

Экспериментальные исследования фазовых соотношений и поведения осмия при металл-сульфидном расслоении FeS-Fe-C расплава (4 ГПа, 1400 °C)

Костюк А. В. , Горбачев Н. С. , Некрасов А. Н. , Горбачев П. Н. , Султанов Д. М. 

ФГБУН Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, nastya@iem.ac.ru

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования в системе базальт–FeS–Fe–C при 4 ГПа, 1400 °C, описаны особенности фазовых соотношений и поведения осмия при металл-сульфидном расслоении FeS–Fe–C расплава. Показано, что при частичном плавлении силикатный и сульфидный расплавы сосуществуют с тугоплавкими реститовыми фазами в виде реликтов рения и осмия. Пластины металлического осмия закрыты для привноса других элементов, но при этом растворяются в сосуществующих расплавах системы. В результате металл-сульфидного расслоения сульфидного расплава главными концентраторами Os стали Fe-металлические и Fe-Re фазы. В геохимическом отношении рений, осмий и платина представляют интерес в связи с оценкой их халькофильных и сидерофильных свойств, а также особенностей их фракционирования при металл-сульфидном расслоении сульфидных расплавов. Коэффициенты разделения Re/Os между металлическим и сульфидным расплавами ($D_{\text{Mc/Ms}}$) показали, что в исследуемой системе осмий является халькофильным ($D = 0.8$), а рений – сидерофильным ($D = 5.2$) элементом. Осмий является халькофильным элементом также и в ассоциации Pt/Os.

Ключевые слова: металл-сульфидное расслоение, коэффициенты разделения и распределения, осмий, эксперимент.

Experimental studies of phase relations and osmium behaviour during metal-sulfide layering of FeS-Fe-C melt (4 GPa, 1400 °C)

Kostyuk A. V. , Gorbachev N. S. , Nekrasov A. N. , Gorbachev P. N. , Soultanov D. M. 

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, nastya@iem.ac.ru

Abstract. Experimental studies in the basalt-FeS-Fe-C system at 4 GPa, 1400 °C have been carried out, and the peculiarities of phase relations and osmium behaviour during metal-sulfide layering of FeS-Fe-C melt have been described. It is shown that at partial melting the silicate and sulfide melts coexist with refractory restite phases in the form of relics of rhenium and osmium. The metallic osmium plates are closed to the introduction of other elements, but are dissolved in the coexisting melts of the system. As a result of metal-sulfide layering of the sulfide melt, Fe-metallic and Fe-Re phases became the main Os concentrators. In geochemical terms, rhenium, osmium and platinum are of interest due to the evaluation of their chalcophilic and siderophilic properties, as well as the peculiarities of their fractionation during metal-sulfide layering of sulfide melts. The Re/Os partition coefficients between metal and sulfide melts ($D_{\text{Ms/Ms}}$) showed that in the studied system osmium is a chalcophilic ($D = 0.8$) and rhenium is a siderophilic ($D = 5.2$) element. Osmium is a chalcophilic element also in the Pt/Os association.

Key words: metal-sulphide layering, partition and distribution coefficients, osmium, experiment.

Введение

Интерес к изучению плавления и фазовых соотношений углерод-содержащих сульфидно-силикатных систем, связан прежде всего с тем, что в системе Fe-S-C при Т стабильности базальтового расплава наблюдается ликвация сульфидного расплава на металлический (Mc) и сульфидный (Ms) расплавы, сосуществующие с базальтовым (Горбачев, Осадчий, 1980; Маракушев и др., 1995; Dasgupta et al., 2009). Этот механизм широко обсуждается в связи с проблемами ранней дифференциации Земли, образования земного ядра при дифференциации «магматического океана», минералогии метеоритов (Hayden et al., 2011; Buono, 2013). Экспериментальные исследования фазового состава и распределения элементов между сосуществующими расплавами при плавлении си-

стемы базальт–FeS–Fe–C будут иметь ключевое значение в решении ряда вопросов генезиса магматических сульфидных месторождений (Горбачев и др., 2021; 2023). Учитывая различную феррофильность и халькофильность большинства рудных элементов, можно ожидать их сильного фракционирования при формировании магматических сульфидных месторождений, если при насыщении углеродом будет происходить Mc–Ms ликвация. Однако, группа элементов Pt–Re–Os относится как к числу сильно сидерофильных элементов в равновесиях силикатный расплав – металлический расплав (Righter, 2011; Brenann et al., 2016), так и к числу сильно халькофильных элементов в равновесиях силикатный расплав – сульфидный расплав (Brenan, 2008; Mungall, Brenan, 2011; Barnes, Ripley, 2016). В данной работе представлены результаты экспериментального изучения фазовых соотношений и распределения элементов при метал-сульфидном расслоении сульфидных расплавов в системе базальт–FeS–Fe–C при P–T параметрах верхней мантии. Особое внимание уделено поведению осмия в металл-сульфидно-силикатных системах.

