Никелевая минерализация ультраосновных ксенолитов вулкана Шивелуч, Камчатка

Зеленский М.Е.¹, Каменецкий В.С.¹, Корнеева А.А.¹, Чайка И.Ф.¹, Некрылов Н.А.¹, Новикова А.С.

¹ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, volcangas@gmail.com ² Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, nekrilov.n@gmail.com

Аннотация: Никель присутствует в надсубдукционной мантии в разнообразных формах. Основным минералом – контейнером Ni служит высокомагнезиальный (Mg# 89–92) оливин дунитов, содержащий 0.375 ± 0.024 вес. % NiO. Никель присутствует в качестве малого элемента также в оливине гарцбургитов (Mg# 90–94, 0.375 ± 0.024 вес. % NiO) и в хромистой шпинели (до 0.55 вес. % NiO). Собственные фазы Ni включают высоко-Ni оливин (от 5 до 36 вес. % NiO), аваруит Ni_{2.5}Fe, металлический никель, и Fe-Ni сульфиды от MSS (monosulfide solid solution, моносульфидный твердый раствор) до пентландита (Ni,Fe)₈S₉ и миллерита NiS. Сульфиды могут составлять до 1 вес. % породы, всегда ассоциированы с вторичным ортопироксеном в метасоматизированных гарцбургитах и очень часто – с ангидритом (CaSO₄). Такие скопления сульфидов могут возникать при метасоматическом замещении оливина ортопироксеном под влиянием субдукционных флюидов или слэб-расплавов, богатых SiO₂ и содержащих серу в значительных количествах. Скопления Ni-сульфидов в метасоматизированной мантии могут служить промежуточным контейнером одновременно для никеля и для серы и при последующем частичном плавлении мантии давать расплавы, содержащие серу на уровне сульфидного насыщения и одновременно обогащенные никелем.

Ключевые слова: мантия, никель, ксенолиты, метасоматоз, субдукция, сульфиды.

Nickel in ultramafic xenoliths from Shiveluch volcano, Kamchatka

Zelenski M.E.^(D)₁, Kamenetsky V.S.^(D)₁, Korneeva A.A.^(D)₁, Chayka I.F.^(D)₁, Nekrylov N.A.^(D)₂, Novikova A.S.

¹ Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, volcangas@gmail.com ² Fersman Mineralogical Museum, Moscow, nekrilov.n@gmail.com

Abstract. Nickel is present in the suprasubduction mantle in various forms. High-magnesian olivine from dunite (Mg # 89–92, 0.375 ± 0.024 wt. % NiO) is a main nickel Ni container. Nickel is also present as a minor element in olivine from harzburgite (Mg# 90–94, 0.375 ± 0.024 wt. % NiO) and in chromium spinel (up to 0.55 wt. % NiO). Ni-phases include high-Ni olivine (5 to 36 wt. % NiO), awaruite Ni_{2.5}Fe, native Ni, and Fe-Ni sulfides ranging from MSS (monosulfide solid solution) to pentlandite (Ni,Fe)₈S₉ and millerite NiS. Sulfides can make up to 1 wt. % of the bulk rock and are always associated with secondary orthopyroxene and anhydrite (CaSO₄) in metasomatized harzburgites. Sulfide accumulations could be formed during the metasomatic replacement of olivine by orthopyroxene under the influence of subduction-related melts or fluids enriched in SiO₂ and containing significant amounts of sulfur. Such accumulations of Ni-rich sulfides in the metasomatized mantle can serve as an intermediate container for both nickel and sulfur, thus providing melts containing sulfur at the level of sulfide saturation and simultaneously enriched in Ni during the subsequent partial melting of the mantle.

Keywords: mantle, nickel, xenoliths, metasomatism, subduction, sulfides.

