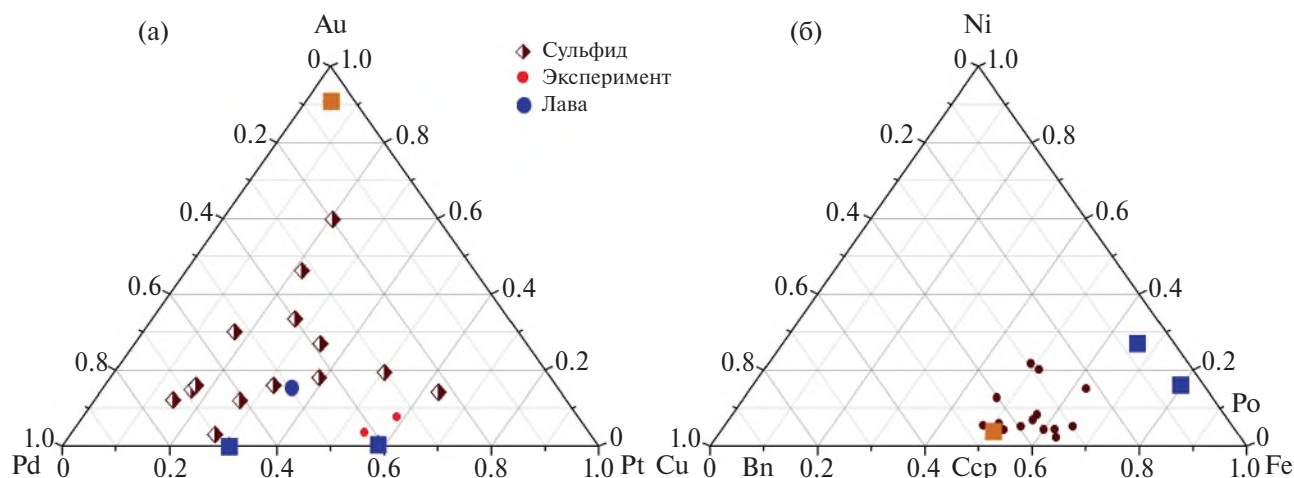


Рис. 8. Составы сульфидных капель по (Zelenski et al., 2018): (а) содержания Pt, Pd, Au (мас. %), красные точки – соотношение в экспериментальном флюиде состава CO–CO₂–Cl–(H₂O) по нашим данным, для сравнения нанесена точка среднего содержания БМ в лаве вулкана Толбачик; (б) макрокомпоненты. Залитые квадраты отвечают крайним окисленным (оранжевый) и восстановленным (синие) составам флюида.

явления является продувка магматического расплава рудным флюидом при пересечении магмой кумулата. Рудный флюид содержит повышенные концентрации благородных металлов и поэтому способен обогатить ими образующиеся капли сульфидного расплава.

Содержания Pt, Pd и Au в сульфидах, по данным (Zelenski et al., 2018), представлены на треугольной диаграмме (рис. 8а). Можно выделить крайние составы с высокими относительными содержаниями Pt, Pd и Au. Аналогичные составы магмы вулкана Толбачик описаны как аномальные (Kutyrev et al., 2021). Составы с высоким содержанием золота особенно далеко отклоняются от соотношения благородных металлов в исходной магме. Учитывая спецификацию флюидов (см. выше), можно предположить, что флюиды, обогащенные золотом, окислены и, вероятно, содержат хлор, а обогащенные платиной и палладием – это сигнал восстановленного маловодного флюида с высоким содержанием хлора (больше палладия) или без него. Эта интерпретация согласуется с составом сульфидных капель по макрокомпонентам (рис. 8б): крайние, наиболее бедные золотом точки содержат больше никеля и меньше меди, а сульфид с максимальным содержанием золота также и наиболее медистый (Cu/Fe ≈ 0.5).

В работе (Zelenski et al., 2018) приводится оценка летучести кислорода для включений сульфидов в оливине по коэффициенту разделения $K_D = (Ni/Fe)_{sulf}/(Ni/Fe)_{Ol}$ между сульфидным расплавом и оливином (Barnes et al., 2013). Гистограммы летучести кислорода для сульфидных расплавов с различным содержанием меди, построенные по данным (Zelenski et al., 2018), представлены на рис. 9. Согласно этим оценкам с ростом

содержания никеля в сульфиде происходит падение fO_2 от NNO+2.3 до NNO–0.5÷0.7. Верхняя оценка около NNO+2.3 выше максимальной летучести кислорода около NNO+1.5, при которой достигается равновесие FeS–ангидрит–расплав с максимально возможным содержанием серы в расплаве (Jugo et al., 2010). Самые высокие оценки fO_2 (рис. 8б) для вулкана Толбачик, возможно, обусловлены тем, что вхождение меди в состав сульфида повышает устойчивость сульфидного расплава к окислению.