Экспериментальная методика и анализ образцов

Опыты проведены в ИЭМ РАН на аппарате типа наковальня с лункой (НЛ-40) при 4 ГПа, 1400 °C длительностью 4 часа с использованием закалочной методики «сэндвича» (Gorbachev, 1990). Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в $\pm 10^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Силикатная часть исходной навески состояла из тонких порошков силикатного стекла магнезиального базальта мокулаевской свиты (Mk) Норильского района (табл. 1). Рудная часть состояла из смеси синтетического пирротина (70 мас. %), металлического Fe (23 мас. %) (химически чистый реактив) и технического углерода (7 мас. %) (реактив марки П-803). Химический состав исходного пирротина (мас. %): Fe = 57.06, S = 34.60 ($\text{Fe}_{0.94}\text{S}_{1.0}$). Для выяснения поведения примесных элементов в навеску добавляли химически чистые реактивы металлических Os, Re, Pt. Стартовые составы силикатной и рудной компонент в соотношении 1 : 1 послойно загружали в графитовую ампулу, которую, в свою очередь, помещали в Pt ампулу $d = 10$ мм и герметически заваривали.

После опыта ампулу распиливали поперек, запрессовывали в полистирол и полировали для дальнейшего изучения. Продукты экспериментов изучались с помощью цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 (результаты в табл. 1) и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus (результаты в табл. 2–5) (аналитик Некрасов А.Н.). Волнодисперсионный спектрометр использовался для анализа минимальных концентраций Os, Re, Pt, Ni. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток поглощенных электронов на цилиндре Фарадея составлял 82 нА, время набора спектра на EDS равнялось 200 секундам, число анализов каждой фазы образца – не менее 10. Время набора данных WDS: стандартизация 40 сек; время набора спектра для S, Fe, Ni – 40 сек; для Os, Re, Pt – 100 сек. При этих условиях пределы обнаружения с вероятностью 99.73 % равны 3 сигма. Результаты анализов обрабатывались с помощью программы INCA ver. 4.06 в ИЭМ РАН.

Результаты экспериментальных исследований

В результате полного плавления силикатной и сульфидной компонент исходного образца, происходило их пространственное разделение на силикатную и рудную части (рис. 1). Силикатная часть образовалась при плавлении исходного базальта, а рудная – при плавлении FeS–Fe–C компоненты. Силикатная часть сложена матрицей высокожелезистого (19–21 мас. %) базальтового расплава (L) с включениями сульфидной фазы пирротинового состава. В сульфидной фазе встречаются микровключения Fe-металлических частиц в виде глобуль или прожилков. Составы силикатных стекол – закаленных расплавов отличаются от исходного базальта более высоким содержанием FeO и пониженным содержанием SiO_2 и TiO_2 . Содержания серы не превышает 0.5 мас. %, рудных элементов – Ni, Re, Os, Pt меньше предела обнаружения на энергодисперсионном спектрометре (табл. 1).

