

Влияние давления на растворимость серы в водосодержащих силикатных расплавах (экспериментальные данные)

А. В. Костюк, Н. С. Горбачев

Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ) РАН, Черногловка

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

В формировании сульфидоносных магм особая роль принадлежит расслоению (ликвации) железосодержащих силикатных расплавов на несмешивающиеся силикатные и железосульфидные жидкости. Сульфидно-силикатная ликвация наступает при достижении предельной концентрации серы в магмах (в публикациях часто используется термин «растворимость»). Имеющиеся экспериментальные данные уже доказали положительную зависимость концентрации серы в силикатных расплавах от температуры и состава расплава. Однако до сих пор остается открытым вопрос о влиянии давления и летучих (в первую очередь H_2O и CO_2) на растворимость. В работе приводятся результаты экспериментального изучения растворимости серы в сульфидонасыщенных водосодержащих мафических расплавах в системе перидотит – базальт – сульфид – летучий в интервале $T=1200-1400^{\circ}C$, $P=0.1-4.0$ ГПа. Зависимость концентрации серы в силикатном расплаве от давления носит экстремальный характер с максимумом растворимости в области 1.5-2.0 ГПа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: эксперимент; силикатные расплавы; растворимость серы

Ссылка: Костюк А. В., Н. С. Горбачев (2010), Влияние давления на растворимость серы в водосодержащих силикатных расплавах (экспериментальные данные), *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6020, doi:10.2205/2010NZ000038, 2010

Сульфидно-силикатное расслоение (ликвация) силикатных расплавов играет важную роль в процессах магматической дифференциации и формирования сульфидных месторождений цветных и благородных металлов. Расслоение магм на несмешивающиеся жидкости наступает при достижении предельной концентрации серы в магмах (в публикациях часто используется термин «растворимость»). Для выяснения условий сульфидно-силикатной ликвации важно знать концентрацию серы в магмах в условиях сульфидного насыщения при различных физико-химических параметрах.

Анализ содержаний серы в вулканических стеклах, а также в расплавных включениях минералов изверженных пород показал, что максимальное содержание серы (мас.%) в основных породах ($SiO_2 < 52$ мас.%) - 0.25, среднее - 0.102, в средних породах ($SiO_2 = 53-64$ мас.%) - 0.34 и 0.076, в кислых породах ($SiO_2 > 64$ мас.%) - 0.06 и 0.016 соответственно [Наумов, Коваленко, 1997; Коваленко и др., 2000]. Однако этот метод не позволяет получить данные о влиянии физико-химических параметров магматического процесса, прежде всего давления, состава флюида, летучести кислорода и серы на растворимость.

Особая роль в решении этой проблемы принадлежит экспериментальным исследованиям, позволяющим контролировать физико-химические параметры – T , P , fS_2 , fO_2 [Haughton et al., 1974; Buchanan and Nolan, 1979; Danckwert et al., 1979; Buchanan and Nolan, 1983 и др.]. В результате этих работ было предложено несколько механизмов растворимости серы в силикатных расплавах, установлен экстремальный характер зависимости растворимости от fO_2 . Показано, что растворимость серы возрастает с увеличением температуры, fS_2 , основности расплава и содержания в нем FeO . Однако, большей частью экспериментальные данные получены в «сухих», не содержащих H_2O , CO_2 природных или модельных силикатных системах, во многих случаях в недосыщенных в отношении сульфида условиях и при атмосферном давлении. Имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные о влиянии давления на растворимость серы, полученные в «сухих» системах противоречивы [Mysen et al. 1980, Wendlandt, 1982, Mavrogenes et al., 1999]. Между тем летучие, и в первую очередь H_2O и CO_2 , являются важным фактором магмообразования, магматической дифференциации и контрастного жидкостного расслоения мантийных магм. Предварительное изучение влияния

давления и растворенных в магмах H_2O и CO_2 свидетельствуют об их сложном и существенном влиянии на концентрацию серы [Gorbachev, 1990; Горбачев и др., 2005]. Поэтому выяснение физико-химических условий сульфидно-силикатной ликвации на различных уровнях верхней мантии и земной коры – зависимость растворимости серы от P и T , оценка влияния растворенных в магмах летучих путем экспериментального изучения растворимости серы в H_2O и H_2O+CO_2 -содержащих мафических расплавах имеет ключевое значение для выяснение генезиса магматических сульфидных месторождений.