Согласно нашим расчетам, при начальном редокс-состоянии магмы вулкана Толбачик NNO+1÷1.3 растворение окисленного флюида может вызвать восстановление на 0.2–0.6 лог.ед. и начало сульфидообразования. При реакции с восстановленным флюидом сульфидообразование начинается при NNO+0.25÷0.75, восстановление расплава при добавке до 3.5 мас. % флюида может достигать значений вплоть до NNO–1 (QFM–0.33). Детали предполагаемого взаимодействия требуют более точного анализа, включающего локальный диффузионный массоперенос в магме и полный учет состава флюида и расплава. Быстрая кристаллизация оливина также связана с взаимодействием с маловодным флюидом, вызывающим дегидратацию расплава. Локальная потеря 1 мас. % воды вызовет быструю кристаллизацию 1–2 мас. % оливина одновременно с образованием сульфидов, что отвечает максимальному объемному содержанию сульфидных капель в оливине (при 0.3 мас. % в расплаве) порядка 8.5%. Поскольку зарождение и рост кристаллов оливина и капель сульфидного расплава приурочены к границе пузыря, это облегчает захват капель кристаллом. Локализация капель сульфидов на границах пузырей

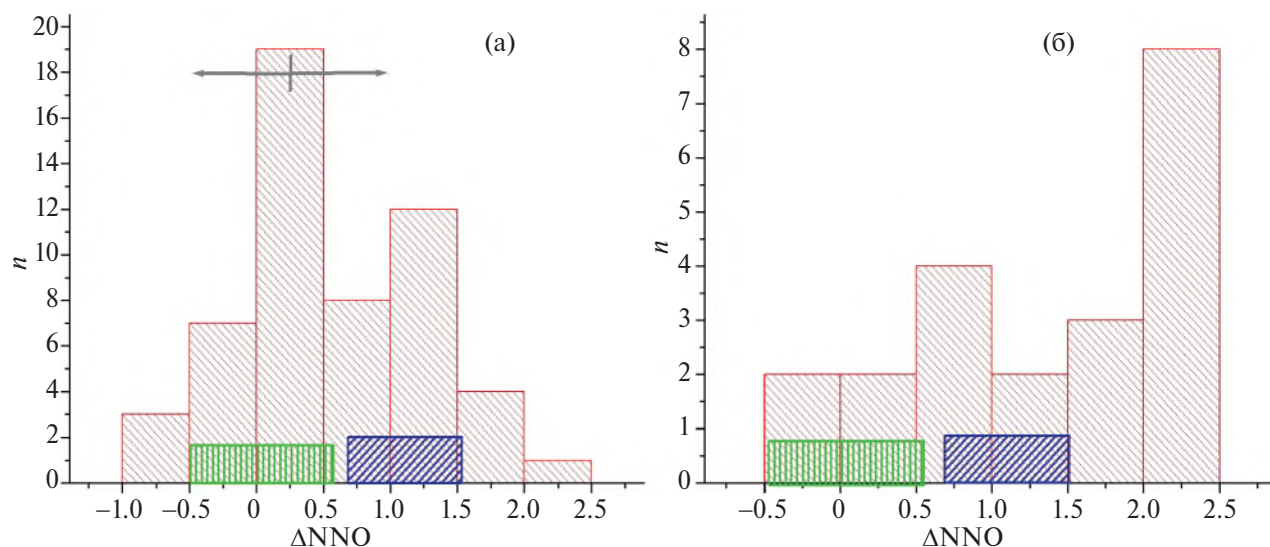


Рис. 9. Гистограммы летучести кислорода, оцененной по распределению никеля между оливином-хозяином и сульфидными включениями (Zelenski et al., 2017): (а) сульфиды с малым содержанием меди, (б) с большим содержанием меди. Зеленый прямоугольник: рассчитанные условия формирования сульфидов при реакции с восстановленным флюидом, синий — с окисленным. Стрелки отвечают неопределенности оценки fO_2 . Аномально окисленные сульфиды ($NNO = 2 \div 2.5$) на гистограмме 9б могут быть стабилизированы медью, привнесенной флюидом.

наблюдалась экспериментально (Iacono-Marziano et al., 2022).