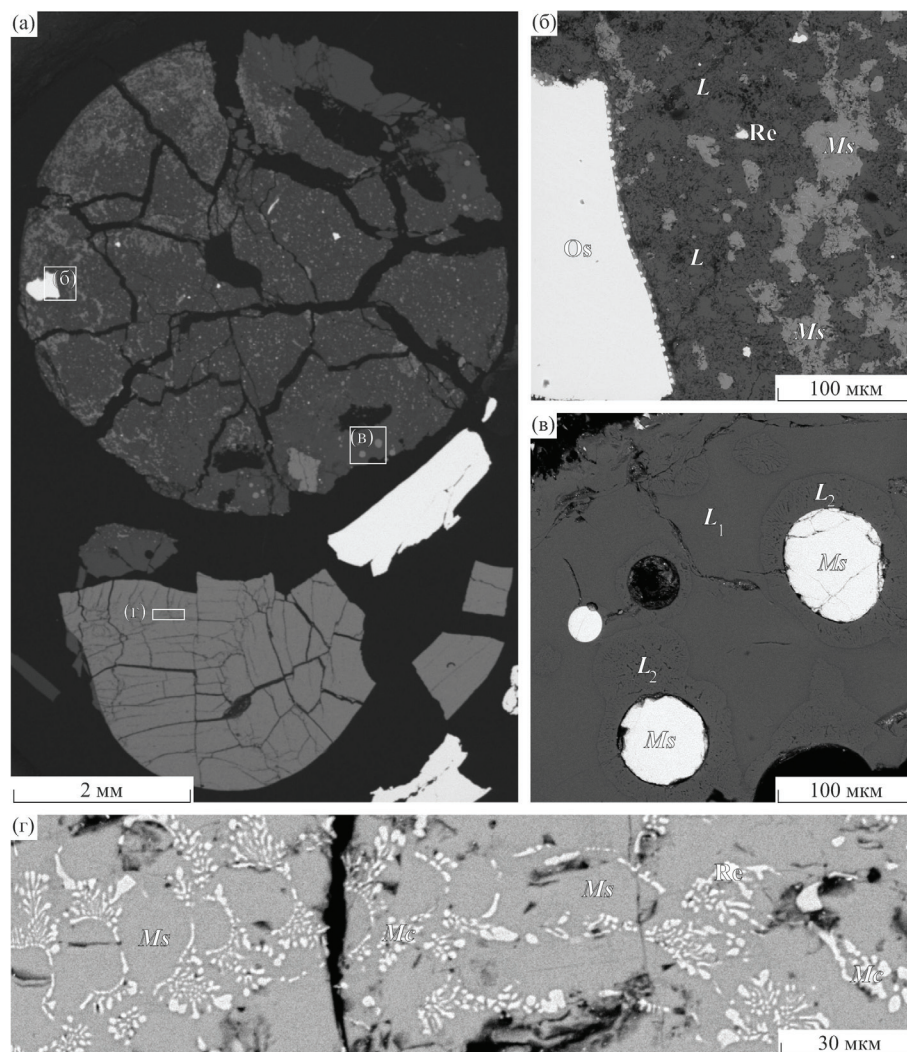


Рис. 1. Микрофотографии закаленного образца: (а) общий вид, (б) пластина осмия в силикатной матрице, (в) сульфидные глобулы в силикатном расплаве, (г) рудная фракция закаленного образца.

Fig. 1. Microphotographs of the quenched sample: (a) general view, (b) osmium in silicate matrix, (c) sulphide globules in silicate melt, (d) ore fraction of the quenched sample.

Однако разделение силикатной и сульфидной компонент было не полным, в силикатной части сохранилась сульфидная фаза, а также реликты осмия и рения (рис. 1 б). Большая часть силикатной матрицы закаленного образца характеризуется аномальной текстурой. Ее поверхность разбита системой микротрещин на большое число микроблоков, а содержащиеся в ней сульфиды пирротинового состава образуют изолированные выделения ксеноморфной или овальной формы с включениями Fe-металлических частиц в виде глобул, прожилков. Такие выделения – не ликвационные сульфиды, а ксенолиты рудной фракции, «застывшие» в силикатной матрице при не полном разделении силикатной и сульфидной жидкостей.

В краевых частях силикатной части закаленного образца, не содержащих ксенолиты рудной фракции, встречаются отдельные участки базальтового стекла с включениями сульфидных глобул – характерными признаками сосуществования силикатного расплава с каплями ликвационного сульфидного расплава (рис. 1 в). Включения сульфидных глобул (Ms) в стекле (L₁) окружены реакционным ореолом (L₂) (рис. 1 в). Составы силикатного стекла из реакционного ореола вокруг сульфидных глобул сходны со стеклом вне контактового ореола, а также с основной силикатной матрицей (L) (табл. 1).

В матрице и в сульфидах встречаются рениевые фазы размером до 5–10 мкм и пластины осмия размером до 100 микрон. Их состав зависит от состава вмещающего субстрата.

Таблица 1. Представительные химические составы (мас.%)
исходного базальта и силикатных расплавов после опыта
Table 1. Representative chemical compositions (wt. %)
of initial basalt and silicate melts after the experiment

Компонент	Mk	L	L ₁	L ₂
SiO ₂	50.02	42.08	40.91	38.18
TiO ₂	1.85	1.26	1.20	1.20
Al ₂ O ₃	14.51	13.25	12.73	12.53
FeO	14.03	20.05	18.40	21.18
MgO	5.85	7.91	8.74	9.41
CaO	10.40	8.77	10.01	9.85
Na ₂ O	2.50	2.15	1.77	1.80
K ₂ O	0.72	0.35	0.34	0.5
SO ₃	-	0.22	0.43	0.37
Сумма	99.88	96.03	94.54	95.02

Примечания. Mk – стартовый состав стекла базальта мокулаевской свиты, L – силикатная матрица с аномальной текстурой; L₁ – закаленный силикатный расплав; L₂ – реакционная ореола вокруг сульфидных глобул.

Notes. Mk – starting glass composition of basalt (Mokulaevskaya Formation), L – silicate matrix with anomalous texture; L₁ – quenched silicate melt; L₂ – reaction zone around sulfide globules.

Осмий в силикатной матрице

На рисунке 2а приведена микрофотография пластины осмия в силикатной матрице, в таблице 2 – составы сосуществующих фаз. Пластины на 98 мас. % состоят из Os, микропримеси составляют до 1 мас. %. Это свидетельствует о том, что структура металлического осмия закрыта для привноса других элементов и не реагирует с силикатным расплавом. Однако, по краю пластины наблюдается «обрастание» сульфидными и рениевыми фазами. Можно предположить, что пограничная зона «осмий – силикатный расплав» играет роль затравки для осаждения сульфидной жидкости и Re–Os–Fe–Pt фазы (табл. 2). Обособленные реликты рения в силикатной матрице содержат