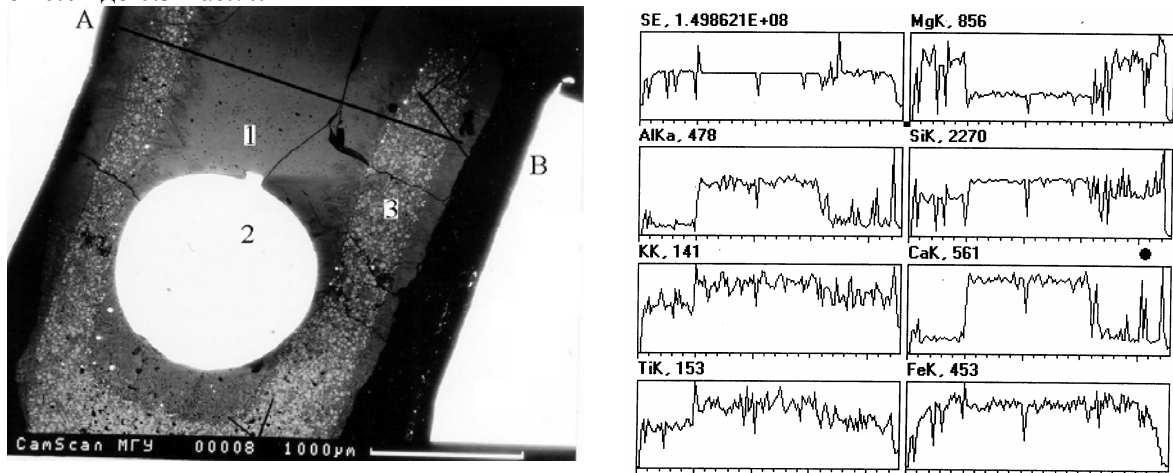
Методика и аналитика. В работе приводятся результаты экспериментального изучения растворимости серы в сульфидонасыщенных водосодержащих мафических расплавах в интервале $T=1200-1400^{\circ}C$, $P=0.1-4.0$ ГПа. Опыты проводили на установке высокого газового давления (УВГД) в интервале $P=0.1-0.8$ ГПа, твердофазовой аппаратуре типа «цилиндр-поршень» (ЦП) в интервале $P=1.0-2.5$ ГПа и на «наковальне с лункой» (НЛ) при P до 4.0 ГПа с использованием многоампульной методики с перидотитовой ампулой. Исследуемый образец состоял из специально приготовленной путем формовки и спекания в инертной атмосфере перидотитовой ампулы. Исходным материалом для перидотитовой ампулы служили шпинелевый или гранатовый перидотит из ксенолитов кимберлитовой трубки Обнаженная (из коллекции Уханова, 1988). Ампула плотно заполнялась тонким порошком исходного образца, состоящего из механической смеси базальтового стекла (толеитовый, оливиновый базальт или андезит) и синтетического сульфида $Fe-Ni-Cu-S$ состава. Снаряженная перидотитовая ампула помещалась в платиновую ампулу, которая герметически заваривалась. Валовое содержание летучих в системе составляло 3-5 вес.%. H_2O флюид задавался водосодержащими стеклами, дистиллированной водой. Источником H_2O+CO_2 флюида служил дигидрат щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Летучесть серы буферировалась $Pt-PtS$ буфером, а кислорода – $Ol-Opx-Pt-PtS$ ассоциацией: $[Fe_2SiO_4]^{Ol} + \frac{1}{2} S_2(g) = [FeSiO_3]^{Opx} + FeS (Ms) + \frac{1}{2} O_2(g)$. Температуру регулировали $Pt30Rh/Pt6Rh$ термопарой с точностью $\pm 5^{\circ}C$, давление калибровалось по кривой равновесия кварц-коэзит с точностью ± 1 кбар [Литвин, 1991]. Длительность экспериментов 12-24 часа. Продукты экспериментов изучались с помощью электронно-зондового микроанализа, включающего получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах, а также рентгеноспектральным локальным микроанализом на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA TS 5130MM (аналитик Некрасов А. Н.).

