

**Физико-химические параметры, контролирующие сульфид-силикатную ликвацию в сухих базитовых системах (по результатам численного моделирования)**

Е. В. Коптев-Дворников, Н. С. Арьяева, Д. А. Бычков  
 Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва  
[ekoptev@geol.msu.ru](mailto:ekoptev@geol.msu.ru)

*Ключевые слова: растворимость серы, ликвация*

**Ссылка:** Е. В. Коптев-Дворников, Н. С. Арьяева, Д. А. Бычков (2011), Физико-химические параметры, контролирующие сульфид-силикатную ликвацию в сухих базитовых системах (по результатам численного моделирования), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6039, doi:10.2205/2011NZ000169.

За последние 20 лет было предложено с десяток моделей растворимости серы в синтетических и природных силикатных расплавах. Для описания равновесия сульфидная-силикатная жидкости нами было выбрано уравнение Poulson и Ohmoto [Poulson and Ohmoto, 1990], которое они предложили для области составов силикатных расплавов FeO<10вес.%.  
 $FeS_{(сил. распл.)} = FeS_{(сульф. распл.)}$  (1)

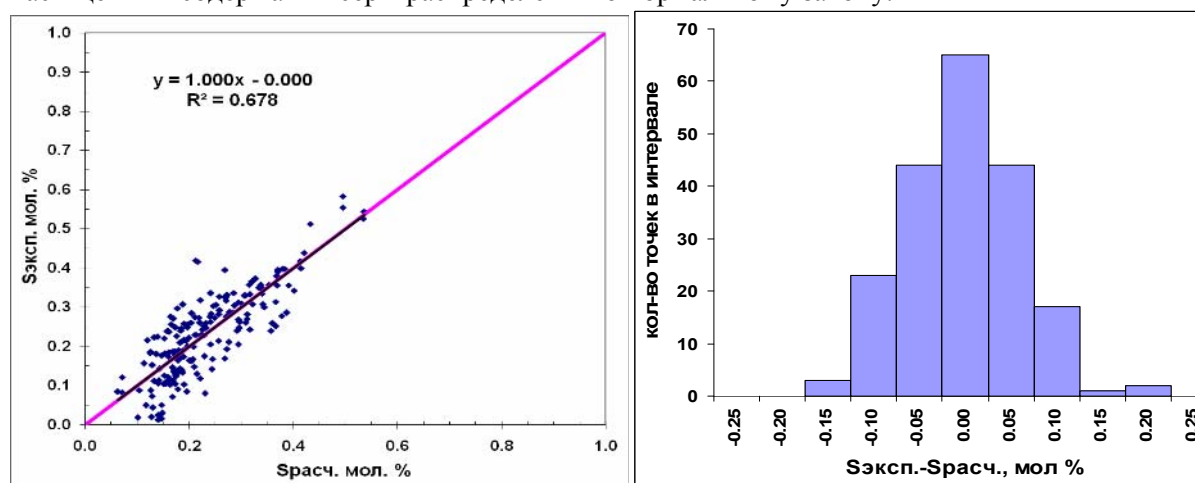
Из константы равновесия реакции (1), насыщенная растворимость серы описывается уравнением:

$$\ln X_s = -(A + \beta P)/T - B - D \lg fO_2 - \sum E_i X_i \quad (2)$$

Эта реакция и отвечающее ей уравнение насыщенной растворимости серы наилучшим образом воспроизводит экспериментальные данные. Коэффициенты в уравнении (2) определены с использованием опции «поиск решения» в Excel'e. Суть метода состоит в минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальными и расчётными значениями. Значения коэффициентов в уравнении приведены в таблице:

A	$\beta$	B	DfO <sub>2</sub>	Si	Ti	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K
0	40.33	-181.94	0.08	190.30	182.34	185.47	212.47	185.77	190.13	190.11	189.07	219.89

Результаты обработки приведены на графике и гистограмме (Рис. 1). Значение коэффициента при аргументе в уравнении линейной регрессии практически равно 1 а свободный член равен 0. Разности между экспериментальными и расчётными значениями насыщенных содержаний серы распределены по нормальному закону.