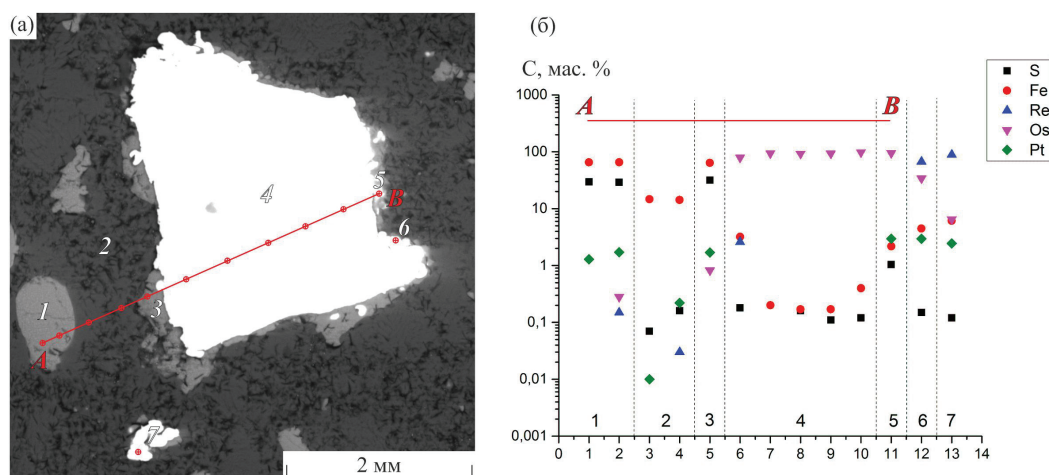


Рис. 2. (а) – Микрофотография закалочного образца с реликтами осмия в силикатной матрице; (б) – распределение элементов в пластине осмия и сосуществующих фазах вдоль профиля А–В. 1 – сульфид, 2 – силикатная матрица, 3 – сульфидная кайма вокруг пластины осмия, 4 – пластина осмия, 5 – включения Os в кайме, 6 – включения Re в кайме, 7 – реликты рения в силикатной матрице.

Fig. 2. (a) – Microphotograph of a quenched sample with relics of osmium in silicate matrix; (b) – Distribution of elements in the osmium plate and coexisting phases along the A-B profile. 1 – sulfide, 2 – silicate matrix, 3 – sulfide rim around the osmium plate, 4 – osmium plate, 5 – Os inclusions in the rim, 6 – Re inclusions in the rim, 7 – rhenium relics in the silicate matrix.

85–86 мас. % Re, 6–7 мас. % Os и Fe, до 3 мас. % Pt (рис. 2а). На рисунке 2б приведено распределение основных рудных элементов в пластине осмия и сосуществующих фазах вдоль профиля А–В на рисунке 2а.

Таблица 2. Распределение элементов в пластине осмия и сосуществующих фазах в силикатной матрице (мас.%)

Table 2. Distribution of elements in osmium plate and coexisting phases in silicate matrix (wt. %)

Элемент	1	2*	3	4	5	6	7
Fe	65.15	14.48	63.75	0.20	2.15	4.11	5.87
Re	0.15	–	–	0.56	–	61.80	85.42
Os	0.23	–	0.82	96.83	93.89	31.24	6.26
Pt	1.29	0.12	1.69	–	2.91	2.61	2.34
S	29.95	0.12	31.79	–	0.96	–	–
Сумма	96.77	–	98.05	97.59	99.91	99.76	99.89

Примечания. 1 – сульфид, 2* – приведены только концентрации главных рудообразующих элементов в силикатной матрице, 3 – сульфидная кайма вокруг пластины осмия, 4 – пластина осмия, 5 – включения Os в кайме, 6 – включения Re в кайме, 7 – реликты рения в силикатной матрице.

Notes. 1 – sulfide, 2* – concentrations of the main ore-forming elements in the silicate matrix, 3 – sulfide rim around the osmium plate, 4 – osmium plate, 5 – Os inclusions in the rim, 6 – Re inclusions in the rim, 7 – rhenium relics in the silicate matrix.

Осмий в сульфидной матрице

На рисунке 3 приведена микрофотография, на которой пластина осмия окружена сульфидной матрицей. На данном участке металлический осмий характеризуется зональным строением. Внутренняя зона (точки 1–3 на рис. 3а) состоит на 98 % из Os и на 2 % из Pt. Внешняя часть пластины (точки 4–6 на рис. 3а) содержит 90 мас. % Re и по 5 мас. % Os и Fe. Сульфидная фаза пирротинового состава с концентрацией Ni, Os, Re, Pt не более 1.5 мас. %, содержит в себе Fe-металлические включения. Концентрации элементов в сосуществующих фазах приведены на рисунке 3б и в таблице 3.

