= ГЕОХИМИЯ =

УДК 551.215

## САМОРОДНЫЙ ТЕЛЛУР И НИКЕЛЬ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ ВОЗГОНОВ БОЛЬШОГО ТРЕЩИННОГО ТОЛБАЧИНСКОГО ИЗВЕРЖЕНИЯ (КАМЧАТКА)

## © 2003 г. С. Ф. Главатских, Н. В. Трубкин

Представлено академиком Н.П. Лаверовым 04.10.2002 г.

Поступило 11.10.2002 г.

В последние годы в природе выявлен ряд самородных металлов, среди которых установлены самородные теллур и никель. Кристаллы теллура найдены в гидротермальных месторождениях Болии (Малая Азия), Японии, на Северном Кавказе (Тырныауз) в ассоциации с золотом и серебром, где его извлекают из Си–Рb-пиритовых руд, в которых он находится как в рассеянном состоянии, так и в виде микровкрапленностей собственных минералов [1, 2].

Впервые самородный никель в виде идиоморфных зерен в хизлевудите найден в Новой Каледонии [3]. Позже он выявлен в трещинах измененного граната в алмазоносных породах Средней Азии [4]. Следующая находка никеля обнаружена в кимберлитовых месторождениях Якутии, где его включения зафиксированы в карбонадо [5].

Самородный теллур и никель в продуктах современной вулканической деятельности впервые встречены в фумароле "Трубка", локализованной во Втором конусе Северного прорыва БТТИ (Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг.)). Конус сложен шлаками, средний состав их отвечает магнезиальному типу базальтов с умеренной щелочностью. Фумарола "Трубка" находится на южном склоне конуса и структурно приурочена к месту пересечения кольцевой и радиальной трещин, сопряженных с главным магмоконтролирующим разломом БТТИ и всей региональной зоной шлаковых конусов [6].

Изучение эксгаляционного вещества в разрезе камеры "Трубка" до глубины 3 м показало, что обогащение вулканитов сублиматами происходит неравномерно. Количество кристаллических фаз и их скопление сокращается по мере уменьшения глубины разреза и увеличивается с удалением от контакта с газовым потоком. Воздействие газового флюида на вулканический шлак выразилось в повышенном отношении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO, в том числе и некотором возрастании калия, по сравнению со свежей породой. Это обстоятельство объясняется образованием гематита и сильвина в результате фильтрации газа через вмещающие отложения. На момент отбора образцов (1989 г.) температура газов в фумароле "Трубка" составляла 360°С, в то время как в 1978 г. она превышала 700°С. Распределение температуры в камере неоднородно, но максимальные ее значения фиксируются на пути газовой струи. Сверху фумарола экранирована плоской глыбой монолитного базальта. Округлое отверстие (5 × 6 см) – выход газа – обрамлено корочкой фторидов с налетом гематита и тенорита, а промежутки между ними выполнены сильвинитом. Шлак вблизи фумаролы преобразован во фторидные и фториднокремнистые метасоматиты.

Образцы базальтовых шлаков размером >35 × × 45 см и массой 5–6 кг отобраны в камере "Трубка" в интервале глубин 2-2.5 м. Поры шлака были заполнены рыхлым мелкозернистым материалом, крайне разнообразным по своему минеральному составу. К настоящему времени доказано, что именно с этим дисперсным материалом связан целый комплекс самородных металлов. В их число входят: Fe, Cu, Al, Ŵ, Ti, Cd, Bi, Si, Pb, Zn, Sn, Sb, Au, Ag, а также карбиды (W, Fe, Ti), силициды (Fe, Al), графит. Помимо перечисленного видового состава, присутствуют хлориды (галит, сильвин), сульфиды и оксиды. Этот список различных по составу рудных минералов существенно дополнен сложными природными сплавами и соединениями с переменным содержанием рудных элементов [7].

Извлечение продуктов эксгаляций из базальтовых шлаков осуществлялось в лабораторных условиях. Методика отбора и последующая обработка проб исключает возможность их засорения

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва



Рис. 1. Изображения кристаллов самородного теллура различного строения и их картины дифракции электронов (справа) в просвечивающем электронном микроскопе.

техногенными материалами [8]. Пробы сублиматов разделялись на фракции, из которых под бинокулярной лупой выделялись металлические фазы.