Минимальные абсолютные содержания БМ в сульфидных каплях отвечают процессу локального насыщения серой и захвату капель сульфидного расплава оливином, т.е. поглощению БМ из объема расплава, из которого выделился сульфид. При быстром образовании множества капель каждая вычерпывает БМ из приходящегося на нее объема расплава. Приняв среднюю массу капли расплава (на 100 ед. массы расплава) 0.27 мас. %, которая выделяется при растворении 0.6–1 мас. % SO_2 из окисленного флюида в расплаве или при добавлении 3–3.5 мас. % восстановленного флюида (рис. 5б, 7б), и, используя среднее содержание БМ в магме по (Zelenski et al., 2018), получим: Pt – 2.2 ppm (2.0), Pd – 3.1 ppm (2.6), Au – 0.91 ppm (0.96). В скобках приводятся средние оценки по выборкам малых содержаний из (Zelenski et al., 2018). Максимальные значения содержаний БМ в сульфидах по выборкам (Pt – 115, Pd – 299, Au – 38 ppm) отвечают их возможным максимальным содержаниям в реагирующем флюиде. Предполагая, что все БМ из 3 мас. % флюида перешли в сульфид, получим максимальные оценки концентраций БМ во флюиде: Pt – 10, Pd – 25, Au – 3 ppm. Очевидно, эти оценки носят приблизительный характер. Однако по порядку величин они много меньше максимальных растворимостей БМ как в восстановленном, так и в окисленном флюиде. Высокие концентрации наночастиц золота до 8000 ppm во флюидных включениях в кварце, характеризующие среднечерный (300–400 МПа) флюид, обнаружены

при бурении Кольской сверхглубокой скважины (Prokofiev et al., 2020). Максимальные содержания наблюдались в малосолесных газово-жидких включениях с CO_2 , среднее содержание Au в группе больших значений 3200 ± 1600 ppm, малых – 68 ± 68 ppm. Эти наблюдения иллюстрируют потенциальную возможность достижения высоких концентраций БМ в среднечерных флюидах. При фоновом содержании БМ на уровне ppm насыщение флюида требует каких-то механизмов локального концентрирования на геохимических или термальных барьерах или растворения кумулатов (интрузий), локально обогащенных магматическими сульфидами. Проведенные оценки максимальных содержаний могут иллюстрировать эффективность процессов концентрирования в рудно-магматической системе под КГВ.

ДИСКУССИЯ

Прямо противоположную рассчитанной в нашей модели зависимость содержаний сульфидной и флюидной фаз наблюдали в эксперименте по декомпрессионной дегазации серосодержащего расплава (см. Iacono-Marziano et al., 2022). Содержание сульфидного расплава в их экспериментах уменьшалось с примерно от 5.5 до 2 мас. % при дегазации и росте содержания выделившейся флюидной фазы от 0.5 до 1.5 мас. %. Используя метод “High-resolution X-ray computed tomography”, авторы установили, что в эксперименте сульфидные капли облепляли флюидные пузыри, что способствовало коалесценции капель. В предложенном нами механизме пузыри корового флюида

вызывают локальные процессы, ведущие к сульфидообразованию на границе пузырей. При этом восстановленный флюид окисляется, а окисленный восстанавливается. Оба процесса вызывают уменьшение растворимости БМ во флюиде, причем в случае восстановленного флюида радикальное уменьшение. В связи с этим естественным образом на контакте пузырей и сульфидных капель будут образовываться микрочастицы растворенных БМ, которые наблюдаются на поверхности капель, захваченных в оливине (Zelenski et al., 2017). В экспериментах по изучению растворимости платины в маловодном флюиде состава CO_2 -CO-(H_2O) нами наблюдались частицы закалочной платины и изо-ферроплатины на стенках флюидных пузырей (Simakin et al., 2016), что подтверждает возможность осуществления предложенного механизма.

Широко известно, что при реакции водного флюида с оливином при относительно низких температурах с образованием серпентина флюид восстанавливается вплоть до состояния с летучестью кислорода $f\text{O}_2$, приближающейся к IM (Iron-Magnetite) (Frost, 1985). При P - T параметрах кумулуса ультрабазит-базитовых интрузий (850–950°C, 200–300 МПа) фаялитовый компонент оливинового твердого раствора реагирует с CO_2 и окисляется:



При атмосферном давлении и 900°C это превращение изучено в (Zhong et al., 2023), а при давлении 200 МПа и 950°C нами (Simakin et al., 2021b). Летучесть кислорода в равновесии зависит от активности кремнезема, в соответствии с уравнением (21):

$$\text{QFM} = \text{const} + 1.5 \log(a_{\text{SiO}_2}). \quad (21)$$

В наших экспериментах источником CO_2 был магнетит, который разлагается при температуре опыта, образующийся MgO буферировал активность кремнезема на низком уровне. Летучесть кислорода приближалась к QFM–2, что подтверждено измеренным значением $\text{CO}/(\text{CO}_2 + \text{CO}) = 0.14 \pm 0.05$ во флюиде (Simakin et al., 2021b). Способность оливина из кумулата восстанавливать флюид ограничена максимальной степенью протекания реакции окисления фаялитового минала оливина. Типичный сдвиг состава оливина при окислении $Fo_{80} > Fo_{90}$. Этому сдвигу и содержанию CO в восстановленном флюиде 25 мол. % отвечает максимальная оценка массового отношения флюид–порода $r_{\text{fl/rock}} \approx 1/10$ ($7.7_{\text{CO}_2/100_{Fo80}}$). Текущее значение этого отношения при пористости порядка 0.4 об. %, типичной, по геофизическим данным (см. ссылки в (Simakin, Shaposhnikova, 2023)), плотности флюида порядка 1 г/см³ и породе 3 г/см³ составляет 0.0013, что много меньше 0.1. При большем суммарном отношении (за время течения флюида) эффективность процесса

