

Экспериментальные исследования фазовых соотношений и распределения элементов в системе перидотит–базальт–сульфид–C-O-H-S флюид при 0.5 ГПа, 1250 °C

Костюк А. В.^{ID}, Горбачев Н. С.^{ID}, Некрасов А. Н.^{ID}

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

Аннотация. Приводятся результаты экспериментальных исследований фазовых соотношений и распределения элементов в системе перидотит–базальт–сульфид при участии C-O-H-S флюида, заданного парафином или S-содержащими нефтяными углеводородами при 1250 °C, 0.5 ГПа. Опыты и анализы образцов проводили в ИЭМ РАН. Показано, что в силикатной части при взаимодействии с C-O-H-S флюидом, силикатный расплав насыщался серой и углеродом, в результате чего наблюдалась сульфидно-силикатная ликвация силикатного расплава с разделением сульфидного расплава на Fe-сульфидную и Fe-металлическую жидкости. Различные концентрации рудных элементов в металлическом и сульфидном расплавах в экспериментах с нефтью и парафином, свидетельствуют о различной экстрагирующей и транспортной способности флюида. В рудной части Fe-металлическая и Fe-сульфидная фазы насыщались рудными микроэлементами, в результате чего в сульфидной матрице и металлических включениях образовывались закалочные металлические фазы переменного состава. Определены коэффициенты разделения и распределения Ni, Co, Re, Os и Pt между Mc-Ms фазами. Полученные результаты могут быть использованы для разработки экспериментальной модели сульфидной ликвации базальтовой магмы при контаминации ее серой, углеродом и рудным веществом.

Ключевые слова: металл, сульфид, расслоение, флюид, руда, эксперимент.

Experimental investigations of phase relations and distribution of elements in the system peridotite–basalt–sulphide–C-O-H-S fluid at 0.5 GPa, 1250 °C

Kostyuk A. V.^{ID}, Gorbachev N. S.^{ID}, Nekrasov A. N.^{ID}

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

Abstract. The results of experimental studies of phase relations and distribution of elements in the system peridotite-basalt-sulfide with participation of C-O-H-S fluid given by paraffin or S-bearing petroleum hydrocarbons at 1250 °C, 0.5 GPa are presented. Experiments and analyses of samples were carried out in IEM RAS. It was shown that in the silicate part during interaction with C-O-H-S fluid, the silicate melt was saturated with sulphur and carbon, resulting in sulphide-silicate liquation of the silicate melt with separation of the sulphide melt into Fe-sulphide and Fe-metallic fluids. The different concentrations of ore elements in the metallic and sulfide melts in the oil and paraffin experiments, indicate different extraction and transport capacity of the fluid. In the ore part Fe-metallic and Fe-sulfide phases were saturated with ore trace elements, resulting in the formation of quenched metallic phases of variable composition in the sulfide matrix and metallic inclusions. The partitioning and distribution coefficients of Ni, Co, Re, Os and Pt between Mc-Ms phases were determined. The results obtained can be used to develop an experimental model of sulfide liquation of basaltic magma when it is contaminated with sulfur, carbon and ore matter.

Key words: metal, sulphide, liquation, fluid, experiment.

Введение

Плавление, фазовые соотношения и распределение элементов в системе перидотит–базальт–сульфид–флюид представляют интерес в связи с проблемой дифференциации силикатного и сульфидного расплавов в процессах флюидно-магматического взаимодействия.

Хотя плавление и фазовые соотношения в системе Fe-C-S в связи с различными проблемами магматического петро- и рудогенезиса исследуются довольно давно (Горбачев, Осадчий 1980; Gorbachev et al., 1980; Банных и др., 1986; Radhavan, 1988; Wang et al., 1991; Corgne et al., 2008; Dasgupta

et al., 2009; Hayden et al., 2011; Wood, 2013), но сама идея метал-сульфидного расслоения сульфидного расплава при насыщении его углеродом в представлениях о генезисе магматических сульфидных месторождений, является относительно новой (Горбачев и др., 2021; Горбачев и др., 2023).