Результаты эксперимента. H_2O -содержащая система. После опыта сохранялась структура исходного образца, с четкими границами между перидотитовой ампулой и содержащимся в ней стеклом с каплями сульфидов (Рис. 1а). Основная масса сульфидов концентрировалась на дне ампулы в виде крупной (до нескольких сотен мкм) глобулы. Более мелкие сульфидные глобулы встречались в стекле, заполнившим перидотитовую ампулу и в ее стенках. Присутствие в перидотитовой ампуле стекла и сульфидных капель, концентрация сульфидов в придонной части образца указывает на существование в ходе эксперимента силикатного и сульфидного расплавов и гравитационном оседании сульфидов, а присутствие сульфидов внутри перидотитовой ампулы - о высокой миграционной способности сульфидного расплава, проникающего в межзерновые промежутки перидотита. Состав расплавов отвечал оливиновому базальту (12-14 мас.% MgO), и пикритобазальту (22 мас.% MgO), а состав ликвидусной ассоциации - гарцбургиту ($Ol+Opx$). Гомогенный состав стекла (Рис. 1б), а также равновесные величины коэффициента разделения $Kd Fe/Mg$ между оливином и расплавом свидетельствовали о достижении равновесия. Существенное и сложное влияние на растворимость серы оказывает давление. Наблюдался экстремальный характер барической зависимости концентрации серы в водосодержащих сульфидонасыщенных расплавах с пологим максимумом в области 1.5-2.0 ГПа (C_S от 0.96 до 1.01 мас.% соответственно).

В интервале $P=2.0-2.5$ ГПа наблюдалась отрицательная зависимость растворимости от давления. При $T=1350^{\circ}C$ растворимость серы в расплаве оливинового базальта уменьшалась от 1.01 мас.% при $P=2.0$ ГПа до 0.20 мас.% при $P=2.5$ ГПа. При дальнейшем увеличении давления до 4.0 ГПа растворимость серы изменялась незначительно, до 0.1-0.2 мас.%.

КОСТЮК И ГОРБАЧЕВ: ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ

В области низких давлений (от 0.1 до 1.0 ГПа) при $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$ в водосодержащих базальтовых расплавах (8-12 мас.% MgO , 50-56 мас.% SiO_2) концентрация серы увеличивается от 0.04 до 0.3 мас.%.
 А В



а) Микрофотография продольного разреза образца после опыта 1 – силикатный расплав, 2 – сульфидная капля, 3 – перидотитовая ампула. б) Распределение основных породообразующих компонентов (по разрезу АВ).

Все это дает основание предполагать экстремальный характер барической зависимости растворимости серы в водосодержащих магмах с максимумом между 1.5 и 2.0 ГПа (Рис. 2).