восстановления будет падать, и восстановление со временем прекратится. В кумулюсной зоне флюид может быть как восстановленным в застойных (малое значение $r_{\text{fl/rock}}$), так и сохранять окисленный характер, свойственный субдукционной обстановке (например, Gerrits et al., 2019), в проницаемых зонах (большое значение отношения $r_{\text{fl/rock}}$). На это указывает состав БМ в сульфидных каплях, описанных выше от преобладания золота, до его минимального содержания. Крупные малосульфидные месторождения ЭПГ образуются в обстановке внутримитного магматизма, вызванного мантийными плюмами (Бушвелд, Довырен и др.) с мантийным и дополнительными коровыми источниками флюида (карбонатами, углеродсодержащими осадочными породами), обеспечивающими потоки, меньшие, чем в зонах субдукции.

При взаимодействии с магмой коровый флюид может не только изменять содержание серы в магме и ее редокс-состояние, но и привносить некоторые петрогенные элементы. Для вулканических пород вулкана Толбачик характерно два тренда: высококалиевых и низкокалиевых базальтов, которые сходятся для примитивных составов с $\text{MgO} = 10$ –12 мас. %. Авторы (Kamenetsky et al., 2017) обнаружили, что гомогенизированные расплавные включения в оливинах извержения вулкана Толбачик 1941 г. следуют тренду состава высококалиевых базальтов. Наряду с калием эти базальты обогащены фосфором и титаном. Если связать это обогащение с флюидно-магматическим взаимодействием, необходимо чтобы содержания во флюиде малорастворимых в обычных условиях элементов, таких как титан, должны быть высокие. В высокомагнетизальном оливине (Fo_{92}) извержения вулкана Толбачик 1941 г. нами были обнаружены высокотитанистый гранат, хромшпинель, карбонат, выделившиеся на стенках флюидного включения (Simakin et al., 2015). По данным о содержании летучих компонентов в расплавных включениях в оливинах извержения вулкана Толбачик 1941 г. (Zelenski et al., 2021), самое высокое содержание CO_2 указывает на высокое давление порядка 10–11 кбар. Это давление соответствует магматическим кумулатам на границе Мохо под КГВ. В этих условиях растворимость REE, HFSE в плотном углекислом флюиде может достигать значительного уровня (Berkesi et al., 2012).

Коровый рудный флюид изменяет валовое содержание БМ в магме. Восстановление магматического расплава, проанализированное выше, происходит локально. Со временем за счет большого в среднем массового отношения расплав/флюид магма возвращается к исходному редокс-состоянию, и сульфидная фаза с БМ, не захваченная оливином, растворяется. На диаграмме на рис. 10 нанесены данные по содержанию БМ в лавах вулкана Толбачик по (Kutyrev et al., 2021).

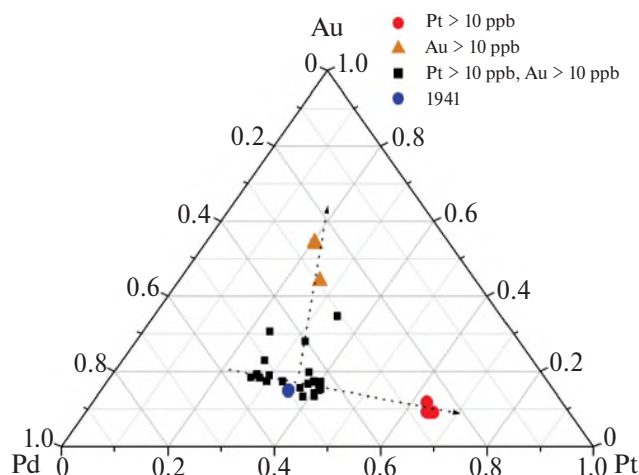


Рис. 10. Соотношение БМ в магмах вулкана Толбачик (Kutyrev et al., 2021). Отмечены крайние составы, обогащенные золотом и платиной, а также состав лав извержения 1941 г.