До сих пор остается дискуссионным вопрос об источнике серы сульфидов, обогащенных тяжелым изотопом ($\delta^{34}\text{S} +8\text{--}12\text{ ‰}$). На протяжении долгих лет ангидриты осадочного чехла Норильского района рассматривались в качестве такого источника (Виноградов, Гриненко, 1964; Горбачев, Гриненко, 1973; Гриненко, Гриненко, 1974; Налдретт, 2003). Ассимиляции коровой серы способствовали геологические условия формирования интрузивов, такие как: существование на разных уровнях земной коры промежуточных магматических очагов, подводящих каналов (Кривцов и др., 2001), локализация магматических камер рудоносных интрузивов в пределах осадочного чехла платформы. Однако эти предположения встречают экспериментальные (механизм превращения сульфатная-сульфидная сера) и петрологические (проблема кальция) возражения (Лихачев, 2002; Рябов и др., 2018).

При взаимодействии базальтового расплава с углеродом (например, при контакте базальтовой магмы с осадочными породами, типа пластов угля) может происходить восстановление FeO из расплава до металлического железа, что можно наблюдать в Норильском районе (Рябов, 1985) или на о. Диско в Гренландии (Pedersen, 1979). Однако рудообразующего значения этот процесс не имеет, хотя и представляет интерес для изучения процессов жидкостной несмешиваемости, расслоения сульфидных расплавов, разделения и распределения микроэлементов.

В то же время, наличие мощного осадочного чехла, обогащенного не только серой (ангидрит, пирит), но и углеродом, источником которых являются черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения, обогащенные углеводородным флюидом, могут приводить к ассимиляции сульфидным расплавом не только серы, но и углерода. Роль углеводородных флюидов в магматическом рудообразовании до сих пор, за исключением А.А. Маракушева (Маракушев и др., 2014), не рассматривалась и практически не исследовалась экспериментально.

Ниже рассмотрены особенности фазовых соотношений и распределения элементов в системе перидотит-базальт-сульфид-C-O-H-S флюид при 0.5 ГПа, 1250 °C, обсуждается влияние углеводородного флюида на расслоение сульфидных расплавов и распределение элементов между сосуществующими жидкостями.

Экспериментальная методика и анализ образцов

Эксперименты в системе перидотит-базальт-сульфид-C-O-H-S флюид длительностью 24 часа проводились в ИЭМ РАН на установке высокого газового давления с внутренним нагревом УВД-10000 при 0.5 ГПа, 1250 °C, при летучести кислорода, отвечающей C-CO-CO₂ буферу, с использованием закалочной методики «сэндвича».

Исходными веществами силикатной фракции служили: гранатовый перидотит из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (коллекция А. В. Уханова) состава (мас. %): SiO₂ – 42.84, TiO₂ – 0.04, Al₂O₃ – 1.74, Cr₂O₃ – 0.56, FeO – 7.19, MnO – 0.13, MgO – 40.52, CaO – 3.39, Na₂O – 0.12, K₂O – 0.03, P₂O₅ – 0.02, H₂O⁻ – 0.41, H₂O⁺ – 2.00 и тонко перетертое стекло базальта мокулаевской свиты Норильского района (образцы предоставлены В.А. Радько) состава (мас. %): SiO₂ – 50.02, TiO₂ – 1.85, Al₂O₃ – 14.51, FeO – 14.03, MgO – 5.85, CaO – 10.40, Na₂O – 2.50, K₂O – 0.72. Соотношение перидотита к базальту в системе составляло 1 : 1. Рудная фракция состояла из смеси металлического железа (химически чистый реактив) и синтетического пирротина состава (мас. %): Fe = 57.06, S = 34.60 (Fe_{0.94}S_{1.0}) в соотношении 1 : 2. Количество рудной фракции по отношению к базальту составляло 1 : 3. Для выяснения поведения примесных элементов (МЭ) в рудную часть добавляли по 0.3 мас. % химически чистых реактивов металлических Os, Re, Ni, Co. Использовали два типа источника углеводородного флюида: S-содержащие нефтяные углеводороды и парафин (C_nH_{2n+2}). Нефтяные углеводороды (далее нефть) Волго-Уральского нефтегазового бассейна тип А¹ (по классификации Петрова Ал. А.), залегающие на глубине более 250 м в породах из ангидрита и карбонатов артинского яруса пермского периода (Петров, 1984), содержат 3.9 мас. % серы, 18 мг/кг

