

Комплексный характер этих руд, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, повышает интерес недропользователей к этому виду сырья. Железо-титан-ванадиевые и ильменитовые концентраты, несомненно, представляют интерес как чрезвычайно выгодная экспортная продукция.

**МОДЕЛИ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМАХ:
ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОБЛЕМАМ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ
МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО РАССЛОЕННОГО МАССИВА**

Бычков К.А.*, Арискин А.А.*, Данюшевский Л.В.****

**Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, Россия*

e-mail: kb@na.ru, ariskin@rambler.ru

***Тасманийский университет, Хобарт, Австралия*

e-mail: l.dan@utas.edu.au

**MODELS OF SULFUR SOLUBILITY IN BASALTIC MAGMAS:
APPLICATION TO PROBLEMS OF THE FORMATION
OF SULFIDE MINERALIZATION OF THE IOKO-DOVYREN LAYERED MASSIF**

Bychkov K.A.*, Ariskin A.A.*, Danyushevsky L.V.****

**Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia*

e-mail: kb@na.ru, ariskin@rambler.ru

***University of Tasmania (CODES), Hobart, Australia*

e-mail: l.dan@utas.edu.au

Details of calibration and applications of four models, describing sulfur solubility in basaltic magmas, have been considered [1, 3, 4, 9]. The latter model was found to demonstrate most accurate calculations of sulfur contents at sulfide saturation both for experimental and natural melts. Contrary to other developments it is able to reproduce positive correlation S vs FeO observed in MORB glasses with falling temperature. Application of this model to derivatives of a parental Dovyren magma allows one to forecast existence of two solubility minima at its liquid line of descent: the first one corresponds to onset of *Ol-Pl* crystallization at $T \sim 1190^\circ\text{C}$, whereas the second minimum is expected to appear at $T < 1125^\circ\text{C}$ in the field of reaction replacement of olivine with orthopyroxene and pigeonite.

За последние 20 лет было предложено с десяток моделей растворимости серы в синтетических и природных силикатных расплавах [1-10]. По методу калибровки уравнений насыщения их можно разделить на три группы: (1) модели, построенные для открытых в отношении летучести серы систем [3, 7, 8, 10], (2) уравнения, основанные на концепции сульфоемкости («sulfur capacity») силикатных расплавов [11], в которых влияние f_{S_2} учитывается не напрямую, а путем использования дополнительных калибровочных параметров [9], и (3) модели, разработанные для закрытых систем, в которых положение поверхности насыщения сульфидной фазой является функцией состава расплава (включая содержание S_2), температуры и давления $\pm f_{\text{O}_2}$ [1, 3-6]. Большинство этих разработок ориентированы на расчет содержания серы в расплаве при условии насыщении сульфидом («sulfur contents at sulfide saturation», SCSS) для определенного состава магмы или серии дериватов, полученных в результате магматического фракционирования. Некоторые могут применяться и к вулканическим газосодержащим системам [7, 8, 10], тогда как их использование в исследованиях процессов кристаллизации магм, особенно протекающих в условиях закрытых магматических камер (при отсутствии информации о f_{S_2}), проблематично.

Это справедливо и в отношении «сульфоемкостных моделей», которые комбинируют экспериментальные данные, полученные в безжелезистых и железосодержащих системах при за-

данных отношениях f_{S_2}/f_{O_2} [9], хотя подобные разработки на протяжении многих лет составляют основу металлургических исследований, напр. [12-14]. В этой публикации мы представляем результаты сопоставления точности трех ранее предложенных моделей расчета SCSS [3, 4, 9] и нашей недавней разработки [1, 15], при помощи которой удается наилучшим образом воспроизвести экспериментальные и природные данные о растворимости серы в базальтовых магмах. В заключение представлен пример применения этого уравнения для оценки растворимости серы и условий возможного выделения сульфидов в остаточных расплавах исходной магмы Йоко-Довыренского массива [16].

ТЕСТ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для оценки точности моделей расчета SCSS [3, 4, 9] был сформирован массив результатов ~170 экспериментов, где получены стекла, насыщенные сульфидом железа в широком диапазоне температур (~1200-1500°C) при 1 атм и относительно восстановительных условиях (ниже QFM) [15]. Мы решали для этих стекол обратную задачу расчета растворимости серы X_S – сначала на калибровочном массиве (использованном в конкретной работе), а затем на полной выборке экспериментальных данных. Результаты этих сравнений показали, что все рассмотренные модели [3, 4, 9] хорошо воспроизводят данные, на которых калибровались (обычно с погрешностью <10 отн.% $\ln(X_S)$), однако при тестировании полного массива данных демонстрируют широкий разброс отклонений от экспериментальных значений – в среднем $\pm 20-30$ отн.% [15].