**Рис. 1.** График соответствия и гистограмма разностей между экспериментальными и расчётными содержаниями серы в силикатных расплавах, насыщенных FeS. (200 экспериментов)

Это убедительно демонстрирует гистограмма. Следовательно, различия между экспериментальными и расчётными значениями можно рассматривать как случайные

отклонения от истинного среднего, вызванные аналитическими погрешностями, отклонениями от равновесия и т.п.

Среднее значение отклонений весьма близко к нулю, и составляет  $-0.00008$  вес. %, доверительный интервал на 95% уровне значимости равен  $\pm 0.0086$  вес. %. Таким образом, полученные методом многомерной статистики коэффициенты уравнения (2) с высокой точностью воспроизводят экспериментальные данные.

**Влияние состава силикатного расплава на насыщенную растворимость серы.** Все исследователи уверены в том, что состав расплава существенно влияет на концентрацию серы, а именно содержание FeO в расплаве. Содержание серы возрастает с увеличением основности расплава, а в однотипных расплавах – в первую очередь с увеличением концентрации в нем FeO. Исследователи ссылаются на работу Haughton [Haughton et al., 1974], в которой он увеличивал концентрацию FeO, добавляя железо в шихту, без изменения соотношения остальных компонентов. В результате Хотон получил параболическую зависимость концентрации серы от содержания FeO. (Рис.2)

Наше уравнение хорошо воспроизводит данные Хотона, а так же полученную им зависимость концентрации серы от содержания FeO (Рис. 3, 4). Рис.3 показывает, что полученное уравнение (2) хорошо воспроизводит экспериментальные данные Хотона. Рис. 4 демонстрирует расчетную и экспериментальную зависимость насыщенной растворимости серы от содержания FeO в силикатном расплаве для вышеупомянутых экспериментов Хотона. Особенно убедительно выглядит практическое совпадение параболических трендов. Синими значками обозначены экспериментальные значения концентрации серы, а фиолетовым – значения, рассчитанные по уравнению (2).

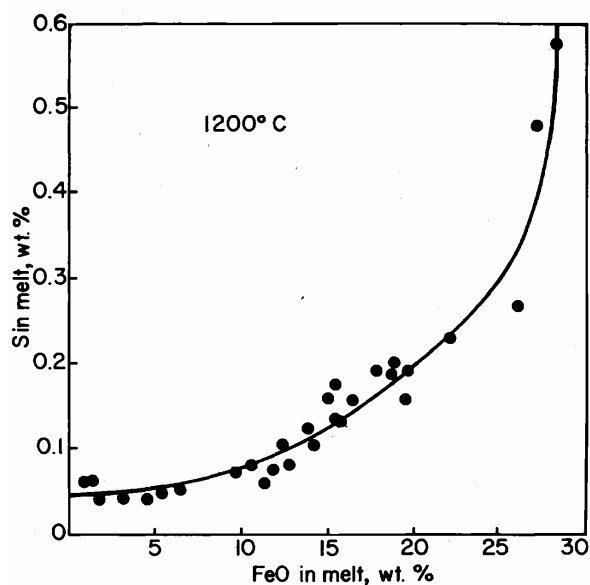


Рис. 2. Влияние состава расплава (здесь-FeO) на концентрацию серы. [Haughton et al., 1974]

Но это не означает, что только содержание FeO влияет на концентрацию серы. Высоко и низко железистые эксперименты хорошо воспроизводятся и даже перекрываются на общем графике (Рис. 5). Если так же увеличивать концентрацию одного окисла, без изменения пропорций других компонентов, то мы получим заметную положительную зависимость концентрации серы от  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и FeO, отрицательную от  $SiO_2$ , MgO, CaO. Изменение концентраций  $Na_2O$  в расплаве влияют незначительно (Рис. 6, 7). Для анализа мы выбрали типичный базальтовый состав из работы [Liu et al., 2007].