В работе использовались растровый микроскоп JSM-5300, оборудованный спектрометром Link ISIS, и просвечивающий микроскоп JEM-100С, оборудованный рентгеновским спектрометром Kevex-5100. Благодаря применению этих методов были выявлены и достоверно установлены самородные теллур и никель, описанию которых посвящена данная работа.

Самородный теллур обнаружен в составе неэлектромагнитных фракций, где его количество не превышало 0.5% от общей суммы зерен во фракциях. Кристаллы Те обычно имеют призматический облик, размером не более 0.3 мм. Цвет оловянно-белый, блеск металлический. При легком надавливании минерал расщепляется на игловидные индивиды. Кроме того, несколько мельчайших выделений Те найдены в рассеянном виде в порах базальтового шлака на участках, приближенных к пути газовой струи. По данным микрозондового анализа для зерен Те характерна чистота состава, достигающая 100%. В суспензионном препарате под электронным микроскопом обнаружены Те-содержащие частицы, часто призматического облика (рис. 1а), которые формировали точечные монокристальные картины дифракции электронов (рис. 1б), соответствующие тригональной (пр. гр. РЗ21) структуре с параметрами решетки самородного теллура. Другие Те-содержащие кристаллы представляли собой агрегаты микрозерен (рис. 1а'), которые, соответственно, давали кольцевые поликристаллические электронограммы (рис. 1б'). Полученный набор межплоскостных расстояний и изменения интенсивности отражений полностью соответствовали аналогичным значениям кристаллической решетки самородного теллура. На этих картинах дифракции обычно фиксировалось дополнительное внутреннее кольцо слабой интенсивности, соответствующее  $d \sim 6.0$  Å, которое совпадало с величиной отражений – 200 TeO<sub>2</sub>, что указывало на окисление теллура. По данным зондового анали-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 389 № 2 2003



Рис. 2. Изображение кристалла никеля в отраженных электронах растрового микроскопа и его рентгеновский энергодисперсионный спектр.

за в составе таких зерен содержится (здесь и далее – мас. %): Te ~ 98.8, O ~ 1.0.

Очевидно, что эти разные по своему кристаллическому строению выделения самородного теллура отражают и разные условия их образования. Крупные, "идеальные" по структуре монокристаллы теллура должны были формироваться в восстановительной обстановке и равновесных термодинамических условиях. Напротив, поликристаллические частицы образовались, по-видимому, примерно в той же химической обстановке, но при резком снижении температуры, вызвавшей пересыщение (повышение концентрации) газовой смеси и, как следствие, образование мелкокристаллических агрегатов. Последнее, вероятно, имело место в стороне от основной струи газового флюида. С учетом низкой температуры плавления теллура 450°С очевидно, что его формирование происходило именно в порах вмещающего шлака.

В качестве примеси Те входит в состав включений самородного кадмия (0.01–0.04), "законсервированного" в свинцово-висмутовом сплаве, а следы его (0.003–0.04) отмечаются в самородном Fe, Zn, пирите, халькопирите, галените.

Выше по склону от камеры "Трубка" (20–25 м) находятся открытые эксгаляционные камеры, из которых в 1979 г. отбирались возгоны при температуре 800°С. Среди них были установлены новые Те-содержащие минералы – набокоит (11.5 Те) и атласовит (1.3 Те) [9]. Примесь Те (0.1–0.2) обнаружена в англезите, сульфатах цинка и меди.

Самородный никельнайден в составе магнитных фракций. Он обладает серебристо-белым цветом и ярко выраженным металлическим блеском. Размеры зерен никеля колеблются от 1.1 мм до 0.1 мкм и менее. Формы выделений разнообразны, но наиболее характерны пластинчатые индивиды. Частички никеля имеют сплошное строение с большим или меньшим (рис. 2а) количеством пор и каверн. Состав зерна отвечает чистому никелю (в пределах чувствительности спектрометра Link (рис. 2б)). Встречаются выделения никеля листообразной формы, поверхность которых обладает определенной морфологией, являющейся отпечатком материала подложки. Следует отметить, что вдоль излома частицы никеля установлена примесь меди, приуроченная к местам скоплений мелких выделений (мелкие пятна на рис. 2а). Это обстоятельство свидетельствует о том, что эти сферические зоны представляют собой субмикроскопические обособления самородной меди, которые должны были образоваться посредством диффузии растворенных атомов меди в матрице никеля. Поскольку "заметная" диффузия в металлах возможна выше  $872^{\circ}C$  (>0.6 $T_{пл}$ ), частицы никеля должны были формироваться в глубинных зонах, а затем потоком газового флюида выноситься в верхние зоны и осаждаться в шлаке, где никель был обнаружен.