Введение

Никельявляется восьмым пораспространенности элементом в деплетированной верхней мантии (Depleted MORB Mantle, Workman and Hart, 2005) и важным компонентом оливина (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ – одного из основных минералов, слагающих мантийные породы. Среднее содержание NiO в мантийном оливине составляет около 0.4 вес. % (например, Sato 1977; Ishimaru and Arai, 2008). При частичном плавлении мантийного перидотита никель как элемент, высокосовместимый с оливином, сохраняется в тугоплавком дунитовом остатке илишь в малой степени переходит в расплав. Однако, согла сногипотезе А.В. Соболева, при взаимодействии пород мантийного клина и богатого кремнеземом расплава может

происходить формирование пироксенитов из перидотитов при реакции последних с расплавом (Sobolev et al., 2007). Поскольку оливин в таких пироксенитах отсутствует, при частичном плавлении этих пород никель обогащает расплав, образуя высоко-никелевые магмы. При последующей фракционной кристаллизации таких, так называемых гибридных магм, магм оливин, первым кристаллизующийся из расплава, обогащается никелем. Высоко-никелевые мантийные магмы могут также служить в дальнейшем источником никеля для магматических сульфидных месторождений (напр., Naldrett, 2013) и для богатых никелем зональных мафит-ультрамафитовых комплексов, дающих начало никеленосным корам выветривания (например, Elias, 2002).

К сожалению, гипотеза Соболева ничего не говорит о том, в каком виде никель из перидотита переходит в пироксениты. Непосредственное изучение пород метасоматизированной надсубдукционной мантии, представленной ксенолитами в зоне островодужного вулканизма, может дать ответ на этот вопрос. Сравнительный анализ концентраций и форм выделения никеля вдеплетированных дунитах и метасоматизированных гарцбургитах и ортопироксенитах из ксенолитов вулкана Шивелуч (Камчатка) показал, что никель способен извлекаться из оливина и накапливаться в пироксенитах в виде собственных фаз, включая Fe-Ni сульфиды. В исследованных мантийных породах Ni представлен и другими формами (самородный Ni, аваруит, высоко-Ni оливин), однако перечисленные минеральные формы редки и могут представлять интерес лишь в связи с оценкой условий мантийного метасоматоза. Работа основана на материалах, полученных авторами в ходе полевых работ на вулкане Шивелуч в 2021–2022 гг., и лабораторных исследованиях.

Геологический контекст, район работ и методы исследования

Вулкан Шивелуч представляет собой крупный андезитовый вулкан, расположенный в Центральной Камчатке, в зоне Центрально-Камчатской Депрессии. Это самый северный действующий вулкан Камчатки. Вулкан находится в состоянии перманентной эффузивноэксплозивной активности, с небольшими периодами покоя, после катастрофического извержения в ноябре 1964 г. (Гирина и др., 2011). Высокую активность вулкана объясняют апвеллингом астеносферного материала в зоне тройного сочленения тектонических плит, возможным влиянием субдукции подводных Императорских гор (Koulakov, 2020) и значительным объемом флюидов, отделяющихся от холодной и сильно измененной тихоокеанской литосферной плиты (слэба), погружающейся под мантийный клин со скоростью 9 см/год (Dorendorf et al., 2000). Высокая интенсивность отделения флюидов от слэба вызывает интенсивный метасоматоз вышележащего мантийного клина (Dorendorf et al., 2000).

Образцы мантийных ксенолитов, в различной степени метасоматизированных, были отобраны в ходе полевых работ 2021–2022 гг. у подножия вулкана Шивелуч на пирокластических потоках 2005 и 2010 гг. и отложениях обломочной лавины 1964 г. (рис. 1 А, Б). Отложения пирокластических потоков и обломочной лавины представляют собой рыхлый несортированный материал, от тонкой пыли до крупных валунов (рис. 1 Б). В таких валунах присутствуют ксенолиты ультраосновного состава, предположительно мантийного происхождения (рис. 1 В, Г).

В лаборатории ксенолиты исследовались комплектом современных методов. Под оптическим микроскопом были просмотрены прозрачно-полированные шлифы в проходящем и отраженном свете (Nikon Eclipce LV 100, ИЭМ РАН, Черноголовка). Эти же шлифы и полированные пластинки изучались под электронным микроскопом с локальным микроанализом (Vega Tescan II, ИЭМ РАН, Черноголовка). Высокоточный анализ состава оливина, в том числе содержание малых элементов Ni, Ca и Mn, был проведен с помощью электронного микрозонда (МГУ им. М.В. Ломоносова), работающего при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 300 нА. Основными эталонными материалами были оливин Caн-Kapлос (SCOL) для Si, Fe и Mg, Cr_2O_3 для Cr, NiO для Ni, Al_2O_3 для Al, MnTiO₃ для Mn и Ti и CaSiO₃ для Ca. Анализирующими кристаллами были LiF для Cr Ka, Ni Ka и Mn Ka, TAP для Al Ka и PETH для Ti Ka и Ca Ka. Si, Mg и Fe измеряли с помощью EDS. Качество анализов контролировали с помощью стандарта MongOl (Batanova et al., 2019). Концентрации главных породообразующих элементов определяли методом XRF (ГИН РАН, Москва, ИГЕМ PAH,