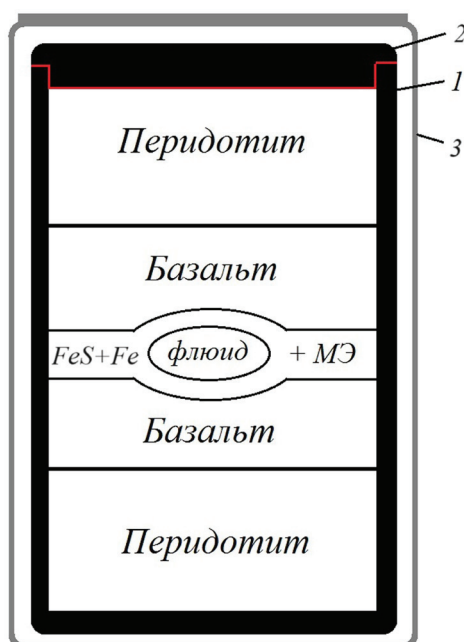


Рис. 1. Схема сборки образца для опыта.
1 – графитовый контейнер, 2 – крышка графитового контейнера, 3 – платиновая ампула.

Fig. 1. Scheme of assembly of the sample for the experiment.

1 – graphite container, 2 – graphite container lid, 3 – platinum ampoule.

никеля (Lakhova et al., 2022). Нефть добавляли в количестве 1.5 мас. %, парафин – 3 мас. %.

Стартовые составы послойно загружали в графитовую ампулу, плотно закрывали собранный графитовый контейнер крышкой, после чего помещали его в платиновую ампулу диаметром 8 мм и герметически заваривали (рис. 1). После опытов ампулы взвешивали, вскрывали, распиливая вдоль, запрессовывали в полистирол и полировали для дальнейшего исследования.

Продукты экспериментов изучали на цифровом сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus (аналитик А. Н. Некрасов). Волнодисперсионный спектрометр использовали для анализа минимальных концентраций Os, Re, Ni, Co, Pt. Исследования выполняли 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, Co – 40 сек; для Os, Re, Pt – 100 сек. При этих условиях пределы обнаружения с вероятностью 99.73 % равны 3 сигма. Результаты анализов обрабатывали с помощью программ INCA ver. 4.06 и Atlas в ИЭМ РАН.

Результаты экспериментальных исследований

На рисунке 2 представлены микрофотографии экспериментальных образцов: а) эксперимент с нефтью б) эксперимент с парафином. В первом опыте образец раскрошился при вскрытии, поэтому внутренние части были изъяты, запрессованы в полистирол и отполированы для дальнейшего изучения (рис. 2 а). Во втором опыте образец сохранил исходное строение и целостность с четкими границами между силикатной и рудной частями (рис. 2 б).

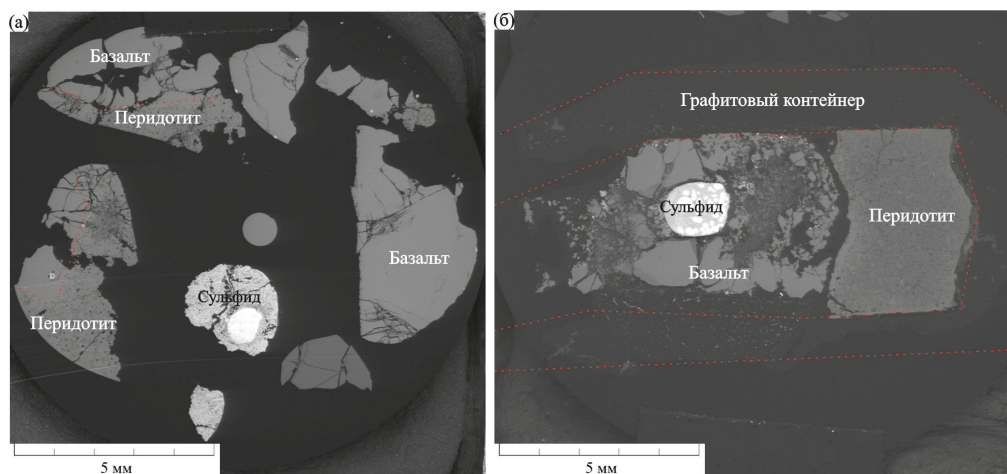


Рис. 2. Микрофотографии полированных образцов после опытов в системе перидотит–базальт–сульфид–С-О-Н-S флюид: а) опыт с нефтью б) опыт с парафином.