Как и состав сульфидов микровключений, составы магмы делятся на три группы: наиболее обогащенные платиной, отвечающие продувке восстановленным флюидом, наиболее обогащенная золотом (окисленный флюид) и промежуточная с малоизмененными содержаниями. Для обогащения платиной или золотом на 10 ppb достаточно попадания 0.1 мас. % флюида с концентрацией 10 ppm БМ, что представляется вполне реалистичным. В условиях большого потока флюида субдукционного происхождения преобладают окисленные флюиды. Вынос золота окисленным флюидом из мафических магматических пород нижней коры отмечен в (Cameron et al., 1993). Растворение флюидом золота и его перекристаллизация при высокой летучести кислорода в фумаролах вулкана Толбачик в приповерхностных условиях описаны в (Chaplygin et al., 2015). В связи с этим большая часть кумулатов, проработанная окисленным флюидом, будет терять золото и может служить источником металла для месторождений на более высоких уровнях. Исключения могут составлять интрузии вне основных путей миграции флюидов. В них могут возникнуть условия для формирования среды с низкой летучестью кислорода, благоприятной для формирования месторождений ЭПГ малосульфидного типа.

На возможное присутствие восстановленного флюида в магматической системе вулкана Толбачик указывают данные (Добрецова и др., 2017). Эти авторы при хроматографическом анализе валового состава флюида, извлеченного из базальтов и лапилей плагиоклаза вулкана Толбачик, обнаружили anomalно высокое содержание восстановленных газов CO и CH₄ (мольное отношение CO/CH₄ = 10 ± 5). Мольное отношение $r_{CO} = CO/(CO_2 + CO)$ в газе, извлеченном из лапилей,

достигает значения 0.5 при минимальном ~0.1. Самая высокая величина r_{CO} отвечает буферу CCO (C-CO-CO₂) при 1150°C и 100 МПа, что может отражать рост кристаллов плагиоклаза при близкповерхностной дегазации магмы в восстановительных условиях. Однако методика извлечения газа не позволяет определить форму его нахождения в породе и плагиоклазе: в расплавных или флюидных включениях или в дефектах, поэтому количественная интерпретация данных невозможна без дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

1) Проведено теоретическое моделирование реакции базальтового окисленного расплава $fO_2 = NNO+1$, содержащего 1500–3500 ppm серы и восстановленного маловодного флюида. Показано, что при мольной доле CO, равной 0.25, достаточно около 1–2 мас. % флюида для начала отделения сульфидного расплава.

2) Теоретический анализ показал, что растворение SO₂, являющегося единственной формой серы во флюиде при $fO_2 = NNO \geq 1.5$ и высоком давлении ($P = 500$ МПа, $T = 1200^\circ\text{C}$), в окисленном базальтовом расплаве также вызывает восстановление серы и железа. В результате этого при растворении примерно 2000–3000 ppm серы начинается отделение сульфидного расплава.

3) Дегазация серосодержащих соединений при декомпрессии магмы может вызвать как окисление расплава при высокой начальной летучести кислорода, так и восстановление при начальной степени окисления меньше NNO (в рассмотренном примере с $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P_0 = 500$ МПа). В промежуточном интервале начальной степени окисления (в рассмотренном примере при $NNO+0.1 < fO_2 < NNO+0.6$) сначала происходит окисление, а затем при низком давлении восстановление расплава.

4) Проанализированные процессы могут объяснить формирование включений сульфидов в оливинах вулкана Толбачик (Zelenski et al., 2017). Приблизительные оценки свидетельствуют о том, что незначительные количества сульфидов, образующиеся при реакции с флюидом, приобретают содержания Pt, Pd, Au, отвечающие переходу в сульфидный расплав всех благородных металлов из объема расплава, прореагировавшего с флюидом. Более высокие содержания БМ могут быть принесены рудным флюидом. При малом реальном отношении массы прореагировавшего флюида и расплава восстановление носит локальный характер и при дальнейшем уравнивании сульфидная фаза, не захваченная оливином, окисляется. Эффект флюидного переноса сохраняется в anomalно высоких содержаниях БМ в магме.

5) Формирование составов сульфидов и расплавов, аномально обогащенных золотом, можно связать с реакцией с окисленным флюидом, а составов, аномально обогащенных платиной, с восстановленным флюидом. Источником флюида для вулкана Толбачик (и др. вулканов КГВ) служит флюидно-магматическая система в ультрабазит-базитовых кумулатах.

Благодарности. Автор выражает благодарность М. Зеленскому за критические замечания и обсуждение ранней версии работы. Рецензия А.А. Арискина привлекла внимание к анализу результатов современных исследований редокс-равновесий серы в расплаве, что привело к существенной корректировке модели и петрологических выводов работы.