Рис. 1. Район полевых работ и ксенолиты in situ. А, Спутниковый снимок вулкана Шивелуч. Пирокластические потоки разных лет и обломочная лавина 1964 г. обозначены цифрами. Б, Общий вид пирокластического потока 2005 г., видны крупные валуны андезитового состава. В и Γ , ксенолиты гарцбургитов в андезитовых валунах. Fig. 1. The area of field work and xenoliths in situ. A, Satellite image of Shiveluch volcano. Pyroclastic flows of different years and the debris avalanche of 1964 are indicated by numbers. B, General view of the 2005 pyroclastic flow, large boulders of andesitic composition are scattered. C and D, harzburgite xenoliths in andesitic boulders.

Москва). Концентрации микроэлементов в этих же образцах измеряли методом ICP-MS (ГИН РАН, Москва, Sudbury, Ontario, Canada). Концентрации металлов платиновой группы в некоторых образцах были определены методом концентрирования с NiS и последующим финишным анализом ICP-MS (Sudbury, Ontario, Canada).

Краткое описание ксенолитов

Ксенолиты перидотитов встречаются в виде включений размером до 10–15 см в поперечнике в андезитовых валунах пирокластических потоков 2005, 2010 гг. и обломочной лавины катастрофического извержения 1964 г. (рис. 1 В, Г). Образцы представляют собой плотные породы серого или серо-зеленого цвета. На границе андезита и ультраосновной породы, как правило, присутствует темная оторочка из амфибола и флогопита. Ультраосновные ксенолиты составляют не более нескольких % от всех ксенолитов, обнаруженных нами на пирокластических потоках. Основная масса ксенолитов представлена породами корового происхождения (амфиболиты, габбро), что соответствует оценке В.А. Колоскова (Колосков, Хотин, 1978).

По составу ксенолиты, обнаруженный в зоне пирокластических потоков 2005 и 2010 гг., варьируют от дунитов до гарцбургитов. Лерцолиты и пироксениты встречаются редко. Дуниты слабо серпентинизированы, имеют гранобластовую структуру и сложены в основном оливином с магнезиальностью Mg# 89–94 (> 95 %), хромистой шпинелью Cr# 50–81 (2–3 %) и редкими кристаллами орто- и клинопироксена. Гарцбургиты представляют собой продукты замещения

оливина ортопироксеном, причем соотношения минералов варьируют в широких пределах (5–90 % ортопироксена). Ортопироксен встречается в разнообразных формах: прожилки в плотном оливине, тонкозернистые агрегаты, волокнистые агрегаты, радиально-лучистые агрегаты и изредка агрегаты изометричных кристаллы до 2–3 мм. И в оливине, и в ортопироксене в значительном количестве присутствуют флюидные включения и интерстициальные, реже расплавные включения кислого стекла (65–80 вес. % SiO₂). Также в гарцбургитах в заметном количестве (5–10 %) могут присутствовать амфибол и флогопит. Количество хромистой шпинели не превышает 2–3 %. Минеральный состав и облик исследованных в данной работе образцов в основных чертах аналогичен ранее описанным дунитам и гарцбургитам вулкана Шивелуч (Bryant et al., 2007).

Мантия ли это?

Лишь около 10 % всех ксенолитов вулкана Шивелуч представлены дунитами, перидотитами и пироксенитами. Остальные ксенолиты это, скорее всего породы корового происхождения, судя по их составам и структурам (амфиболиты, габбро). Мантийное происхождение ультраосновных пород подтверждается оливин-кальциевым геобарометром (Köhler and Brey, 1990). Глубина уравновешивания для ультраосновных ксенолитов Шивелуча составляет приблизительно 35–70 км (1–2.2 ГПа., Bryant et al., 2007). Это ниже локальной границы Мохо (~ 35 км, например, Бабошина и др., 1984).