Fig. 2. Microphotographs of polished samples after experiments in system peridotite-basalt-sulphide-C-O-H-S fluid: a) oil experiment; b) paraffin experiment.

В таблице 1 приведены представительные химические составы сосуществующих минеральных ассоциаций после опыта в перидотитовой и базальтовой частях.

Таблица 1. Представительные химические составы (мас. %) сосуществующих фаз в перидотитовой и базальтовой зонах экспериментальных образцов в системе перидотит-базальт-сульфид-С-О-Н-S флюид

Table 1. Representative chemical compositions (in wt. %) of coexisting phases in peridotite and basalt zones of experimental samples in the system peridotite-basalt-sulfide-C-O-H-S f

Фазовый состав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Сумма
Исходный Мк базальт	50.02	1.85	14.51	14.03	5.85	10.40	–	2.50	0.72	–	99.88
Система перидотит-базальт-сульфид-нефть											
перидотит	Chr	0.40	0.68	34.38	19.66	11.97	–	31.37	–	–	98.45
	Ol-1	38.61	–	–	13.90	44.12	–	–	–	0.13	96.76
	Ol-2	37.01	–	–	25.09	35.63	0.41	–	–	–	98.14
	L _{M/3}	46.29	1.55	15.67	14.76	3.66	13.40	0.19	2.22	0.33	98.06
базальт	L _{Sil}	43.41	1.28	13.29	22.17	6.94	10.26	–	1.81	–	99.76
Система перидотит-базальт-сульфид-парафин											
перидотит	Chr	0.38	0.15	32.46	9.36	17.84	0.16	38.37	–	–	98.72
	Ol-1	40.61	–	1.31	11.36	45.59	0.42	0.41	–	–	99.70
	Ol-2	37.36	–	0.35	25.84	35.04	0.62	–	–	–	99.20
	Cpx	54.35	–	3.54	1.82	16.97	21.49	1.06	0.67	–	99.92
	En	57.11	–	2.72	5.45	34.12	–	0.18	–	–	99.58
	L _{M/3}	50.35	1.14	16.09	7.47	5.9	11.9	0.45	2.69	0.41	96.39
базальт	L _{Sil}	41.65	1.13	13.24	24.96	6.03	9.03	–	1.69	0.21	98.75

Фазовый состав образцов

Система перидотит–базальт–сульфид–нефть

Перидотитовая часть представлена Ol-Chr респитом, сцементированным межзерновым силикатным стеклом (L_{M/3}) базальтового состава (рис. 3а). Оливин (Ol) зональный, относится к форстериту. Центральная часть более магнезиальная (Mg_{1.71}Fe_{0.29})SiO₄, краевая – более железистая (Mg_{1.5}Fe_{0.5})SiO₄ состава. Хромшпинель (Chr) (Fe,Mg)(Cr,Al)₂O₄ состава относится к Mg-Fe алюмохромитам.

Базальтовая часть представлена закаленным гомогенным стеклом силикатного расплава (L_{Sil}) (рис. 3б), его состав выдерживается по всей площади. В отличие от стартового состава стекла мокулаевского базальта после опыта магнезиальность Mg*=(MgO/MgO+FeO) силикатного расплава уменьшается от 0.29 до 0.24, а также уменьшается количество щелочей (Na₂O+K₂O) от 3.2 до 1.8 мас. % (табл. 1). Концентрация SO₃ в расплаве увеличивается до 0.6 мас. %. В краевых частях силикатной части встречаются множественные сульфидные капли размером 5–10 мкм с признаками жидкостной метал-сульфидной (Ms-Ms) несмесимости по типу «капля в капле» (рис. 3 в). Химический состав капель в мас. %: (Ms) S – 29, Fe – 63, Co – 4, Ni – 4; (Mc) Fe – 79, Co – 11, Ni – 7. Re, Os, Pt ниже предела обнаружения.