Таблица 1. Представительные составы флюидсодержащих базальтовых расплавов

P, кб	T, °C	Si O ₂	T iO ₂	A l ₂ O ₃	F eO	M nO	M gO	C aO	N a ₂ O	K ₂ O	S (wt,%)	Sy мма
H ₂ O-флюид												
1	1 200	5 7.68	0. 42	1 4.91	0. 20	0. 12	9. 63	9. 47	2. 59	0. 91	0. 04	96. 02
2	1 300	5 8.11	0. 24	2 8.38	1. 43	0. 58	6. 50	2. 87	0. 73	0. 58	0. 10	99. 90
4	1 300	5 8.87	0. 55	1 5.24	1 0.11	0. 20	6. 10	6. 66	0. 85	0. 80	0. 24	99. 98
5	1 300	4 9.91	0. 70	1 2.05	1 7.94	0. 14	8. 26	5. 42	3. 42	1. 18	0. 29	99. 96
0	1 300	4 8.99	1. 41	1 1.19	1 4.52	0. 26	1 3.12	7. 22	2. 04	0. 54	0. 28	100. .0
5	1 350	4 2.24	0. 92	7. 44	1 3.33	0. 20	1 8.33	8. 43	1. 13	0. 32	0, 85	94. 48
0	1 350	3 9.99	0. 69	5. 89	1 2.46	0. 15	2 0.37	1 0.93	0. 94	0. 25	1, 01	94. 19
5	1 350	4 5.81	1. 19	9. 83	1 5.57	0. 11	1 4.34	6. 59	1. 68	0. 4	0, 22	96. 06
H ₂ O+CO ₂ -флюид												
0	1 250	4 5.48	1. 21	1 0.21	1 0.22	0. 16	1 3.74	7. 13	1. 80	0. 56	0. 08	90. 66
3	1 250	4 4.87	1. 57	1 2.30	1 2.89	0. 09	9. 63	8. 26	2. 25	0. 65	0. 12	92. 78
0	1 250	3 8.02	1. 75	1 1.59	1 3.39	0. 22	1 1.53	9. 54	2. 70	0. 99	0. 17	90. 15
5	1 250	4 4.41	2. 11	1 2.48	1 3.80	0. 20	5. 84	7. 80	2. 27	0. 82	0. 10	89. 97

Хотя составы расплавов в низкобарической (0.1-1.0 ГПа) и высокобарической (>1.5 ГПа) области различались по магнезиальности (Табл.1), однако отчетливая положительная зависимость концентрации серы от давления, подтверждает сделанные ранее выводы [Горбачев

и др., 2005] об экстремальной зависимости растворимости серы в условиях сульфидного насыщения с максимумом в области 1.5-2.0 ГПа.

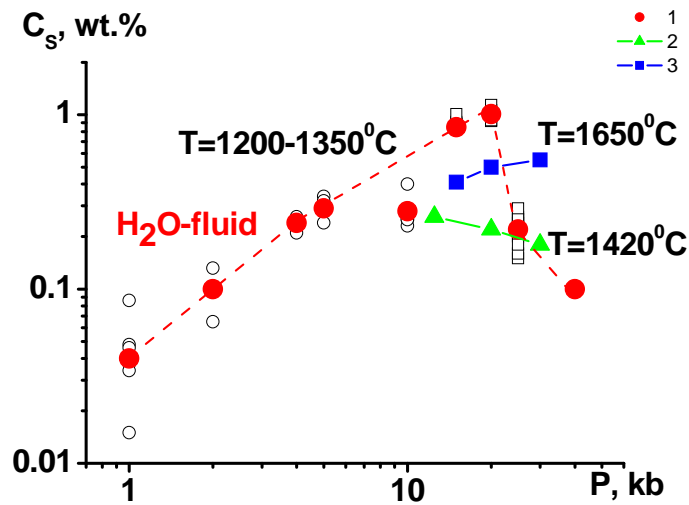


Рис. 2. Влияние давления на концентрацию серы в водосодержащих (1 - наши данные) и «сухих» силикатных расплавах (2 – *Wendlandt, 1982*; 3 – *Myson, Popp, 1980*).

H₂O+CO₂-содержащая система. Эксперименты с *H₂O+CO₂*-флюидом проводились в интервале $P=1.0-2.5$ ГПа, $T=1250^\circ\text{C}$. Как и в *H₂O*-содержащих расплавах, наблюдался экстремальный характер барической зависимости концентрации серы в сульфидонасыщенных базальтовых расплавах с максимумом в области 2 ГПа (Рис. 3). Однако концентрации серы были существенно ниже (в 1.5-2 раза), чем в водосодержащих силикатных расплавах. С увеличением давления от 1.0 до 2.0 ГПа концентрация серы увеличивалась от 0.01 до 0.26 мас.%, а затем, при увеличении давления до 2.5 ГПа уменьшалась до 0.1 мас.%.