Другим независимым методом подтверждения мантийного происхождения исследуемых пород являются спектры металлов платиновой группы (МПГЕ). Известно, что при частичном плавлении мантии происходит дифференциация платиноидов (например, Pagé et al., 2012). Осмий, Ir и Ru ведут себя при частичном плавлении мантийных пород и фракционной кристаллизации расплава как совместимые элементы, тогда как Pt, Pd and Rh в этих условиях являются несовместимыми и переходят в расплав. Действительно, спектры МПГЕ для исследуемых ксенолитов и для вмещающих пород, а также для коровых кумулятов резко различны (рис. 2). На рисунке видно, что дунит несколько деплетирован по отношению к примитивной мантии. Спектры для гарцбургитов имеют более сложный характер, но также тяготеют к горизонтальной линии (т. е., фракционирование несущественно). Спектр лерцолита с вулкана Чиринкотан, показанный для сравнения, отражает практически полное отсутствие дифференциации МПГЕ. Напротив, для вулканических пород и в особенности для у/о кумулятов заметно обеднение Ir и Ru и относительное обогащение по Pt и Pd.



Рис. 2. Спектры МПГЕ для ультраосновных ксенолитов, вмещающих пород и кумулятов, нормализованные к примитивной мантии (РМ). А, Спектры МПГЕ для ксенолитов вулкана Шивелуч и недифференцированный спектр для лерцолита вулкана Чиринкотан (Курильские о-ва), для сравнения. Б, Спектры МПГЕ для пород (базальты и андезиты вулкана Шивелуч) и коровых кумулятов (вулканы Заречный и Толбачик). Металлы расположены в порядке убывания температуры плавления, данные для Os отсутствуют.

Fig. 2. PGE (platinum-group elements) spectra in ultramafic xenoliths, host rocks, and cumulates normalized to the primitive mantle (PM). A, PGE spectra for xenoliths of the Shiveluch volcano and an undifferentiated spectrum for lherzolite from Chirinkotan volcano (Kuril Islands), for comparison. B, PGE spectra for rocks (basalt and andesite of Shiveluch volcano) and crustal cumulates (Zarechny and Tolbachik volcanoes). The metals are arranged in descending order of melting temperature; data for Os are not available.

Формы существования Ni в ультраосновных ксенолитах вулкана Шивелуч

Никель в исследованных ксенолитах присутствует в виде малого элемента в породообразующих минералах (оливин, хромистая шпинель) и образует самостоятельные фазы: аваруит, самородный никель и Fe-Ni сульфиды. Краткая информация по никелю в минералах ксенолитов суммирована в таблице 1.

Таблица 1. Формы существования никеля в ультраосновных ксенолитах вулкана Шивелуч, Камчатка Table 1. Nickel in ultramafic xenoliths from Shiveluch volcano, Kamchatka

Фаза, содержащая Ni	Ni, NiO или NiS, вес. %	Распространенность	Парагенезис
Оливин (дунит)	0.39 % NiO	Главный минерал породы	Оливин, шпинель, серпентин
Оливин (гарцбургит)	0.05–0.25 % NiO	То же	Оливин, пироксены, шпинель, амфибол
Высоко-Ni оливин 1	1.0–5.0 % NiO	Редкие находки	В ассоциации с сульфидами никеля
Высоко-Ni оливин 2	32–36 вес. % NiO	Единичные зерна до 10мкм	То же
Хромистая шпинель	До 0.55 % NiO	2-3 % в дунитах	Оливин
Аваруит	Ni _{2.5} Fe	Редкие зерна, размер ~ 10 мкм	В ассоциации с серпентином и MSS (Fe,Ni)S
Самородный никель	96–98% Ni	Единичные зерна размером ~ от 10 до 150 мкм	Оливин, пироксены, стекло
Сульфиды	От 15 до 100% NiS; в среднем. 30–40% NiS	До 30% от всех ксенолитов содержат сульфиды	В ассоциации с ортопироксеном