Рудная часть закаленного образца состояла из крупной (до 2 мм) сульфидной капли с матрицей Ms, содержащей овальной формы включение главной металлической фазы Mc размером 500×600 мкм (рис. 4а).

Сульфидная Ms матрица, гетерогенного состава содержала закалочные включения Fe-металлической фазы в виде небольших прожилок и каплевидных выделений диаметром до 30–40 мкм (Mc₄ и Mc₅) с высоким содержанием Ni (5–17 мас. %) и Co (9–11 мас. %) (табл. 2, рис. 4б). Согласно обработке микрофотографий в программе Atlas, которая подсчитывает процент-

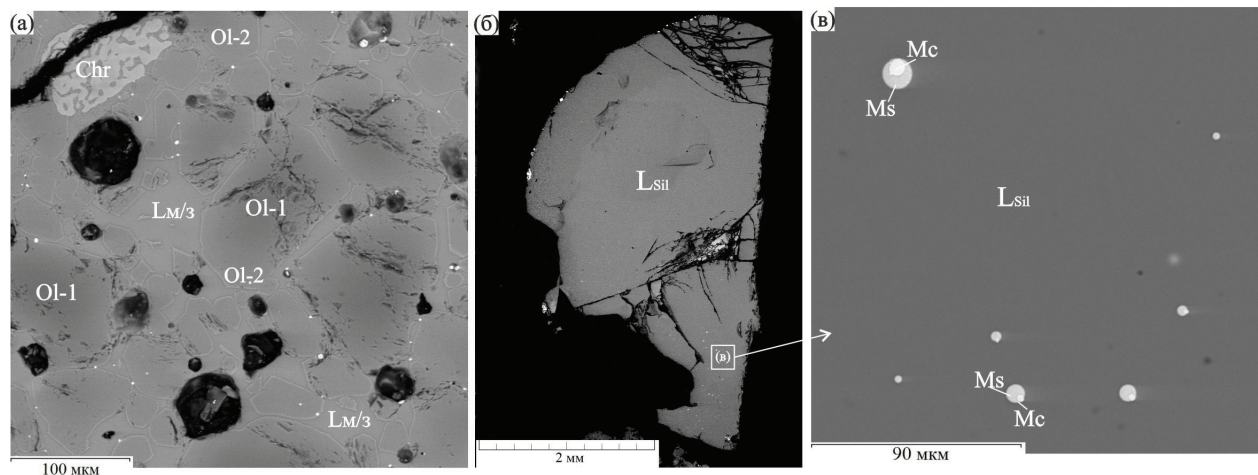


Рис. 3. Микрофотографии в отраженных электронах увеличенных участков закалочных образцов в системе перидотит–базальт–сульфид–нефть: (а) перидотитовая часть, (б) базальтовая часть; (в) расслоенные сульфидно-металлические капли в базальтовом расплаве.

Fig. 3. BSE microphotographs of quenching sample in the peridotite-basalt-sulfide-oil system: (a) peridotite part, (b) basalt part; (c) sulfide-metal droplets in the basalt melt.

ное соотношение сосуществующих фаз на фото, большая сульфидно-металлическая капля на рис. 4 а на 45 % состоит из металлической фазы, на 55 % из сульфидной.

Главная Fe-металлическая фаза Mc в Ms матрице состояла из матрицы Mc_1 с включениями округлой формы зональных выделений Fe-Re-Os-металлических фаз Mc_2 и Mc_3 с переменными концентрациями Re и Os (рис. 4в, табл. 2). Помимо Fe-Re-Os включений, в матрице Mc_1 встречаются продукты захвата сульфидного расплава Ms . В составе матрицы главной металлической капли фаза Mc_1 составляет 43 %; Mc_2 – 45 %, Mc_3 – 12 % от общей площади поверхности капли.

Система перидотит–базальт–сульфид–парафин

Химические составы сосуществующих минеральных ассоциаций после опыта в перидотитовой и базальтовой частях приведены выше в таблице 1.

Перидотитовая часть представлена оливином, энстатитом, клинопироксеном и хромшпинелью, сцементированными межзерновым силикатным стеклом базальтового состава (рис. 5а).