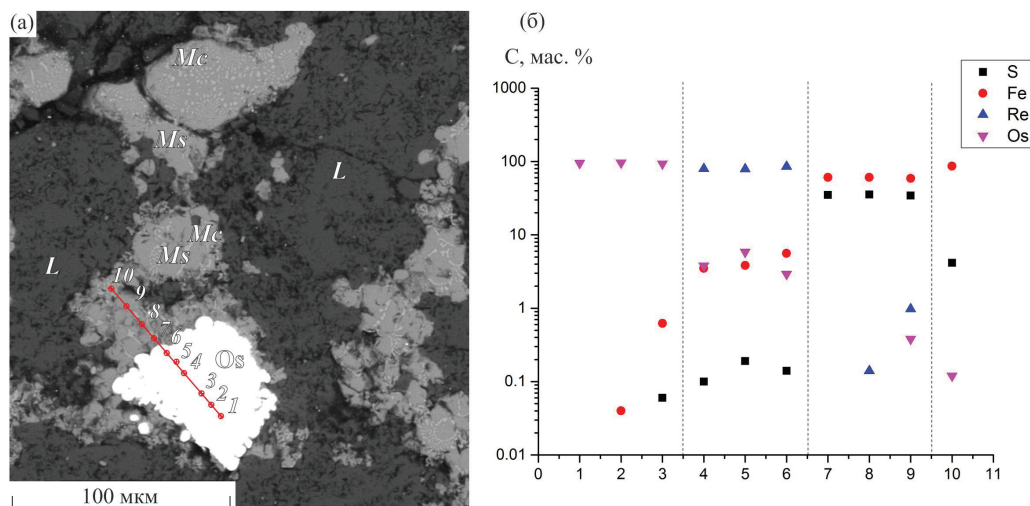


Рис. 3. (а) – Микрофотография закалочного образца с реликтами осмия в сульфидной матрице; (б) – распределение элементов в пластине осмия и сосуществующих фазах в точках 1–10: 1–3 внутренняя часть пластины осмия; 4–6 внешняя часть пластины осмия; 7–9 сульфидная фаза; 10 Fe-металлические включения в сульфидах.

Fig. 3. (a) – Microphotograph of the quenched sample with relics of osmium in the sulphide matrix; (b) – Distribution of elements in the osmium plate and coexisting phases at points 1–10: 1–3 inner part of the osmium plate; 4–6 outer part of the osmium plate; 7–9 sulfide phase; 10 Fe-metal inclusions in sulfides.

Таблица 3. Представительные химические составы (мас. %) пластины осмия и сосуществующих фаз в сульфидной матрице
Table 3. Representative chemical compositions (wt. %) of the osmium plate and coexisting phases in the sulphide matrix

Элемент	1	2	3	4
Fe	0.31	4.74	60.99	89.16
Ni	0.30	–	0.37	1.60
Re	–	90.20	0.29	–
Os	97.57	4.59	0.34	0.74
Pt	1.72	0.29	0.17	–
S	–	–	35.23	4.40
Сумма	99.90	99.82	97.39	95.90

Примечания. 1 – внутренняя часть пластины осмия, 2 – внешняя часть пластины осмия, 3 – сульфидная фаза, 4 – Fe-металлические включения в сульфидах.

Notes. 1 – inner part of the osmium plate, 2 – outer part of the osmium plate, 3 – sulphide phase, 4 – Fe-metal inclusions in sulphides.

Распределение элементов при метал-сульфидном расслоении FeS–Fe–C расплава

Как упоминалось выше, Os, Re и Pt относятся одновременно, как к числу сильно сидерофильных, так и к числу сильно халькофильных элементов. Дело в том, что в ассоциации Fe-металлический – силикатный расплавы эти элементы предпочтительнее будут концентрироваться в Fe-металлическом расплаве. Коэффициенты разделения $D_{Mc/L}$ в таких системах достигают 3-х и более порядков (Siebert et al., 2011; Righter, 2011; Brenann et al., 2016). В то же время, в ассоциации сульфидный – силикатный расплав $D_{Ms/L}$ этих элементов, как и $D_{Mc/L}$ превышают 3 порядка (Kiseeva, Wood, 2013; Mungall, Brenan, 2014). Распределение Os, Re, Pt – элементов с сильными сидерофильными и сильными халькофильными свойствами между сульфидным и металлическим расплавами, представляет несомненный интерес для понимания геохимии метал-сульфидного расслоения в FeS–Fe–C системе. Изменение отношений Re/Os и Pt/Os и их изотопов, основанных на β -распаде ^{187}Re до ^{187}Os и α -распаде ^{190}Pt до ^{186}Os используют при изучении фазового и химического состава метеоритов и магматических железо-сульфидных месторождений.