Элемент – примесь в оливине

В дунитах Ni представлен в виде элемента – примеси в оливине со средней концентрацией 0.375 ± 0.024 вес. % NiO (рис. 3). Это значение близко к среднему содержанию никеля в мантийном оливине (0.4 вес. % NiO, Sato 1977; Ishimaru and Arai, 2008). Концентрация Ni в оливине из гарцбургитов в среднем в 2.5 раз меньше, чем в дунитах, при существенно больших вариациях: 0.145 ± 0.064 вес. % NiO (рис. 3). В оливине из гарцбургитов также систематически ниже концентрации Ca, что может быть вызвано перекристаллизацией оливина с одновременным формированием CaSO₄ в ходе метасоматических процессов. Поскольку оливин в исследованных породах преобладает (рис. 4 A), нет сомнения в том, что именно оливин является основным контейнером для никеля в дунитах и перидотитах мантийного клина под вулканом Шивелуч.



Рис. 3. Вариационная диаграмм NiO – CaO для оливина из дунитов и гарцбургитов, ультраосновные ксенолиты вулкана Шивелуч.

Fig. 3. NiO – CaO variation diagram for olivine from dunites and harzburgites, ultramafic xenoliths of Shiveluch volcano.



Рис. 4. Формы нахождения Ni в ультраосновных ксенолитах вулкана Шивелуч: A – главные породообразующие минералы дунитов – оливин (ol) и хромистая шпинель (sp), содержащие Ni в качестве примеси; Б – высоконикелевые оливин-1 и оливин-2 (табл. 1) в ассоциации с миллеритом (NiS) и ортопироксеном (opx); В – выделения аваруита (aw) в дуните, по железо-никелевому сульфиду (MSS), в присутствии серпентина (serp); Г – зерно самородного Ni в метасоматизированном лерцолите, на контакте клинопироксена (cpx) и неидентифицированного Ni-силиката.

Fig. 4. Forms of occurrence of Ni in ultrabasic xenoliths of the Shiveluch volcano:

A – the main rock-forming minerals of dunites are olivine (ol) and chromium spinel (sp), containing Ni as an impurity; B – high-nickel olivine-1 and olivine-2 (Tabl. 1) in association with millerite (NiS) and orthopyroxene (opx); B – isolation of avaruite (aw) in dunite, after iron-nickel sulfide (MSS), in the presence of serpentine (serp); Γ – grain of native Ni in metasomatized lherzolite, at the contact of clinopyroxene (cpx) and unidentified Ni-silicate.

Хромистая шпинель

Другим минералом, в котором Ni присутствует в заметном количество, является хромистая шпинель (рис. 4 A). Измеренные концентрации NiO в некоторых кристаллах шпинели достигают 0.55 вес. % NiO, но чаще весьма низки и не превышают предела обнаружения (~ 0.1 вес. % для EDS-анализа). Какой-либо закономерности в распределении Ni в хромистой шпинели из ультраосновных ксенолитов вулкана Шивелуч пока обнаружить не удалось. Также, при содержании шпинели в породе 2–3 % очевидно, что никель в шпинели не играет значительной роли в общем балансе.

Высоко-никелевый оливин

Высоко-никелевые оливины с содержанием NiO 1–5 вес. % изредка встречаются в мантийных ксенолитах. Например, Ishimaru and Arai (2008) описали данный феномен для вулкана Авача на Камчатке. Повышенные концентрации Ni в оливине могут образовываться несколькими путями. Известна реакция обогащения оливина никелем в ходе частичного метасоматического замещения оливина на ортопироксен при реакции с SiO₂ содержащим флюидом: $2(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + SiO_2 = 2(Mg,Fe)SiO_3 + Ni_2SiO_4;$ выделяющийся силикат никеля обогащает оливин.

Высоко-никелевые оливины могут образовываться также как результат пере-распределения Ni между оливином и сульфидом, и в особенности при разложении последнего (Ishimaru and Arai, 2008). С учетом того факта, что высоко-никелевые оливины в ксенолитах вулкана Шивелуч ассоциированы и с ортопироксеном, и с сульфидом никеля NiS (рис. 4 Б), оба механизма обогащения оливина никелем представляются возможными.