В составе пористых пластинок содержится 99.24% никеля. В выделенных без видимых пор содержание никеля варьирует от ~99.4 до ~100%, в виде примеси часто отмечается медь. Высокая чистота состава частиц никеля, с учетом высокой способности никеля растворять в себе другие металлы, также подтверждает раздельное фракционное отложение металлов в процессе движения газового флюида.

Наряду с описанными формами никеля выявлены его нитевидные индивиды с налетом галогенидов и фрагментами прерывистой тончайшей каймы, состоящей из разобщенных зерен пирита и меди.

Помимо собственных минеральных фаз, никель обнаружен в срастаниях с самородной ме-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 389 № 2 2003

дью. Последняя неравномерно покрыта темным землистым налетом (по-видимому, хлоридом меди). Составы меди в разных точках близки и представлены: Cu 82.19, Ni 5.69, Al 1.46, Fe 1.72, Cl 7.31; примеси Si, S, Ca – на уровне десятых долей процента. Никелевая зона сростка содержит: Ni 99.12 и следы Cu, Al, Si, Cl, S.

Кроме того, в качестве примеси Ni присутствует в цинке (до 2.07%), алюминии (0.11%), крайне незначительно в галените и троилите. В виде налета никель установлен на кристалле корунда, а в форме тончайших нитевидных включений – в силициде алюминия. Он также входит в состав сплавов на основе железа системы Fe–Ni–Cr с устойчивым содержанием Fe (71.55–72.11%), Cr от 17.38 до 20.68 и Ni 7.17–10.11; с примесью Co, Mn, Al.

Результаты изучения самородных Те и Ni в продуктах эксгаляций БТТИ дают дополнительную возможность разграничить условия образования, особенности поведения ряда химических элементов в нуль-валентном состоянии и их парагенезисов, которые опираются на геологические, минералогические наблюдения и высоколокальные методы исследований.

Совместное нахождение Те и Ni в составе газовых возгонов в ассоциации с самородными металлами, карбидами, силицидами, графитом служит убедительным аргументом в пользу миграции и концентрации металлов в особой восстановительной обстановке, возникновение которой возможно при фракционировании эндогенного флюида, отделившегося от базальтового расплава. На начальном этапе формируются установленные нами ранее [10, 11] высокотемпературные фазы Ті, ТіС, WC, Fe<sub>3</sub>C, SiC, затем более низкотемпературные самородные металлы и сплавы и, наконец, галогениды. Налет галогенидов на выделениях самородных металлов и постоянная ассоциация их с углеродом (графитом) отражает насыщенность ими газового флюида.

Факт нахождения изученной нами серии самородных металлов (на примере БТТИ) существенно расширяет современные представления об условиях нахождения и общих закономерностях их распространения в земной коре.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Костов И. Минералогия. М., 1971.
- 2. Бетехтин А.Г. Минералогия. М., 1950.
- Рамдор П. // Геология руд. месторождений. 1967. № 2. С. 32.
- Лампроиты / Под ред. О.А. Богатикова, В.А. Кононовой. М.: Наука, 1991. 301 с.
- 5. Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В. и др. // Геохимия. 1995. № 4. С. 588–591.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 гг. / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
- 7. Главатских С.Ф. // Вулканология и сейсмология. 1995. № 4/5. С. 193–214.
- 8. Главатских С.Ф. // ДАН. 1990. Т. 313. № 2. С. 433– 437.
- 9. Попов В.И., Попова В.А., Рудашевский Н.С. и др. // Зап. ВМО. 1987. В. З. Ч. 116. С. 358–366.
- 10. Главатских С.Ф., Генералов М.Е. // ДАН. 1996. Т. 346. № 6. С. 796–799.
- 11. Главатских С.Ф., Горшков А.И. // ДАН. 1992. Т. 327. № 1. С. 126–130.