Источники финансирования. Исследование было поддержано грантом РНФ № 23-27-00252.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Ступаков С.И. Особенности летучих компонентов в надсубдукционных базальтовых расплавах вулкана Толбачик (Камчатка) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1093–1115
- Нурмухамедов А.Г., Недядько В.В., Ракитов В.А., Липатев М.С. Границы литосферы на Камчатке по данным метода обменных волн землетрясений // Вест. КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. 2016. Вып. 29. № 1. С. 35–52.
- Симакин А.Г., Девятова В.Н., Шапошникова О.Ю., Тютюник О.А. Растворимость Pt и Pd в двухфазном маловодном флюиде состава NaCl-CO₂-(H₂O) при низкой fO_2 и высокой fCl_2 ($T = 950^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа). Добрецовские чтения: Наука из первых рук. Материалы Второй Всероссийской научной конференции, посвященной памяти академика РАН Н.Л. Добрецова (18–26 июля 2024 г. Новосибирск–Горный Алтай, Россия). 2024. С. 226–229. doi:10.53954/9785605099628
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 107. P. 27–40.
- Barnes S.J., Liu W. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling // Ore Geol. Rev. 2012. V. 44. P. 49–58.
- Barnes S.J., Godel B., Gurer D. et al. Sulfide-olivine Fe-Ni exchange and the origin of anomalously Ni rich magmatic sulfides // Econom. Geol. 2013. V. 108. P. 1971–1982.
- Benard A., Nebel O., Ionov D.A. et al. Primary silica-rich picrite and high-Ca boninite melt inclusions in pyroxenite veins from the Kamchatka sub-arc mantle // J. Petrol. 2016. V. 57. No 10. P. 1955–1982.
- Berkesi M., Guzmics T., Szabo C. et al. The role of CO₂ rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 331–332. P. 8–20.
- Borisov A., Behrens H., Holtz F. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: A new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contrib. Mineral. Petrol. 2018. V. 173. P. 98.
- Boudreau A.E., Mathez E.A., McCallum I.S. Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes: Evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids // J. Petrol. 1986. V. 27. No 4. P. 967–986.
https://doi.org/10.1093/petrology/27.4.967
- Boulliong J., Wood B.J. Sulfur oxidation state and solubility in silicate melts // Contrib. Mineral. Petrol. 2023. V. 178. P. 56.
https://doi.org/10.1007/s00410-023-02033-9
- Cameron E.M., Cogulu E.H., Stirling J. Mobilization of gold in the deep crust: Evidence from mafic intrusions in the Bamble belt, Norway // Lithos. 1993. V. 30. P. 151–166.
- Chaplygin I., Yudovskaya M., Vergasova L., Mokhov A. Native gold from volcanic gases at Tolbachik 1975–76 and 2012–13 Fissure Eruptions, Kamchatka // J. Volcanol. Geothermal Res. 2015. V. 307. P. 200–209.
https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.08.018.
- Churakov S.V., Gottschalk M. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: II. Fluid mixtures // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. No 13. P. 2415–2425.
https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01348-0
- Dallai L., Cioni R., Boschi C., D’Orlando C. Carbonate-derived CO₂ purging magma at depth: Influence on the eruptive activity of Somma-Vesuvius, Italy // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 310. No 1–2. P. 84–95.
https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.07.013
- Ding S., Plank T., Wallace P.J., Rasmussen D.J. Sulfur_X: A model of sulfur degassing during magma ascent // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2023. V. 24. e2022GC010552.
https://doi.org/10.1029/2022GC010552
- Frost B.R. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite // J. Petrol. 1985. V. 26. Iss. 1. P. 31–63.
https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.31
- Frost B.R. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance // Rev. Mineral. Geochem. 1991. V. 25. No 1. P. 1–9.