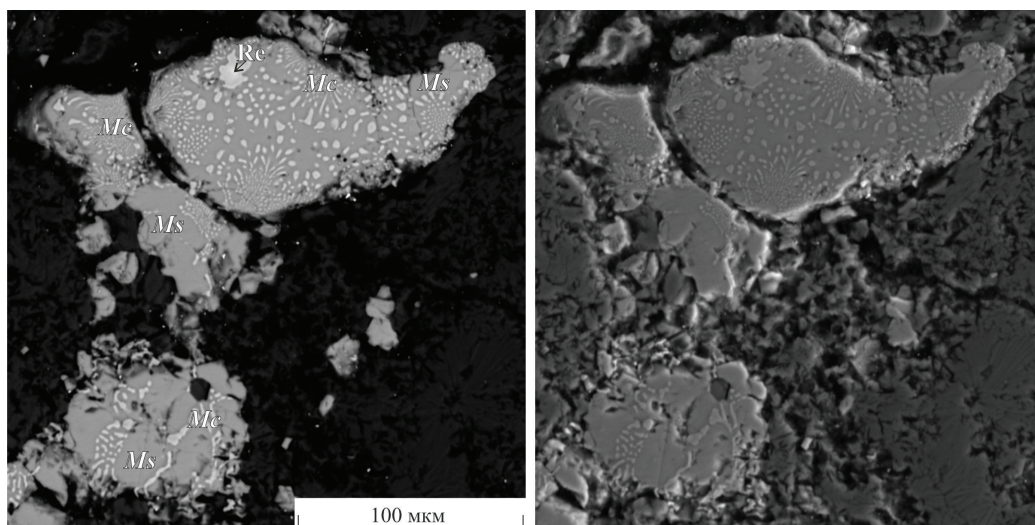


Рис. 4. Микрофотографии в отраженных (слева) и вторичных (справа) электронах закалочного образца с расслоенными сульфидными фазами с металлическими включениями.

Fig. 4. Backscattered (left) and secondary (right) electron micrographs of a quenched sample with stratified sulfide phases with metallic inclusions.

В таблице 4 приведены составы сосуществующих фаз, а также коэффициенты разделения и распределения элементов между Fe-металлическим (Mc) и Fe-сульфидным (Ms) расплавами на рисунке 4 – микрофотография сульфидной глобулы с включениями Fe-металлических фаз, образованных при расслоении FeS–Fe–C расплава.

Таблица 4. Представительные химические составы (мас. %), а также коэффициенты разделения и распределения элементов в сосуществующих сульфидной матрице (Ms) и Fe-металлических включениях (Mc)

Table 4: Representative chemical compositions (wt. %) as well as partition coefficients and distribution of elements in coexisting sulphide matrix (Ms) and Fe-metallic inclusions (Mc)

Элемент	Mc	Ms	D ^{Mc/Ms}
Fe	86.97	66.30	1.31
Ni	1.05	0.53	1.98
Re	1.19	0.23	5.17
Os	0.23	0.29	0.79
Pt	1.46	1.37	1.06
S	6.22	29.46	0.21
Отношение	в Mc	в Ms	Kd Mc/Ms
Re/Os	5.17	0.79	6.54
Pt/Os	6.35	4.72	1.34

Коэффициенты разделения D^{Mc/Ms} определяют халькофильность и сидерофильность каждого из элементов и выражаются, как отношение весовых концентраций элемента в Mc фазе к концентрации в Ms фазе. При D^{Mc/Ms} > 1 элемент будет обладать сродством к металлическому расплаву проявляя сидерофильные свойства, а при D^{Mc/Ms} < 1 – будет тяготеть к сульфидному расплаву, проявляя халькофильные свойства.

Из таблицы 4 видно, что D^{Mc/Ms} в ряду Fe–Ni–Pt–Re возрастают от 1.1 до 5.2 в последовательности: Pt → Fe → Ni → Re. Эти элементы обладают сидерофильными свойствами. Os характеризуется халькофильными свойствами – сродством к сульфидному расплаву с D^{Mc/Ms} < 1.

Исходя из коэффициентов разделения D^{Mc/Ms} в ассоциации Re/Os рений является сидерофильным D = 5.2, а осмий – халькофильным элементом D = 0.8. Осмий является халькофильным элементом также и в ассоциации Pt/Os (табл.4).

Сидерофильность и халькофильность пар элементов характеризуют также коэффициенты распределения Kd Re/Os и Pt/Os между Mc/Ms расплавами. Коэффициенты распределения выражаются как: $Kd_{Mc/Ms}^{Re/Os} = Re/Os (Mc) / Re/Os (Ms) = D^{Re/Os}_{(Mc/Ms)} = 6.54$, а $Kd_{Mc/Ms}^{Pt/Os} = Pt/Os (Mc) / Pt/Os (Ms) = D^{Pt/Os}_{(Mc/Ms)} = 1.34$.

В случае, когда значения D^{Mc/Ms} Pt (1.06) и Os (0.79) и Kd (Mc/Ms) Pt/Os (1.34) будут иметь близкие к единице значения, как в нашем случае, можно говорить об отсутствии заметного фракционирования Os и Pt при распределении между сосуществующими сульфидным и металлическим расплавами. Учитывая сходный характер распределения осмия и платины, в присутствии силикатного расплава также не будет наблюдаться ярко-выраженного фракционирования. Следовательно, метал-сульфидное расслоение в системе базальт–FeS–Fe–C не будет иметь критического значения для существенного изменения Pt/Os и ¹⁹⁰Pt/¹⁸⁶Os отношений между сосуществующими силикатным, металлическим и сульфидным расплавами в обстановках с метал-сульфидным расслоением.