Ксенолит, фрагмент которого изображен на рис. 4 Б, содержит еще одну высоко-никелевую фазу. Это минерал из группы оливина, но с содержанием NiO до 36 вес. %, т.е. с почти равными мольными долями NiO и MgO. Данная фаза образует выделения размером не более 5–10 мкм и сосуществует с высоко-Ni оливином с содержанием NiO 5 %, но при этом имеет резко отличный состав, образует резкую границу с оливином – 5 % NiO и выглядит контрастной на изображении в обратно-рассеянных электронах. Генезис данного минерала неясен, встречаемость ограничена единичными зернами.

Аваруит

Аваруит Ni_{2.5}Fe в сочетании с высоко-Ni моносульфидным твердым раствором (~15 вес. % NiS) отмечен только в одном ксенолите слабо серпентинизированного дунита. Одиночные агрегаты или кристаллы аваруита встречаются редко, имеют размеры до 10 мкм, всегда контактируют с MSS и с тонкими прожилками серпентина (рис. 4 В). Аваруит является обычным минералом серпентинизированных дунитов. Генезис аваруита связывают с потоком водорода, возникающего при серпентинизации оливина и восстановительными условиями при fO_2 на уровне минерального буфера WM (например, Базылев, 2000).

Самородный никель

Самородный (металлический) никель был зафиксирован в нескольких образцах с вулкана Шивелуч. Металлический Ni образует компактные выделения с размерами, как правило, не превышающими несколько мкм, но изредка достигающими 80–100 мкм (рис. 4 Г). Минерал ассоциирует с клинопироксеном, хромистой шпинелью, оливином, кислым стеклом и изредка с Ni-содержащими силикатами, отличными от оливина (рис. 4 Г). В составе металлического Ni из наших образцов обычно присутствует железо (1.5–2.5 вес. %) и иногда цинк (около 2 все. %). Появление металлического Ni в породах литосферной мантии (например, в ксенолитах из района Кимберли, Южная Африка), связывают с метасоматическими процессами, вызванными взаимодействием пород, содержащих сульфиды Ni, с восстановительными С-О-Н флюидами (например, Giuliani et al., 2013). Включения металлического Ni в надсубдукционной мантии, по нашим сведениям, ранее описаны не были. Однако механизм их образования, скорее всего, также может быть связан с присутствием восстановительных С-О-Н флюидов. В пользу этого предположения свидетельствуют открытые поры в ксенолитах, появление которые может быть связан с присутствием высокоплотного флюида и с которыми неизменно ассоциируют зерна металлического Ni (рис. 4 Г).

Сульфиды

Сульфиды в количестве до 1 % присутствуют в ультраосновных ксенолитах вулкана Шивелуч. Как правило, сульфиды в дунитах содержат 5–10 вес. % NiS и представлены MSS (так называемый моносульфидный твердый раствор, фактически – высоко-никелевый пирротин), в то время как сульфиды в гарцбургитах могут содержать 25–50 вес. % NiS, т.е. это пентландит (рис. 6). Более 72 % сульфидов не содержит меди, но часть сульфидных глобул имеет медно-никелевый или медный состав. На треугольной диаграмме FeS-NiS-CuS видны области халькопирита и борнита, а также тренд, образованный двухфазными включениями MSS + халькопирит, и область ковеллина (CuS). Сульфиды в гарцбургитах почти всегда ассоциированы с вторичным ортопироксеном и часто – с ангидритом (рис. 5). По морфологии сульфиды представлены как округлыми глобулами, так и интерстициальными выделениями.

Согласно нашей гипотезе, такие скопления сульфидов могут возникать при метасоматическом замещении оливина ортопироксеном под влиянием субдукционных флюидов или слэб-расплавов,



Рис. 5. Fe-Ni сульфиды в гарцбургитовых ксенолитах вулкана Шивелуч. А, интерстициальные формы выделения MSS, богатого Ni (40–45 вес. % NiS) в ассоциации с ортопироксеном. Б, сульфидные глобулы в ассоциации с ортопироксеном и ангидритом.

Fig. 5. Fe-Ni sulfides in harzburgite xenoliths from Shiveluch volcano. A, Interstitial Ni-rich MSS (40–45 wt % NiS) in association with orthopyroxene. B, sulfide globules in association with orthopyroxene and anhydrite.