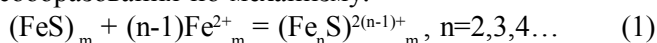
ТЕСТ НА СОСТАВОВ ТОЛЕИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ

Дополнительно были проведены расчеты для 47 составов сульфидонасыщенных MORB стекол из разломной зоны Сикейрос (Восточно-Тихоокеанское поднятие), для которых с высокой точностью определены содержания серы (*Danyushevsky*, неопубликованные данные). Эти стекла кристаллизовались в маловодных и восстановительных условиях при температурах ~1200-1100°C (оценено по *Ol*-геотермометру Форда [17]), что позволило учесть температурно-композиционные эффекты, калиброванные при разработке уравнений [3, 4, 9]. Расчеты по моделям [3, 4] адекватно воспроизвели значения SCSS при $T \sim 1190-1205^\circ\text{C}$, однако продемонстрировали тренд понижения растворимости S с увеличением содержания FeO в расплаве, что противоречило наблюдаемым данным [15]. Модель [9] воспроизводит эффект сопряженного увеличения содержания S и FeO, однако значительно (примерно на порядок) переоценивает значение SCSS.

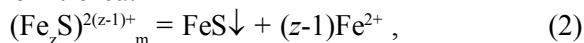
РАЗРАБОТКА НОВОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ

Нами было предложено новое уравнение для расчета SCSS в базальтовых магмах, которое отличается от предшествующих разработок в двух принципиальных отношениях [1]:

I. При термодинамическом описании растворимости серы допускается протекание в расплаве реакций комплексообразования по механизму:



В этом случае сульфидную ликвацию можно представить как результат разложения некоторого «средневзвешенного» комплекса:



где z – средний размер кластеров, зависящий от содержания FeO.

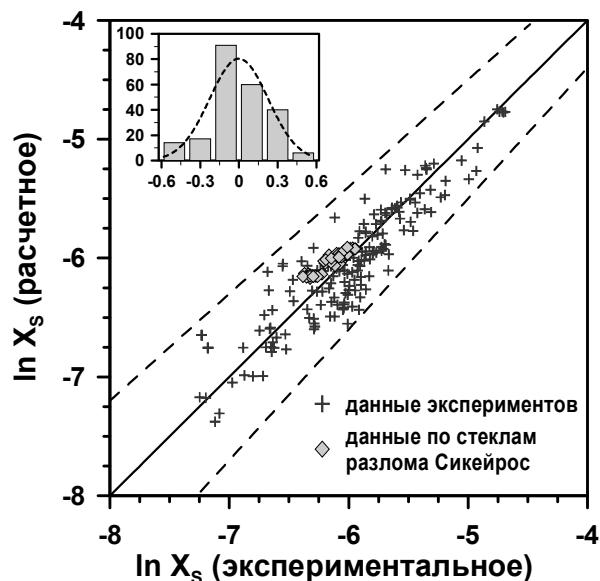


Рис. 1. Результаты решения задачи расчета растворимости сульфидной серы при помощи модели [1] для данных 167 экспериментов при 1200-1500°C и 47 составов закалочных стекол разлома Сикейрос.

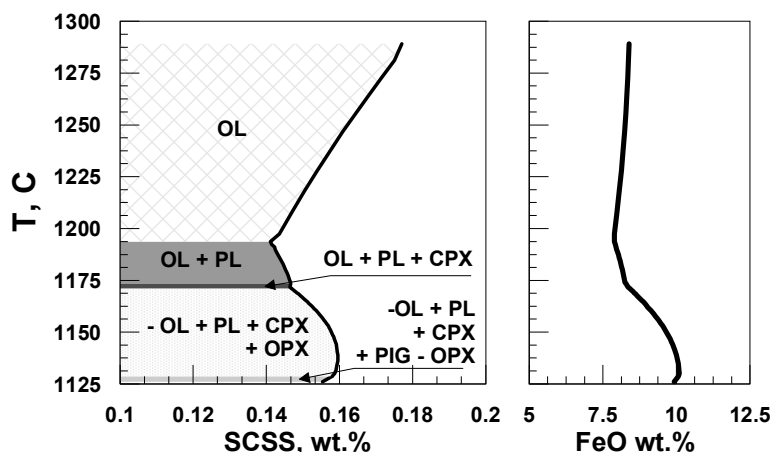


Рис. 2. Вариации растворимости серы и содержания FeO в расплаве в зависимости от температуры и порядка кристаллизации довыренической магмы.

MORB позволило воспроизвести положительную корреляцию содержаний S и FeO при понижении температуры [15].