Высокие значения D^{Mc/Ms} Re (5.17) по отношению к Os (0.79) и высокие значения Kd (Mc/Ms) Re/Os (6.54) больше единицы, свидетельствуют об эффективном фракционировании рения относительно осмия в металл-сульфидно-силикатной системе за счет перераспределения Re в Fe-металлическую фазу. Этот эффект будет приводить к уменьшению Re/Os и ¹⁸⁷Re/¹⁸⁷Os отношений в сосуществующих сульфидном и силикатном расплавах.

Руда

Рудная часть закаленного образца представлена массивным сульфидным образованием с матрицей пирротинового состава. В матрице наибольшее распространение получили Fe-металлические включения до 5 мкм с переменным содержанием Fe, Ni, Pt, Re. Включения Fe-металлических глобуль представлено в виде изолированных выделений, скоплений, цепочек, с содержанием > 90 мас. % Fe, до 1.8 мас. % Ni, < 1 мас. % Pt и Re. Низко-железистые (< 90 мас. % Fe) капли обеднены Ni (< 0.5 мас. %), обогащены Pt – до 14 мас. %, Re – до 6 мас. %. Отдельные включения Fe-Re фазы, образованные по реликтам исходного Re, содержат > 29 мас. % Re, характеризуются повышенными содержаниями Pt – до 3.6 мас. %, Ni – до 1.6 мас. %. Реже встречаются микровключения реликтов рения. На рисунке 5 приведены фазовые соотношения рудного фрагмента, а в таблице 5 – составы сосуществующих фаз.

Таблица 5. Представительные химические составы (мас. %) сосуществующих фаз рудной фракции
Table 5. Representative chemical compositions (wt. %) of coexisting phases of ore fraction

Элемент	1	2	3	4
Fe	61.48	82.58	22.62	68.97
Ni	0.39	0.74	0.40	0.67
Re	0.60	4.37	67.11	9.51
Os	–	–	2.17	1.16
Pt	0.68	0.72	2.72	0.88
S	34.86	3.79	1.91	18.81
Сумма	98.01	92.20	96.93	100.0

Примечания. 1 – сульфидная (пирротиновая) матрица, 2 – Fe-металлические включения, 3 – включения Fe-Re фазы; 4 – валовый состав рудной фракции.

Notes. 1 – sulphide (pyrrhotite) matrix, 2 – Fe-metallic inclusions, 3 – inclusions of Fe-Re phase; 4 – bulk composition of ore fraction.

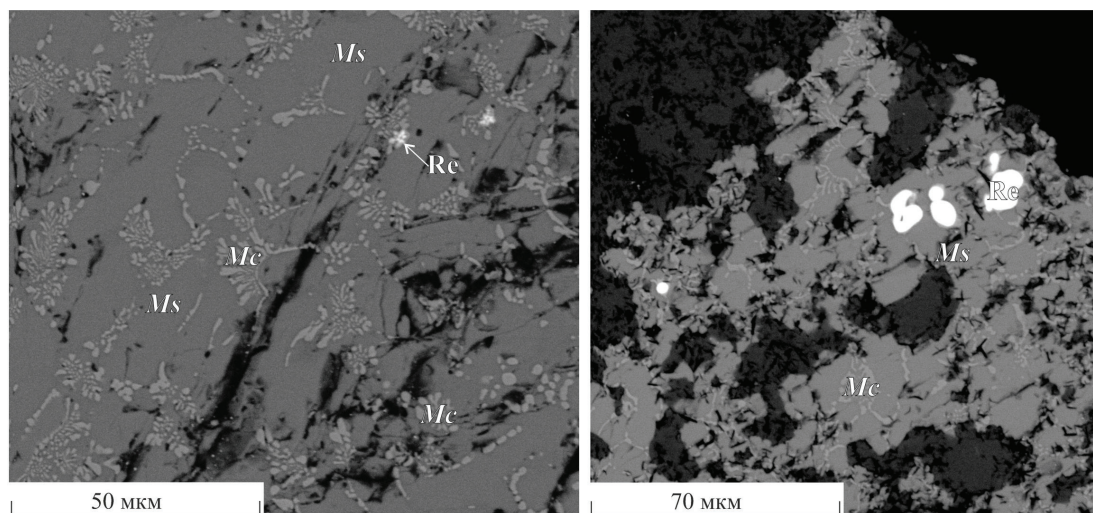


Рис. 5. Микрофотографии рудной фракции закалочного образца, представленной сульфидной фазой с Fe-металлическими и Fe-Re включениями.

Fig. 5. Microphotographs of the ore fraction of the quenched sample represented by sulphide phase with Fe-metallic and Fe-Re inclusions.

Обсуждение результатов и выводы

Фазовые соотношения в исследованной системе базальт–FeS–Fe–C свидетельствуют о плавлении силикатной и рудной частей исходного образца с образованием силикатного и сульфидного расплавов и тугоплавких релитовых фаз в виде реликтов осмия и рения. При этом происходило

пространственное разделение силикатного и рудного расплавов в вертикальном разрезе в гравитационном поле по плотности расплавов, силикатный расплав – сверху, рудный, сульфидного состава – внизу. Разделение было не полным, в силикатной части сохранялись отдельные порции сульфидного расплава, реликтов рения и осмия. Образованный при плавлении сульфидный расплав претерпел метал-сульфидное расслоение с образованием несмешиваемых M_c и M_s расплавов.