богатых SiO₂ и содержащих серу в значительных количествах. Метасоматическое преобразование мантийных перидотитов под влиянием кислого субдукционного расплава хорошо известно. Согласно гипотезе А.В. Соболева, в мантии может происходить формирование пироксенитов из перидотитов при реакции последних со слэб-расплавом (Sobolev et al., 2007). Пироксениты не содержат оливин, с которым никель высоко совместим. При частичном плавлении пироксенита никель обогащает расплав, давая начало высоко-никелевым «гибридным» магмам.

Однако гипотеза Соболева ничего не говорит о том, в каком виде никель из перидотита переходит в пироксенит. Наши наблюдения свидетельствуют о том, что никель из оливина при метасоматозе в присутствии серы может образовывать собственную фазу (сульфид) по упрощенной реакции: 2(Mg,Fe,Ni)₂SiO₄ (оливин) + SiO₂ + H₂S (слэб-флюид-расплав) => 3(Mg, Fe)SiO₃ (ортопироксен)



Рис. 6. Составы сульфидов в перидотитовых ксенолитах, вулкан Шивелуч. Fig. 6. Compositions of sulfide globules in peridotite xenoliths, Shiveluch volcano.



Рис. 7. Шлиф гарцбургита в отраженном (А) и проходящем (Б) свете, николи скрещены. Fig. 7. Thin section of harzburgite in reflected (А) and transmitted (B) light, crossed polars.

+ (Fe,Ni)S (MSS, пентландит) + H_2O . Одновременное присутствие сульфидов Fe-Ni и сульфатов (CaSO₄) подтверждает высокую активность серы и дает основания полагать, что присутствующий в окисленном флюиде диоксид серы (SO₂) может диспропорционировать по реакции $4SO_2 + H_2O => 3SO_3 + H_2S$. Образующийся сероводород реагирует с никелем, имеющим высокое сродство к сере. Сера в высшей степени окисления (+6) в присутствии CaO образует устойчивое соединение – сульфат кальция CaSO₄. Процесс сопровождается закономерным понижением концентрации Ca в оливине (рис. 3).

Описанный процесс может быть проиллюстрирован сопоставлением фотографий метасоматизированных перидотитов (гарцбургитов) в отраженном и проходящем свете (рис. 7). Радиально-лучистые и волокнистые агрегаты вторичного ортопироксена (Mg,Fe)SiO₃ замещают относительно крупные кристаллы оливина (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄. С агрегатами ортопироксена пространственно ассоциированы рои сульфидных глобул, имеющим состав (Fe,Ni)S, при содержании NiS 40–45 вес. %.

Сравнение составов исходного дунита и гарцбургита, возникшего как следствие метасоматоза, подтверждает данную гипотезу. Так, типичный дунит Шивелуча (образец 220723-15) содержит 220 ppm S, 2400 ppm Ni и 34 pm Cu. В то же время гарцбургит (образец 550723-5а) значительно обогащен серой (~6500 ppm S) и медью (234 ppm Cu), но обеднен никелем (1200 ppm Ni). Обеднение могло возникнуть как в результате частичного выноса Ni из зоны реакции, так и за счет разбавления (привноса SiO, в породу).

Заключение и выводы

Никель в исследованных ксенолитах надсубдукционной мантии присутствует в разнообразных формах. Породообразующие минералы (оливин, хромистая шпинель) содержат Ni в качестве малого элемента, концентрация Ni в оливине соответствует средне-мантийной. Однако за счет высокой распространенности именно оливин и в меньшей степени шпинель заключают в себе основное количество Ni по массе. Собственные фазы Ni включают высоко-Ni оливин (от 1 до 36 вес. % NiO), аваруит Ni_{2.5}Fe, металлический никель, и Fe-Ni сульфиды от MSS до пентландита (Ni,Fe)₈S₉ и миллерита NiS. Все перечисленные фазы, кроме сульфидов, встречаются редко. Сульфиды Fe-Ni могут составлять до 1 вес. % породы, всегда ассоциированы с вторичным ортопироксеном в мета-соматизированных гарцбургитах и очень часто – с ангидритом. Скопления Ni-сульфидов в мета-соматизированной мантии могут служить промежуточным контейнером одновременно для никеля и для серы и при последующем частичном плавлении мантии давать расплавы, содержащие серу на уровне сульфидного насыщения и одновременно обогащенные никелем.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №21-17-00122.