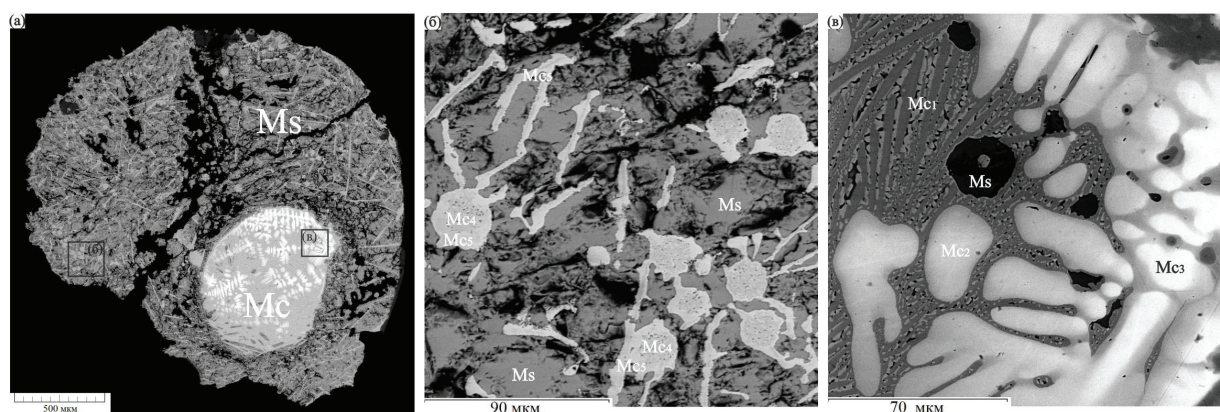


Рис. 4. Микрофотографии в отраженных электронах рудной части образца. Расслоение FeS–Fe–C расплава на Fe-сульфидный (Ms) и Fe-металлический (Mc) расплавы: а) общий вид сульфидно-металлической капли; б) увеличенный участок сульфидной матрицы Ms с металлическими включениями Mc_4 и Mc_5 , в) увеличенный участок Fe-металлической капли с матрицей Mc_1 и включениями Mc_2 и Mc_3 .

Fig. 4. BSE micrographs of the ore part of the sample. Liquation of FeS–Fe–C melt on Fe-sulfide (Ms) and Fe-metallic (Mc) melts: a) general view of sulfide-metal drop; b) enlarged section of sulfide matrix Ms with metal inclusions Mc_4 and Mc_5 , c) enlarged section of the Fe-metallic drop with matrix Mc_1 and inclusions of Mc_2 and Mc_3 .

Оливин зональный, относится к форстериту. Центральная часть более магниевая ($Mg_{1.75}Fe_{0.25}$) SiO_4 , краевая – более железистая ($Mg_{1.5}Fe_{0.5}$) SiO_4 состава. Энстатит представлен в виде крупных, удлиненных таблитчатых выделений $MgSiO_3$ состава, окруженный крупными (до 200 мкм) зернами клинопироксена, относящегося к диопсиду $CaMgSi_2O_6$ состава и редкими зернами хромита (Fe,Mg) $(Cr,Al)_2O_4$ состава.

Таблица 2. Представительные химические составы сосуществующих фаз в рудной части образца в системе перидотит–базальт–сульфид–нефть

Table 2. Representative chemical compositions of coexisting phases in ore part of the sample in the peridotite-basalt-sulfide-oil system

Элемент	Ms капля			Mc капля			Валовый состав	
	Матрица	Включения		Матрица	Включения			
	Ms	Mc ₄	Mc ₅	Mc ₁	Mc ₂	Mc ₃	Ms	Mc
S	35.67	0.37	1.00	—	—	—	24.94	2.30
Fe	60.50	85.13	70.46	79.64	72.93	63.75	55.85	80.44
Co	1.61	8.77	11.24	6.64	6.84	5.62	2.72	6.48
Ni	1.03	5.34	16.56	3.26	3.78	2.96	3.82	3.46
Re	0.21	—	—	3.80	7.62	11.45	—	4.99
Os	0.33	—	—	0.39	3.80	9.80	—	1.42
Pt	0.49	—	—	0.41	0.24	0.22	—	0.24
Сумма	99.83	99.61	99.26	94.14	95.21	93.80	87.38	99.33