Аномальная текстура большей части силикатной матрицы закаленного образца связана с особенностями их совместной кристаллизации, а также с включениями сульфидов рудной фракции и тугоплавких реликтов осмия и рения в силикатном расплаве при неполном разделении силикатной и сульфидной жидкостей, обусловивших гетерогенность вещества силикатной матрицы. Участки, не содержащие ксенолиты, претерпели классическое сульфидно-силикатное расслоение.

Осмий, в отличие от рения, закрыт для привноса в структуру других элементов. В то же время он растворяется в расплавах, переносится ими, входит в состав сосуществующих фаз при взаимодействии с расплавами. Основными концентраторами Os, Re и Pt в рудной части образца служили включения в сульфидном расплаве Fe-металлических фаз, продуктов метал-сульфидного расслоения FeS–Fe–C расплава. Сульфидный расплав обеднен этими элементами в результате их мобилизации металлическими фазами. Наиболее эффективным концентратором осмия является металлический рений, в котором растворяется до 6 мас. % осмия. Среди сосуществующих фаз наиболее высокие концентрации рения и платины (до 1.5 мас. %) наблюдаются в Fe-металлических расплавах, что свидетельствует о высокой экстрагирующей их способности в отношении Pt и Re.

Рений обладает наиболее сильными сидерофильными свойствами, а осмий – халькофильными, в ряду Os–Re–Pt в изученной системе. Наблюдается фракционирование Re относительно Os при распределении между метал-сульфидными расплавами с обогащением металлического расплава рением с коэффициентами распределения $K_d \text{ Re/Os } (M_c/M_s) = 7\text{--}9$. Этот эффект будет приводить к смещению Re/Os и $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ отношений в обстановках с метал-сульфидным расслоением. Коэффициенты распределения $K_d \text{ Os/Pt } (M_c/M_s)$ близки к 1. Незначительное фракционирование Pt и Os при $M_c\text{--}M_s$ расслоении не будет иметь критического значения для существенного изменения Pt/Os и $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$ отношений в обстановках с метал-сульфидным расслоением в системе базальт–FeS–Fe–C.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-27-00356.

Литература

1. Горбачев Н. С., Осадчий Е. Г. Несмешиваемость в силикатных расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет // ДАН СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 693–697.
2. Горбачев Н. С., Шаповалов Ю. Б., Костюк А. В., Горбачев П. Н., Некрасов А. Н., Султанов Д. М. Фазовые соотношения в системе Fe–S–C при $P = 0.5$ ГПа, $T = 1100\text{--}1250^\circ\text{C}$: расслоение Fe–S–C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // ДАН. 2021. Т. 497. № 1. С. 23–29. <https://doi.org/10.31857/S2686739721030026>.
3. Горбачев Н. С., Костюк А. В., Горбачев П. Н., Некрасов А. Н., Султанов Д. М. Метал-сульфидное расслоение рудообразующего расплава в системе Fe–Fe(CuNi)S–C и его роль в генезисе магматических сульфидных месторождений Норильского района (по экспериментальным и геологическим данным) // Геология рудных месторождений. 2023. Т. 65. № 1. С. 58–73 <https://doi.org/10.31857/S0016777023010069>.
4. Литвин Ю. А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Изд-во: Наука, 1991. 312 с.
5. Маракушев А. А., Шаповалов Ю. Б., Зиновьева Н. Г., Митрейкина О. Б. Экспериментальное исследование процессов образования хондритов // ДАН. 1995. Т. 345. № 6. С. 797–801.
6. Barnes S. J., Ripley E. M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2016. V. 81. No 1. P. 725–774. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.12>.
7. Brenan, J. M. Re–Os fractionation by sulfide melt–silicate melt partitioning: a new spin. Chemical Geology. 2008. V. 248. No 3–4. P. 140–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.09.003>.

8. Brenan J. M., Bennett N. R., Zajacz Z. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2016. V. 81(1). P. 1–87. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.1>.
9. Buono A. S., Dasgupta R., Cin-Ty A. Lee, Walker D. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe–Ni–S–C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 120. P. 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.024>.
10. Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. No 21. P. 6678–6691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.001>.
11. Gorbachev N. S. Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems // *International Geology Review*. 1990. V. 32. No. 8. P. 749–836.
12. Hayden L. A., Van Orman J. A., McDonough W. F., Ash R.D., Goodrich C.A. Trace element partitioning in the Fe–S–C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. No. 21. P. 6570–6583. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.036>.
13. Kiseeva E. S. and Wood B. J. A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 383. P. 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.034>.
14. Mungall J. E., Brenan J. M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. V. 125. P. 265–289. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.002>.
15. Righter K. Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. V. 304(1–2). P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.01.028>.
16. Siebert J., Corgne A. and Ryerson F. J. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 1451–1489. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.013>.