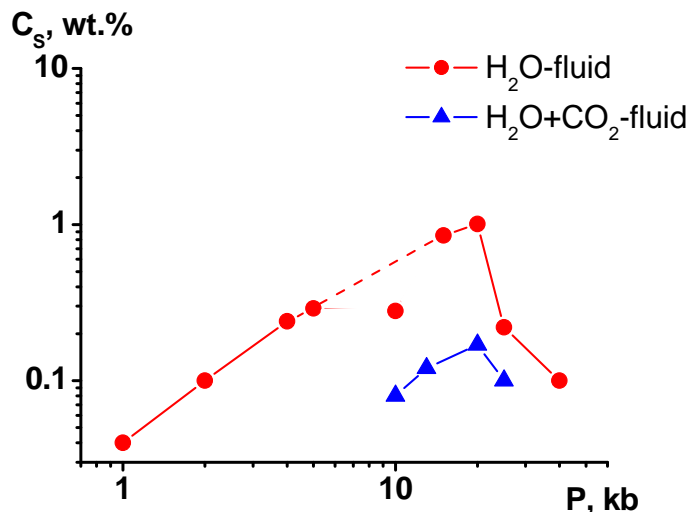


Рис. 3. Влияние давления и состава флюида (*H₂O* и *H₂O+CO₂*) на концентрацию серы в базальтовых расплавах.

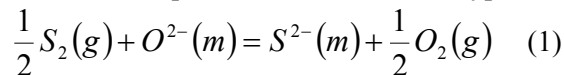
Анализ существующих экспериментальных данных показывает, что при сходных P - T параметрах максимальные значения концентрации серы в *H₂O*-содержащих базальтовых расплавах в 3 и более раз выше, чем в сухих и *CO₂*-содержащих расплавах. В области низких ≤ 0.1 ГПа и высоких ≥ 2.5 ГПа давлений концентрации серы соизмеримы.

Обсуждение результатов. Выводы.

Проведенные исследования показали, что барический эффект – влияние давления на растворимость серы, носит экстремальный характер. В сухих расплавах при $P > 0.5$ ГПа наблюдается отрицательная зависимость растворимости серы от давления, во флюидсодержащих расплавах наблюдается максимум растворимости в области 1.5-2 ГПа.

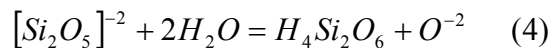
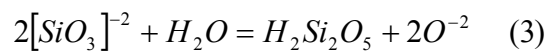
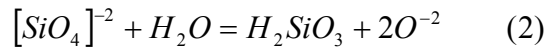
Так как при сульфидно-силикатной ликвации экстремальный характер растворимости серы в зависимости от давления наблюдался во флюидсодержащих расплавах, то наблюдаемый эффект может быть обусловлен влиянием H_2O и CO_2 , растворенных в силикатных расплавах. В связи с этим, исходя из существующих представлений о механизмах растворимости серы, H_2O , CO_2 в силикатных расплавах для объяснения наблюдаемой в экспериментах инверсии барической зависимости концентрации серы рассмотрим какие эффекты можно ожидать при их растворении в силикатных расплавах и какое влияние они могут оказать на поведение серы.

При окислительно-восстановительных условиях отвечающих стабильности сульфидной фазы, растворимость серы в силикатных расплавах описывается уравнением:

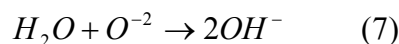
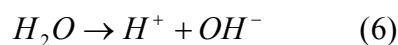
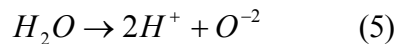


Из уравнения (1) следует, что растворимость серы прямо пропорциональна активности свободного иона кислорода $\alpha O^{2-}(m)$ в расплаве. Увеличение $\alpha O^{2-}(m)$ повышает сульфидную емкость расплава, предельную концентрацию в нем серы, при достижении которой в Fe -содержащих расплавах наступает ликвация с отделением Fe -сульфидного расплава.