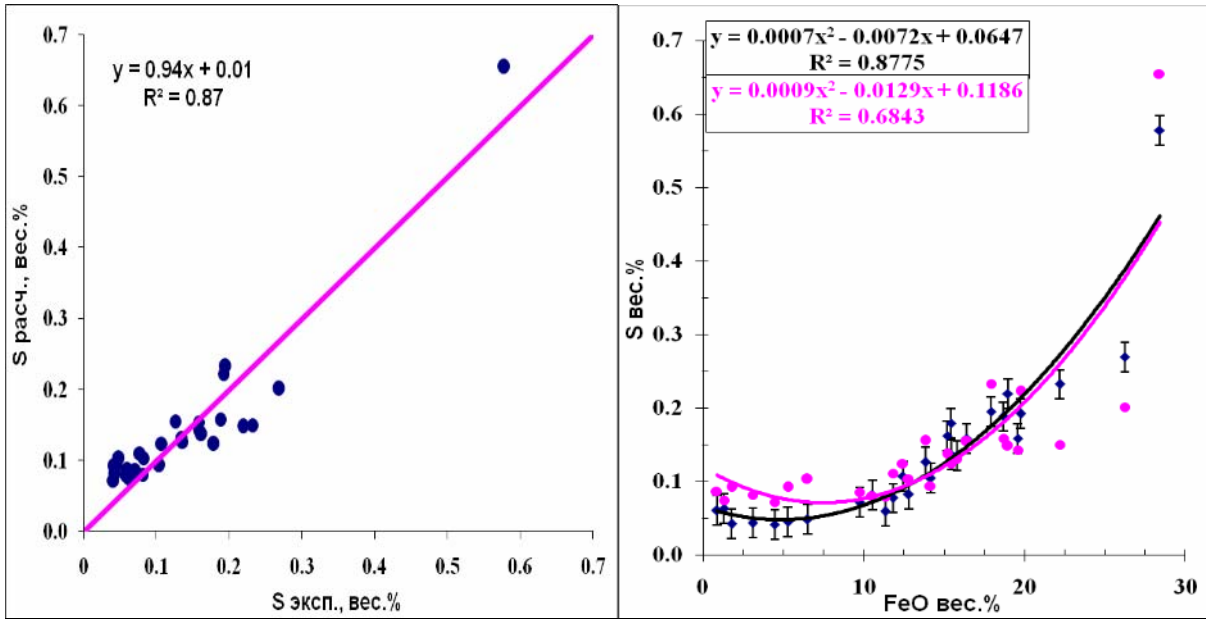


Рис.3. Соответствие расчетных и экспериментальных насыщенных содержаний серы [Haughton et al., 1974].

Рис. 4. График зависимости содержания серы от содержания FeO в вес.%

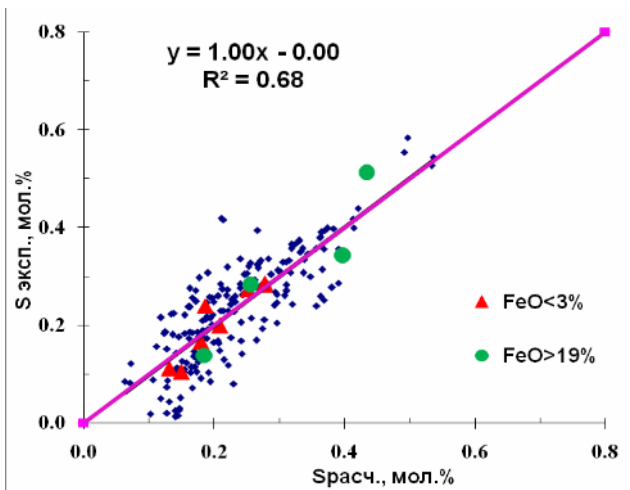


Рис. 5. Данные по высоко и низкожелезистым экспериментам.