- Gerrits A.R., Inglis E.C., Dragovic B. et al.* Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet // *Nat. Geosci.* 2019. V. 12. P. 1029–1033.
<https://doi.org/10.1038/s41561-019-0471-y>
- Iacono-Marziano G., Le Vaillant M., Godel B.M. et al.* The critical role of magma degassing in sulphide melt mobility and metal enrichment // *Nature Communications*. 2022. V. 13. P. 2359.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-30107-y>
- Jayasuriya K.D., O'Neill H.St.C., Berry A.J., Campbell S.J.* A messbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1597–1609.
- Jugo P.J., Wilke M., Botcharnikov R.E.* Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 5926–5938.
- Kamenetsky V.S., Zelenski M., Gurenko A. et al.* Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt // *Chemical Geol.* 2017. V. 471. P. 92–110.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.019>
- Kiryukhin A., Chernykh E., Polyakov A., Solomatin A.* Magma fracking beneath active volcanoes based on seismic data and hydrothermal activity observations // *Geosci.* 2020. V. 10. No 2. P. 52.
<https://doi.org/10.3390/geosciences10020052>
- Koulakov I., Gordeev E.I., Dobretsov N.L. et al.* Rapid changes in magma storage beneath the Klyuchevskoy group of volcanoes inferred from time-dependent seismic tomography // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2013. V. 263. P. 75–91.
- Kutyrev A., Zelenski M., Nekrylov N. et al.* Noble metals in arc basaltic magmas worldwide: A case study of modern and pre-historic lavas of the Tolbachik Volcano, Kamchatka // *Front. Earth Sci.* 2021. V. 9. 791465.
<https://doi.org/10.3389/feart.2021.791465>
- Masotta M., Keppler H.* Anhydrite solubility in differentiated arc magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 158. P. 79–102.
- Metrich N., Clocchiatti R.* Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. Iss. 21. P. 4151–4160.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00229-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00229-3)
- Mironov N.L., Portnyagin M.V.* Coupling of redox conditions of mantle melting and copper and sulfur contents in primary magmas of the Tolbachinsky Dol (Kamchatka) and Juan de Fuca Ridge (Pacific Ocean) // *Petrology*. 2018. V. 26. No 2. P. 145–160.
- Moussallam Y., Edmonds M., Scaillet B. et al.* The impact of degassing on the oxidation state of basaltic magmas: A case study of Kilauea volcano // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 450. P. 317–325.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.031>
- Nash W.M., Smythe D.J., Wood B.J.* Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. V. 507.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.12.006>
- Phillips G.N., Powell R.* Formation of gold deposits: A metamorphic devolatilization model // *J. Metamorph. Geol.* 2010. V. 28. No 6.
<https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00887.x>
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y.* Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 76. P. 165–218.
- Ponomareva V., Melekestsev I., Braitseva O. et al.* Late pleistocene-holocene volcanism on the Kamchatka Peninsula, Northwest Pacific Region // *Geophysical Monograph Series*. 2007. V. 172. P. 165–198.
<https://doi.org/10.1029/172GM15>
- Prokofiev V.Y., Banks D.A., Lobanov K.V. et al.* Exceptional concentrations of gold nanoparticles in 1.7 Ga fluid inclusions from the Kola Superdeep Borehole, Northwest Russia // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 1108.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-58020-8>
- Pu X., Lange R.A., Moore G.M.* Evidence of degassing-induced oxidation of relatively oxidized K-rich magmas caused by degassing of dissolved SO_4^{2-} (S^{6+}) component in the melt to SO_2 (S^{4+}) in the gas phase // *Amer. Geophys. Union, Fall Meet.* 2016. Abstract V31C-3109.
- Putirka K.* Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // Eds. K. Putirka, F. Tepley. *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes*. *Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Amer.* 2008. V. 69. P. 61–120.
- Righter K., Campbell A.J., Humayun M., Hervig R.L.* Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. Iss. 4. P. 867–880.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.005>
- Ruefer A.C., Befus K.S., Thompson J.O., Andrews B.J.* Implications of multiple disequilibrium textures in quartz-hosted embayments // *Front. Earth Sci.* 2021. V. 9. 742895.
<https://doi.org/10.3389/feart.2021.742895>
- Shan J., Ye C., Chen S. et al.* Short-range ordered iridium single atoms integrated into cobalt oxide spinel structure for highly efficient electrocatalytic water oxidation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2021. V. 143. No 13. P. 5201–5211.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c01525>
- Shi P., Saxena S.K.* Thermodynamic modeling of the C-H-O-S fluid system // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. No 9–10. P. 1038–1049.

- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y.* Low crustal fluid reservoirs in ultramafic cumulates of Kamchatka // *Petrology*. 2023. V. 31. P. 705–717. <https://doi.org/10.1134/S0869591123060036>
- Simakin A., Salova T., Devyatova V., Zelensky M.* Reduced carbonic fluid and possible nature of high-K magmas of Tolbachik // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2015. V. 307. P. 210–221.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Isaenko S.I.* Dry CO₂-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // *Geofluids*. 2016. V. 16. P. 1043–1057.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I. et al.* Gold solubility in reduced carbon-bearing // *Fluid Geochem. Int.* 2019. V. 57. No 4. P. 400–406.
- Simakin A., Salova T., Borisova A.Y. et al.* Experimental study of Pt solubility in the CO-CO₂ fluid at low *f*O₂ and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions // *Minerals*. 2021a. V. 11. No 2. <https://doi.org/10.3390/min11020225>
- Simakin A.G., Salova T.P., Shaposhnikova O.Y. et al.* Experimental study of interaction of carbonic fluid with cumulus minerals of ultrabasic intrusions at 950°C and 200 MPa // *Petrology*. 2021b. V. 29. P. 371–385. <https://doi.org/10.1134/S0869591121040068>
- Simakin A.G., Devyatova V.N., Shiryayev A.A.* Theoretical and experimental modeling of local scale CO₂ flushing of hydrous rhyolitic magma // *Russian J. Earth Sci.* 2023. V. 23. ES6007, EDN: CTVIQU, <https://doi.org/10.2205/2023es000871>
- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Yu., Isaenko S.I. et al.* Raman spectroscopic data of the quenching phases of a Pt solution in a low water reduced carbonic fluid at *P* = 200 MPa and *T* = 950–1000°C // *Petrology*. 2024a. V. 32. No 5. P. 688–699.
- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y., Devyatova V.N. et al.* Estimation of chlorine fugacity in low-H₂O fluid of the C-O-(H)-NaCl system in the cumulus of ultramafic-mafic intrusions // *Dokl. Earth Sci.* 2024b. V. 515. P. 423–429. <https://doi.org/10.1134/S1028334X23603292>
- Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M. et al.* The solubility of gold and palladium in magmatic brines: Implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022a. V. 316. P. 230–252. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.010>
- Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M., Tsay A.* The solubility of platinum in magmatic brines: Insights into the mobility of PGE in ore-forming environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022b. V. 316. P. 253–272. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.014>
- White S.M., Crisp J.A., Spera F.J.* Long-term volumetric eruption rates and magma budgets // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2006. V. 7. Q03010. <https://doi.org/10.1029/2005GC001002>
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A. et al.* Platinum-group elements and gold in sulfide melts from modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka) // *Lithos*. 2017. V. 290–291. P. 172–188.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A. et al.* Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts // *Chemical Geol.* 2018. V. 478. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.013>
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Nekrylov N., Kontonikas-Charos A.* High sulfur in primitive arc magmas, its origin and implications // *Minerals*. 2021. V. 12. No 1. P. 37. <https://doi.org/10.3390/min12010037>
- Zhong S.-S., Zhao Y.-Y.S., Lin H. et al.* High-temperature oxidation of magnesium- and iron-rich olivine under a CO₂ atmosphere: Implications for Venus // *Remote Sens.* 2023. V. 15. 1959. <https://doi.org/10.3390/rs15081959>

On the Connection between Sulfide Inclusions in Olivine from Tolbachik Volcano and Fluids from Mafic Cumulates beneath the Klyuchevskoy Group Volcanoes

A. G. Simakin

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district, Russia

The high activity of the Klyuchevskaya group of volcanoes in the Holocene suggests the accumulation of large volumes of solidified magmas with a low melt content (cumulates) and ultramafic-mafic intrusions in the earth's crust beneath it. In combination with the high fluid flux characteristic of the zone of rapid subduction of an ancient oceanic plate, this creates conditions for the formation of a fluid-magmatic ore-forming system. Sulfide inclusions in olivine, found in the eruption products of the Tolbachik volcano, may provide information about the composition of the fluid of such ore-forming systems. The interaction of a low-water reduced fluid with an oxidized (NNO+1.3) basaltic melt with a dissolved sulfur content of 2000–3000 ppm was theoretically modeled. It is shown that at a local fluid content of about 1–2 wt.%, sulfur in the melt is reduced and a sulfide melt is formed. The reduction of sulfur in the melt can also be caused by the dissolution of SO₂, which is the main form of sulfur in the fluid with oxygen fugacity fO_2 NNO+1.5. The reducing effect is explained by the higher degree of oxidation of sulfate sulfur in the melt (S⁶⁺) than the degree of oxidation of SO₂ sulfur in the fluid (S⁴⁺). According to the modeling results, sulfide melt appears when 2000–3000 ppm sulfur is dissolved in the melt in the form of SO₂. When interacting with a barren fluid with a low content of precious metals (PM), droplets of sulfides with a low PM content are formed, corresponding to the background composition of the magma. According to experimental data, in the reduced low-water fluid, the solubility of Pt and Pd in the form of carbonyls is high with low solubility of Au, whereas at high oxygen fugacity (NNO+1÷1.5) the solubility of gold is very high. When magma interacts with ore-forming fluids containing the first tens of ppm of precious metals, a sulfide melt is formed, enriched in Au (oxidized fluid) or Pt (reduced fluid). The liquidus temperature of olivine increases due to local dehydration of the magmatic melt when interacting with a low-water fluid (or oxidized brine), which leads to rapid growth of olivine at high undercooling. The localization of phase transitions at the boundary of fluid bubbles facilitates the capture of sulfide droplets by growing olivine crystals. The rare occurrence of sulfide droplet inclusions in olivine from Tolbachik volcano may be due to rapid dissipation of magma-fluid interaction effects at low average content of injected fluid, resulting in the sulfide phase dissolving in the magma.

Keywords: sulfur, fluid, magma, cumulate, PGE, Au, Tolbachik volcano