С другой стороны, $\alpha O^{2-}(m)$ служит мерой основности силикатных расплавов и возрастает при их деполимеризации. Растворимость воды оказывает существенное влияние на структуру силикатных расплавов, степень их полимеризации и $\alpha O^{2-}(m)$ [Жариков, 2005]. Можно выделить два главных механизма деполимеризации силикатных расплавов при растворении в них H_2O . Первый механизм связан с взаимодействием H_2O с $Si-O$ кластерами по схемам:



Второй механизм связан с типом растворимости H_2O в силикатных расплавах. Различают два главных типа растворимости: 1) без химического взаимодействия, в молекулярной форме в виде H_2O ; 2) с химическим взаимодействием, протекающим по нескольким схемам [Жариков, 2005]:



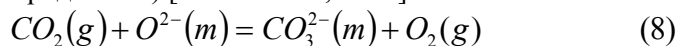
Так как сульфидная емкость расплава – концентрация в нем серы, возрастает с увеличением активности свободного иона кислорода $\alpha O^{2-}(m)$ в расплаве, то при растворении воды по основному типу (уравнение (5) $H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{-2}$), H_2O является донором O^{2-} , что приводит к увеличению $\alpha O^{2-}(m)$, деполимеризации расплава, росту основности и, следовательно, к увеличению растворимости серы. Растворимость H_2O по кислотному типу (уравнение (7)) приводит к полимеризации расплава, уменьшению $\alpha O^{2-}(m)$, и соответственно к уменьшению концентрации серы в расплаве.

Исходя из рассмотренного анализа механизмов растворимости серы и воды, можно предположить, что увеличение концентрации серы в водосодержащих расплавах с увеличением давления до 1.5 ГПа связано с увеличением $\alpha O^{2-}(m)$ при растворении воды преимущественно по уравнению (5) и протеканием реакций H_2O с $Si-O$ кластерами с образованием $\alpha O^{2-}(m)$. Инверсию барической зависимости в области 1.5-2.0 ГПа можно объяснить изменением схемы растворения воды. Обратный эффект будет оказывать растворимость воды по уравнению (7) с деполимеризацией расплава и уменьшением $\alpha O^{2-}(m)$. Кроме того, вероятно деполимеризация расплавов (равновесия 2-4) с перестройкой $Si-O$ кластеров с образованием $\alpha O^{2-}(m)$ ограничена по давлению. При достижении максимального давления (в нашем случае – 1.5-2 ГПа) перестройка $Si-O$ кластеров прекращается и механизм образования $O^{2-}(m)$ перестает работать. Хотя выдвинутые предположения носят гипотетический характер и требуют специальных

исследований, однако они не противоречат существующим представлениям о термодинамике растворимости серы и воды в силикатных расплавах.

Таким образом, инверсию барической зависимости растворимости серы в водосодержащих расплавах можно объяснить особенностями растворимости воды в базальтовых расплавах при различном давлении, инверсией кислотного механизма растворимости воды в расплаве на основной и сменой эффекта деполимеризации расплава при растворении на эффект полимеризации.

Более низкие концентрации серы в CO_2 -содержащих расплавах по сравнению с водосодержащими можно объяснить тем, что растворимость CO_2 в силикатных расплавах при химическом взаимодействии также, как и растворимость серы, протекает с поглощением свободного иона кислорода $O^{2-}(m)$ [Carrol et al., 1994]:



Так как часть $O^{2-}(m)$ в силикатном расплаве приходится на растворенный в нем CO_2 , то при прочих равных условиях концентрация серы в CO_2 – содержащих расплавах будет ниже, чем в H_2O -содержащих.

Таким образом, установлен экстремальный характер барической зависимости растворимости серы во флюидсодержащих базальтовых расплавах в условиях сульфидного насыщения с пологим максимумом между 1.0-2.0 ГПа. Наблюдалась практически полная взаимная несмесимость сульфидного и силикатного расплавов (~0.2 мас.% серы в силикатном расплаве и меньше 0.1 мас. % силикатной компоненты в сульфидном расплаве) при низких, ≤ 0.1 ГПа и высоких, ≥ 2.5 ГПа давлениях. Максимальные значения концентрации серы в 2.5-3 раза превышают концентрацию в «сухих» силикатных расплавах при сходных P - T параметрах, минимальные значения концентрации серы – одного порядка. Анализ существующих представлений о механизмах растворимости серы, воды, CO_2 в силикатных расплавах дает основание предполагать, что инверсия барической зависимости растворимости серы в водосодержащих расплавах в интервале $P=1.5$ -2.0 ГПа связана с инверсией основного типа растворимости воды в расплаве (уравнение 5) и деполимеризацией расплавов (уравнения 2-4) на кислотный тип (уравнение 7) с полимеризацией расплавов.