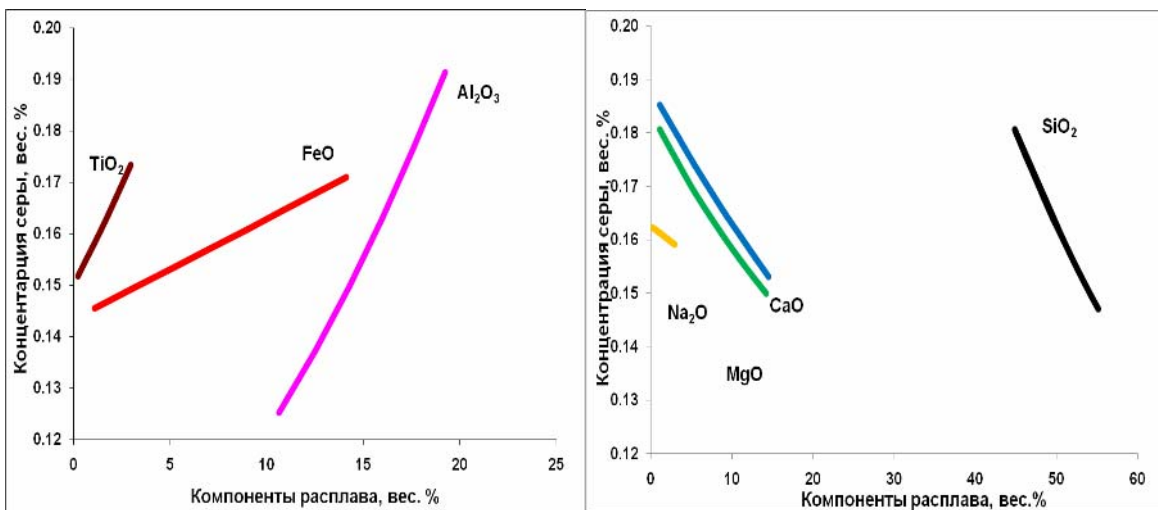
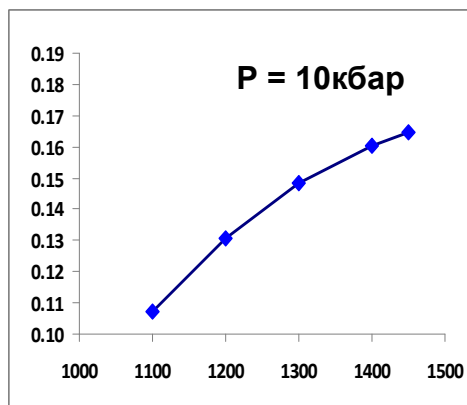


Рис. 6, 7. Концентрация серы как функция от состава силикатного расплава при постоянной температуре ( $T=1400^{\circ}C$ ) и давлении ( $P=10$  кбар).

Таким образом, можно опровергнуть точку зрения, что содержание серы в расплаве контролируется только концентрацией FeO, остальные компоненты расплава влияют на количество серы в не меньшей степени.

**Влияние температуры на насыщенную растворимость серы.** Несмотря на нулевой

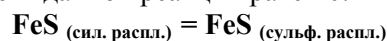


**Рис. 8.** Зависимость насыщенной серы от температуры (MORB из работы [Liu et al., 2007])

коэффициент при обратной температуре, зависимость от температуры существует в условиях ненулевых давлений из-за существования ещё одного члена уравнения (2), зависящего от обратной температуры. Речь идёт о втором члене  $\beta P/T$ . При постоянном ненулевом давлении с ростом температуры насыщенная растворимость серы увеличивается (Рис. 8).

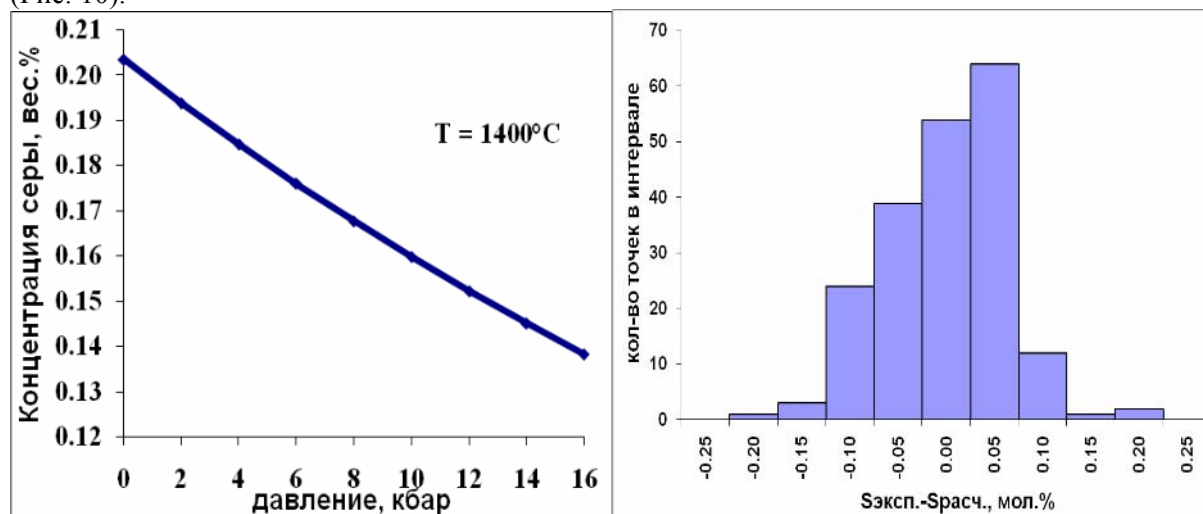
**Влияние давления на насыщенную растворимость серы.**

Кармайкл высказал предположение, что объёмный эффект данной реакции равен 0.



Другими словами, давление не должно влиять на насыщенную FeS растворимость серы. Другие считают, что необходим большой диапазон давления, что бы эффект был очевиден. [Wendland, 1982; Mavrogenes and

O'Neill, 1999]. При широком диапазоне эффект давления очевиден. (Рис. 9). Кроме того, при обработке выборки без учёта давления гистограмма становится асимметричными, т.е. распределение разностей экспериментальных и расчётных значений перестаёт быть случайным (Рис. 10).

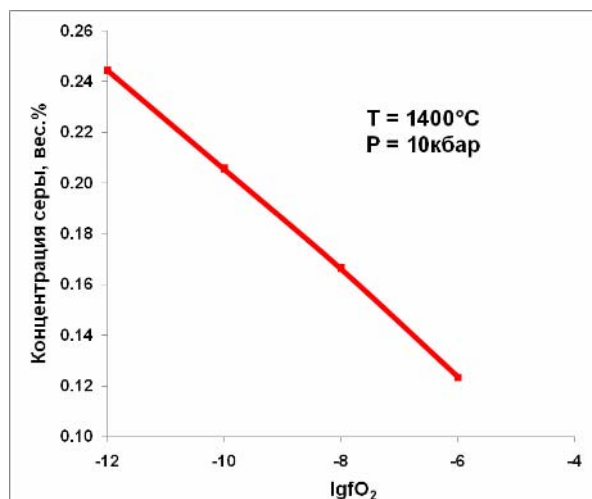


**Рис. 9.** Концентрация серы как функция от давления при постоянной температуре ( $T=1395^\circ\text{C}$ ) и одинаковом составе расплава (MORB из работы [Liu et al., 2007]).

**Рис. 10.** Гистограммы разностей экспериментальных и расчётных содержаний S без учета давления.

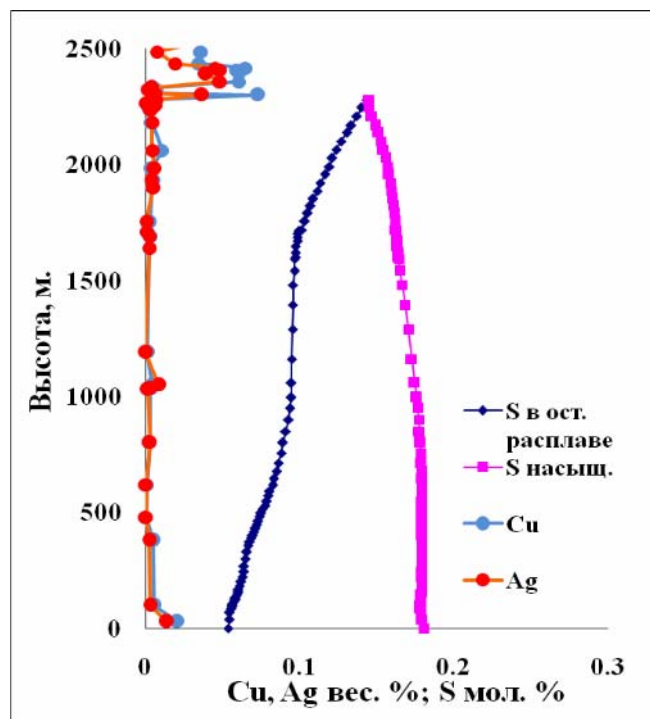
Отсюда следует, что давление существенно влияет на сульфид-силикатное равновесие, а именно, с ростом давления насыщенная растворимость серы падает. Отрицательная зависимость насыщенного содержания серы от давления объясняет, почему в расслоенных интрузивах малосульфидная минерализация залегает в средних и верхних частях разрезов. Даже если в области зарождения магма насыщена сульфидной фазой, при подъёме сульфиды растворяются, и для наступления ликвации в камере должна закристаллизоваться значительная часть силикатов, тем самым повысив концентрацию серы в силикатном расплаве до критической.

**Влияние летучести кислорода на насыщенную растворимость серы.** Наши исследования показали, что увеличение летучести кислорода без изменения других параметров приводит к уменьшению концентрации серы в силикатном расплаве, насыщенном FeS (Рис. 11).



**Рис. 11.** Концентрация серы как функция от летучести кислорода при постоянной температуре ( $T=1395^\circ\text{C}$ ), давлении ( $P = 10$  кбар) и одинаковом составе расплава (MORB из работы [Liu et al., 2007]).

**Верификация сольвусного термобарометра на материале Ципрингского троктолит-габбро-норитового интрузива.** Используя сольвусный термобарометр можно предсказывать, на какой стадии формирования интрузива происходила ликвация сульфидной и силикатной жидкостей, и определять уровень появления платиноносных пород в разрезе массива. На рис. 12 показано резкое увеличение содержаний халькофильных элементов в породах на высоте около 2300 м от основания интрузива, которое отвечает моменту отделения сульфидной жидкости в камере интрузива и формированию малосульфидной минерализации.



**Рис. 12.** Распределение Cu и Ag в вертикальном разрезе интрузива Ципринга по данным Н.Ф.Пчелинцевой [Семёнов и др., 1995] и эволюция содержания серы в остаточных расплавах по мере кристаллизации исходной магмы (по данным численного моделирования) а так же изменение насыщенной концентрации серы (рассчитанной по уравнению (2)).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-05-01027-а).*

**Литература**

## КОПТЕВ-ДВОРНИКОВ И ДР.: ЛИКВАЦИЯ В БАЗИТОВЫХ СИСТЕМАХ

Семенов В. С., Е. В. Коптев-Дворников., А. Н. Берковский, Б. С. Киреев, Н. Ф. Пчелинцева, М. О. Васильева (1995), Расслоенный троктолит-габбро-норитовый интрузив Ципринга: геологическое строение, петрология, *Петрология*, 3 (6), с.1-23.

Carroll M. R., M. J. Rurheford (1985), Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts, *J. Geophys. Res.* 90, p. 601–612.

Haughton, D. R., P. L. Roeder, B. J. Skinner (1974), Solubility of sulphur in mafic magmas, *Economic Geology* 69, p. 451–466.

Liu Y., N.-T. Samaha, D. R. Baker (2007), Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, p. 1783–1799.

Poulson S. R. and H. Ohmoto (1990), An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples, *Chem. Geol.* 85, p. 57-75.

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*. V.63. № 7/8. p. 1173-1180.

Wendlandt R. F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures, *Am. Mineral.* 67, p. 877–885.