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДОВЫРЕНСКОЙ МАГМЫ

Новое уравнение растворимости серы было адаптировано в программу КОМАГМАТ, позволяющей моделировать изменения SCSS при кристаллизации различных минеральных ассоциаций. Используя данный алгоритм и предполагаемый состав жидкой части исходной магмы Йоко-Довыренского массива [16, 18] мы провели расчет траектории равновесной кристаллизации этого расплава и сопряженных изменений SCSS (рис. 2). Вычисления проводились с шагом 1% при давлении 0.5 кбар в условиях буфера WM. Эти данные демонстрируют монотонное понижение растворимости серы в поле кристаллизации избыточного оливина при 1290-1190°C – примерно от 0.18 до 0.14 мас.% S. Появление на ликвидусе плагиоклаза меняет эту тенденцию: несмотря на продолжающееся понижение температуры, SCSS начинает расти – главным образом, за счет накопления FeO в расплаве. Эта тенденция усиливается при кристаллизации оливинных габбро и габброноритов. Таким образом, первый минимум растворимости серы в продуктах кристаллизации довыренической магмы достигается на *Ol-Pl* котектике при 1180-1190°C на ликвидусе габброноритового расплава с содержанием около 8 мас.% MgO [19]. Судя по распределению FeO в остаточных расплавах (рис. 2) можно ожидать, что второй минимум растворимости S будет проявлен в продуктах кристаллизации безоливиновых габброноритов и пижонитовых габбро (о возможности точного прогноза SCSS при $T < 1125^\circ\text{C}$ заявлять пока рано). Этот вывод находит косвенное подтверждение в обогащении сульфидами *Pl*-лерцолитов подошвы интрузива, для которых характерно широкое распространение ортопироксена, реакционно замещающего оливин.

Исследование поддержано грантами РФФИ (№ 08-05-00194) и AMIRA International (P962).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ariskin A.A., Bychkov K.A., Danyushevsky L.V., Barmina G.S. A model of S solubility in basaltic melts at 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72 (Suppl. 1: Abs. 18th Annual Goldschmidt conf., Vancouver, Canada, 2008). A31.
2. Boudreau A.E., Simon A. Crystallization and degassing in the basement Sill, McMurdo DryValleys, Antarctica // *J. Petrol.* 2007. V. 48. P. 1369-1386.
3. Holzheid A., Grove T.L. Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets // *Amer. Miner.* 2002. V. 87. P. 227-237.
4. Li C., Ripley E.M. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits // *Mineralium Deposita*. 2005. V. 40. P. 218-230.

5. Liu Y., Samaha N.-T., Baker D.R. Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 1783-1799.
6. Mavrogenes J.A. O'Neill H.St.C. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. V. 63. P. 1173-1180.
7. Moretti R., Ottonello G. Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 801-823.
8. Moretti R., Baker D.R. Modeling the interplay of f_{O_2} and f_{S_2} along the FeS-silicate melt equilibrium // *Chemical Geology*. 2008. V. 256. P. 286-298.
9. O'Neill H.St.C., Mavrogenes J.A. The sulfide capacity and the S content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar // *J. Petrol.* 2002. V. 43. P. 1049-1087.
10. Wallace P., Carmichael I.S.E. Sulfur in basaltic magmas. 1992. 56(5). P. 1863-1874.
11. Fincham C.J.B., Richardson F.D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts // *Proc. R. Soc. Lond.* 1954. A223. P. 40-62.
12. Nilsson R., Seetharaman S., Jakob K.T. A modified sulphide capacity function // *ISIJ International* 34, 1994. No. 1. P. 876-882.
13. Nzotta M.M., Andreasson M., Sichen Du, Seetharaman S. A study on sulphide capacities of steelmaking slags // *Scand. J. Metall.* 1999. V. 29 (4). P. 177-184.
14. Shankar A., Garnerup M., Lahiri A.K., Seetharaman S. Sulfide Capacity of High Alumina Blast Furnace Slags // *Metall. Mater. Trans.* 2006. 37B, 941-947.
15. Bychkov K.A., Ariskin A.A., Barmina G.S., Danyushevsky L.V. () A test of sulfide solubility models using anhydrous experimental melts and natural tholeiitic glasses // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. (Suppl. 1: Abs. 18th Annual Goldschmidt conf., Vancouver, Canada, 2008). A126.
16. Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Николаев Г.С., Орсов Д.А., Бармина Г.С., Бычков К.А. Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации // *Геохимия*. 2009. [в печати].
17. Ford C.E., Russell D.G., Craven J.A., Fisk M.R. Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe, Ca and Mn // *J. Petrol.* 1983. V. 24. P. 256-265.
18. Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Использование линий оливинового контроля и модели КОМАГМАТ для оценки состава исходной магмы расслоенного Йокко-Довыренского интрузива. 2009. (см. этот том).
19. Арискин А.А., Конников Э.Г., Кислов Е.В. Моделирование равновесной кристаллизации ультрамафитов в приложении к проблемам формирования фазовой расслоенности Довыренского плутона (Северное Прибайкалье, Россия) // *Геохимия*. 2003. № 2. С. 131-155.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУЛЬФИДНЫХ ГОРИЗОНТАХ РАССЛОЕННЫХ МАССИВОВ

Бычкова Я.В.

Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, Россия
e-mail: yanab66@yandex.ru

PECULIARITY OF NON COHERENT ELEMENTS DISTRIBUTION IN SULPHIDE HORIZONS OF LAYERED INTRUSIONS

Bychkova Ya.V.

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia
e-mail: yanab66@yandex.ru

Sulphide horizons of Kivakka layered intrusion were researched. Fractionation of non coherent element was established. In low and upper horizons correlation between S and Ni is different. In the low horizons Ni correlates with pyroxene concentration as rare element in this mineral. In the upper horizons it correlates with S, as a component of sulphide minerals. REE are concentrated in the most