Литература

- 1. Бабошина, В.А., Терещенко, А.А., Харахинов, В.В. Глубинное строение Охотоморского региона по геофизическим данным. М.: ВНИИ Газпром, 1984. Вып. 3. С. 15–36.
- 2. Базылев Б.А. Развитие аваруитсодержащей минеральной ассоциации в перидотитах из зоны разлома 15°20' (Атлантический океан) как одно из проявлений океанического метаморфизма // Российский журнал наук о Земле. 2000. Т. 2. № 3. С. 279–293. https://doi.org/10.2205/2000ES000045.
- Гирина О.А., Демянчук Ю.В., Маневич А.Г. Активность вулкана Шивелуч по видео и спутниковым да нным // Вулканизм и геодинамика. Материалы V Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии, г. Екатеринбург, 21–25 ноября 2011 г. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. С. 410–413.
- Колосков А.В., Хотин М.Ю. Включения ультраосновного состава в лава современных вулканов Камчатки // Включения в вулканических породах Курило-Камчатской островной дуги. М.: Наука, 1978. С. 36–66.
- Batanova V.G., Thompson J.M., Danyushevsky L.V., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Hauri E., Kimura J.-I., Chang Q., Senda R., Goemann K., Chauvel C., Campillo S., Ionov D.A. and Sobolev A.V. New Olivine Reference Material for In Situ Microanalysis // Geostandards and Geoanalytical Research. 2019. V. 43. P. 453–473. https://doi.org/10.1111/ggr.12266.
- Bryant J.A., Yogodzinski G.M., Churikova T.G. Melt-mantle interactions beneath the Kamchatka arc: Evidence from ultramafic xenoliths from Shiveluch volcano // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2007. V. 8. Q04007. https://doi.org/10.1029/2006GC001443.
- 7. Elias M. Nickel laterite deposits geological overview, resources and exploitation. Centre for Ore Deposit Research. University of Tasmania, Special Publication. 2002. V. 4. P. 205–220.
- Dorendorf F., Wiechert U., Wörner G. Hydrated sub arc mantle: A source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/Russia // Earth and Planetary Science Letters. 2000. V. 175. P. 69–86. https://doi.org/10.1016/ S0012-821X(99)00288-5.
- Giuliani A., Kamenetsky V., Kendrick M., Phillips D., Goemann K. Nickel-rich metasomatism of the lithospheric mantle by pre-kimberlitic alkali-S-Cl-rich C-O-H fluids // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. V. 165. P. 155–171. https://doi.org/10.1007/s00410-012-0801-1.
- Ishimaru S., Arai S. (2008). Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front. Contributions to Mineralogy and Petrology. 2008. V. 156. P. 119–131. https://doi.org/10.1007/s00410-007-0277-6
- Koulakov I., Shapiro N.M., Sens-Schönfelder C., Luehr B.G., Gordeev E.I., Jakovlev A., et al. Mantle and crustal sources of magmatic activity of Klyuchevskoy and surrounding volcanoes in Kamchatka inferred from earthquake tomography // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2020. V. 125. e2020JB020097. https:// doi.org/10.1029/2020JB020097.
- Köhler T., Brey G.P. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications // Geochimica Cosmochimica Acta. 1990. V. 54. P. 2375–2388. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90226-B.
- Naldrett A. J. Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration. Springer Science & Business Media. 2013. 727 p.
- Pagé P., Barnes S.J., Bédard J.H., Zientek M.L. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation // Chemical Geology. 2012. V. 302. P. 3–15. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2011.06.006.
- 15. Sato H. Nickel content of basaltic magmas: identification of primary magmas and a measure of the degree of olivine fractionation // Lithos. 1977. V. 10. P. 113–120. https://doi.org/10.1016/0024-4937(77)90037-8.
- 16. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // Science. 2007. V. 316. P. 412–417. https://www.science. org/doi/10.1126/science.1138113.
- 17. Takahashi E. (1986) Origin of basaltic magmas—implications from peridotite melting experiments and an olivine fractionation model // Bulletin of the volcanological society of Japan. 1986. V. 30. P. 17–40 (in Japanese with English abstract).
- 18. Workman R.K., Hart S.R. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM) // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 231. P. 53–72. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005.