Экстремальный характер барической растворимости серы в магмах может играть важную роль в формировании рудоносных магм и транспорте магмами сульфидной серы из глубинных магматических очагов в верхние горизонты земной коры. При частичном плавлении вещества мантии на глубинах больших 60 км, вследствие низкой растворимости серы, легко достигается сульфидное насыщение магм. При этом рудные элементы концентрируются в сульфидном расплаве. При подъеме плюма или мантийного диапира с уменьшением давления из-за увеличения растворимости сульфиды растворяются в магме. При этом магмы обогащаются компонентами сульфидного расплава. Верхние горизонты литосферной мантии и нижние горизонты земной коры (40-45 км) характеризуются максимальной растворимостью сульфидов. Высокая растворимость определяет высокую емкость силикатного расплава в отношении серы и ее соединений, его способность растворять значительные их количества в частности в результате взаимодействия с глубинными S-содержащими флюидами. При дальнейшем подъеме магм с уменьшением давления растворимость серы в магмах постепенно уменьшается. Минимум растворимости достигается в гипабиссальных условиях на глубинах ≤ 3 км. Существенное уменьшение растворимости серы приводит к вторичному сульфидно-силикатному расслоению с образованием обогащенного рудными элементами сульфидного расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-01131.

Литература:

- Горбачев Н. С., А. В. Костюк, А. Н. Некрасов (2005), Влияние воды на растворимость серы в мафических расплавах при высоких давлениях, *ДАН*, 401, №4, 511-514.
 Жариков В. А. (2005), *Основы физико-химической петрологии*, Изд-во Московского университета, Москва.
 Коваленко В. И., В. Б. Наумов, В. В. Ярмолюк, В. А. Дорофеева (2000), Летучие компоненты (H_2O , CO_2 , Cl, F, S) в магмах среднего и кислого состава различные геодинамических

- обстановок по данным изучения расплавленных включений и закалочных стекол, *Петрология*, 2, №6, 586-619.
- Литвин Ю. А. (1991) *Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли*, Наука, Москва.
- Наумов В. Б., В. И. Коваленко (1997), Концентрация серы в магматических расплавах по данным изучения включений в минералах, *Геохимия*, №1, 97-103.
- Buchanan D. L., J. Nolan, N. Wilkinson, J. P. R. De Villiers (1983), An experimental investigation of sulfur solubility as a function of temperature in synthetic silicate melts, *Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr.*, 7, 383-391.
- Buchanan, D. L., J. Nolan (1979), Solubility of sulphur and sulphide immiscibility in synthetic tholeiitic melts and their relevance to Bushveld-complex rocks, *Canadian Mineralogist* 17, 483-494.
- Carroll M. R., J. D. Webster (1994), Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas, *Mineralogical Society of America, Rev. mineral.* 30, 231-279.
- Danckwert P. A., P. C. Hess, M. J. Rutherford (1979), The solubility of sulfur in high-TiO₂ mare basalts, *Proc. Lunar. Planet Sci. Conf. 10th*, 517-530.
- Gorbachev N. S. (1990), Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems, *Inter. Geol. Rev.* 32, № 8, 749-831.
- Haughton, D. R., P. L. Roeder, B. J. Skinner (1974), Solubility of sulphur in mafic magmas, *Economic Geology* 69, 451-466.
- Mavrogenes J.A., H. S. O'Neill (1999), The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63. № 7/8, 1173-1180.
- Mysen B. O., R. N. Popp (1980), Solubility of sulfur in CaMgSi₂O₆ and NaAlSi₃O₈ melts at high pressure and temperature with controlled f_{O2} and f_{S2}, *Amer.J.Sci.*, 280, № 2, 78-92.
- Wendlandt R. F. (1982), Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperature, *Amer. Mineral.*, 67, № 7, 877-885.

А. В. КОСТЮК, Н. С. ГОРБАЧЕВ Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ) РАН, Черноголовка, e-mail: nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru