

Экстремальный характер барической зависимости растворимости серы в силикатных расплавах (экспериментальные данные)

А. В. Костюк, Н. С. Горбачев
 Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
nastyu@iem.ac.ru, тел., факс (496)5244425

Ключевые слова: эксперимент, растворимость серы, ликвация

Ссылка: Костюк, А. В., Н. С. Горбачев (2011), Экстремальный характер барической зависимости растворимости серы в силикатных расплавах (экспериментальные данные), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6045, doi:10.2205/2011NZ000175.

Наличие магматических сульфидов в породах различных фаций глубинности, от включений в алмазах до поверхностных лав свидетельствует о существовании сульфидно-силикатных магм в широком интервале глубин верхней мантии и земной коры. Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные о влиянии давления на концентрацию серы в силикатных расплавах 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. Между тем, летучие, и в первую очередь H_2O и CO_2 , являются важным фактором магмобразования, магматической дифференциации и контрастного жидкостного расслоения мантийных магм. Имеющиеся экспериментальные данные противоречивы [Mysen and Popp, 1980; Wendlandt, 1982; Mavrogenes and O'Neill, 1999] и требуют дальнейших исследований. Выяснение влияния физико-химических условий (главным образом давления) на концентрацию серы при сульфидно-силикатной ликвации флюидсодержащих магм на различных уровнях верхней мантии и земной коры имеет ключевое значение для выяснения генезиса магматических сульфидных месторождений.

Для исследования влияния давления на концентрацию серы в силикатных расплавах была проведена серия опытов 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. Ампула плотно заполнялась тонким порошком исходного образца, состоящего из механической смеси базальтового стекла (толеитовый, оливиновый базальт, андезит) и синтетического пирротина в соотношении порядка 9:1. Валовое содержание летучих в системе составляло 3-5 вес.%. При таких исходных соотношениях в условиях эксперимента силикатный расплав насыщен в отношении сульфида и недосыщен в отношении H_2O . 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-Orх-Pt-PtS ассоциацией: $[Fe_2SiO_4]^{O1} + \frac{1}{2} S_2(f) = [FeSiO_3]^{Opx} + FeS + \frac{1}{2} O_2(f)$. 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 8-12-24 часа. Продукты экспериментов изучались с помощью электронно-зондового микроанализа.

При экспериментальном изучении влияния давления на сульфидно-силикатное расслоение в H_2O -содержащих сульфидонасыщенных силикатных расплавах, был получен максимум растворимости серы в области 1.5-2.0 ГПа (C_S от 0.88 до 1.01 мас.% соответственно) (рис. 1).

В расплаве оливинового базальта в интервале $P=2.0-2.5$ ГПа наблюдалась отрицательная зависимость растворимости серы от давления. При $T=1300^\circ C$ растворимость серы уменьшалась от 1.01 ± 0.09 мас.% при $P=2.0$ ГПа до 0.20 ± 0.03 мас.% при $P=2.5$ ГПа. При дальнейшем увеличении давления до 4.0 ГПа растворимость серы изменялась незначительно, до 0.1-0.2 мас.%. В области низких давлений (от 0.1 до 0.5 ГПа) при $T=1200-1300^\circ C$ в водосодержащих базальтовых расплавах (8-12 мас.% MgO , 50-56 мас.% SiO_2) концентрация серы увеличивается от 0.09 ± 0.04 до 0.32 ± 0.04 мас.%.

Хотя составы расплавов в низкобарической (0.1-1.0 ГПа) и высокобарической (>1.5 ГПа) области различались по магнезиальности, 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.

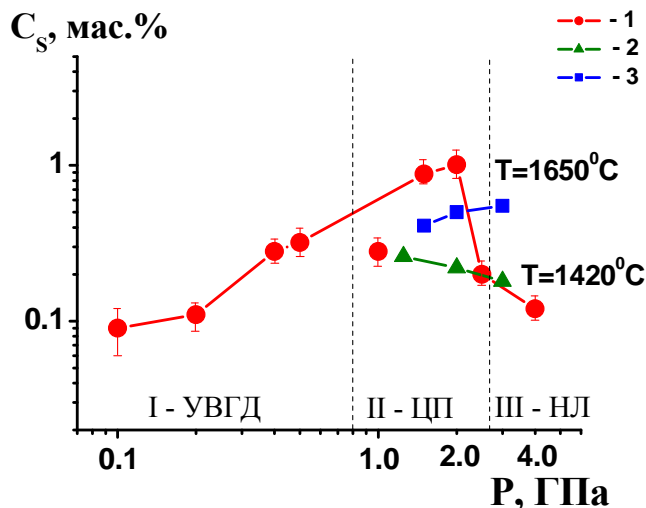


Рис. 1. Зависимость концентрации серы в водосодержащих сульфид-насыщенных (1) и «сухих» (2, 3) силикатных расплавах от давления. 1-Экстремальный характер барической зависимости концентрации серы с максимумом в области 1.5-2.0 ГПа при $T=1350^{\circ}\text{C}$, наши данные; 2-Wendlandt (1982); 3-Myson, Popp (1980). I, II, III – виды экспериментальных установок.

Эксперименты с $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ -флюидом проводились в интервале $P=1.0\text{-}2.5$ ГПа, $T=1250^{\circ}\text{C}$. Как и в H_2O -содержащих расплавах, наблюдался экстремальный характер барической зависимости концентрации серы в сульфидонасыщенных базальтовых расплавах с максимумом в области 2.0 ГПа (рис.2). 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 0.08 ± 0.03 до 0.17 ± 0.05 мас.%, а затем, при увеличении давления до 2.5 ГПа уменьшалась до 0.11 ± 0.06 мас.%.

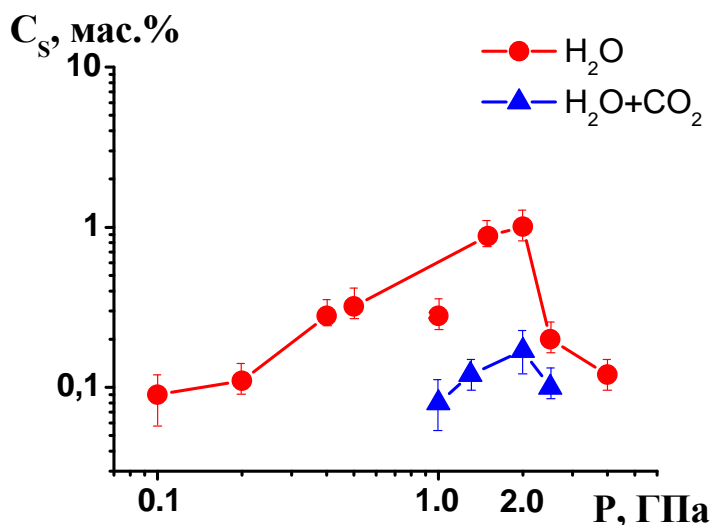


Рис. 2. Влияние давления и состава флюида на концентрацию серы в H_2O - и $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ -содержащих силикатных расплавах. Максимум в области 1.5-2.0 ГПа.

КОСТЮК И ГОРБАЧЕВ: РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Сложность изученной системы и высокие T и P параметры, отсутствие необходимых термодинамических данных позволяют использовать термодинамические методы только в качественном виде. Анализ существующих представлений о механизмах растворимости серы, воды, CO_2 в силикатных расплавах дает основание предполагать, что инверсия барической зависимости концентрации серы в водосодержащих расплавах в условиях сульфидного насыщения в интервале $P=1.5-2.0$ ГПа может быть обусловлена рядом причин: инверсией объемного эффекта реакций сульфидно-силикатной ликвации; особенностями растворимости воды в базальтовых расплавах при различном давлении.

Экстремальный характер барической зависимости растворимости серы во флюидсодержащих силикатных расплавах играет важную роль в формировании и эволюции сульфидоносных магм от сульфидонасыщенных при высоких давлениях в глубинных очагах магмообразования, недосыщенных сульфидами в условиях промежуточных камер нижней коры, но обогащенных серой и рудными элементами и снова сульфидонасыщенных в гипабиссальных условиях. Низкая концентрация насыщения магм серой при высоких давлениях способствует сульфидно-силикатной ликвации, наиболее эффективного механизма мобилизации серы и рудного вещества при зарождении рудоносных магм. Увеличение концентрации насыщения магм серой с уменьшением давления, существование максимума концентрации насыщения магм серой является важнейшим механизмом преодоления *гравитационного барьера* – осаждения сульфидной жидкости из-за существенно более высокой плотности сульфидного расплава, что привело бы к обеднению магм серой и рудными элементами.

Литература

Горбачев Н. С., А. В. Костюк, А. Н. Некрасов (2005) *Влияние воды на растворимость серы в мафических расплавах при высоких давлениях*, ДАН, Т.401, №4, сс. 511-514.

Литвин Ю. А. (1991) *Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли*, М., Наука.

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, pp.1173-1180.

Mysen B. O., R. N. Popp (1980) Solubility of sulfur in $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ melts at high pressure and temperature with controlled f_{O_2} and f_{S_2} , *Amer.J.Sci.*, V. 280, № 2, pp.78-92.

Wendlandt R. F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperature, *Amer. Mineral.*, V. 67, № 7, pp. 877-885.