Базальтовая часть представлена закаленным гомогенным стеклом силикатного расплава (L_{sil}) (табл. 1, рис. 5 б). В отличие от стартового состава стекла мокулаевского базальта после опыта магниевость $Mg^* = (MgO/MgO+FeO)$ силикатного расплава уменьшается от 0.29 до 0.19, а сумма щелочей (Na_2O+K_2O) уменьшается от 3.2 до 1.9 мас. %. Концентрация SO_3 в расплаве возрастает до 0.8 мас. %. В краевых частях силикатной части встречаются сульфиды с закалочными металлическими фазами, а также сульфидные капли размером до 50 мкм с признаками жидкостной метал-

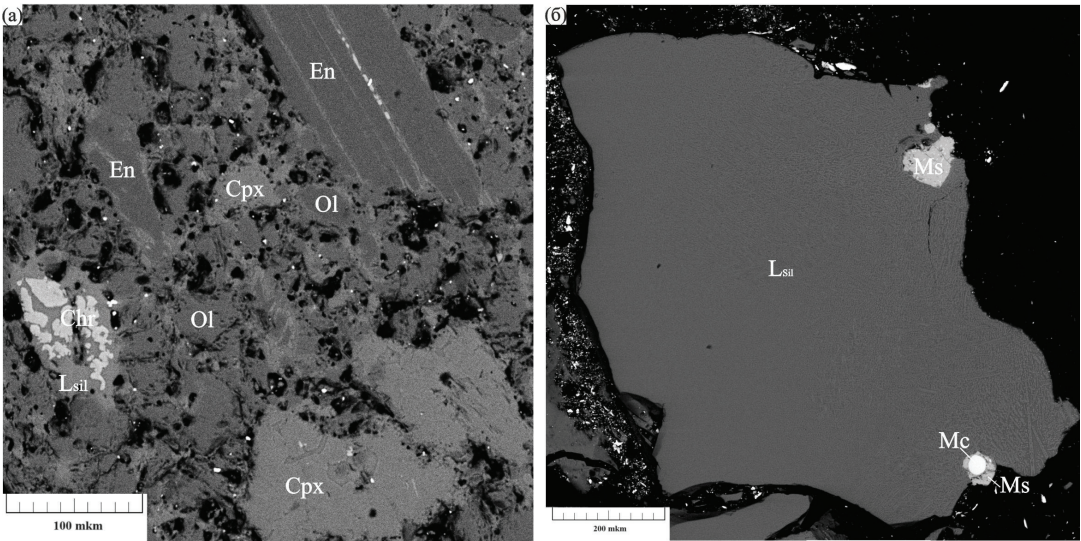


Рис. 5. Микрофотографии в отраженных электронах перидотитовой (а) и базальтовой (б) частей образца в системе перидотит–базальт–сульфид–парафин.

Fig. 5. BSE micrographs of peridotite (a) and basalt (b) parts of the sample in the peridotite-basalt-sulfide-paraffin system.

сульфидной (Mc-Ms) несмесимости (рис. 5 б). Химический состав капель в мас. %: (Ms) S – 35, Fe – 59, Co – 4, Ni – 2; (Mc) Fe – 62, Co – 8, Ni – 5, Re – 19, Os – 3.

Таблица 3. Представительные химические составы сосуществующих фаз в рудной части образца в системе перидотит–базальт–сульфид–парафин

Table 3. Representative chemical compositions of coexisting phases in ore part of the sample in the peridotite-basalt-sulfide-paraffin system

Элемент	Ms капля		Mc капля			Валовый состав	
	Матрица	Включения	Матрица	Включения			
	Ms	Mc ₄	Mc ₁	Mc ₂	Mc ₃	Ms	Mc
S	35.28	0.28	—	—	—	28.93	1.49
Fe	59.60	78.45	76.05	67.39	56.63	61.77	75.93
Co	2.06	11.57	7.92	7.97	6.11	4.77	7.96
Ni	2.03	9.19	4.86	5.05	3.79	5.05	4.81
Re	—	—	4.14	8.76	12.27	—	5.22
Os	—	—	1.43	9.66	21.71	—	2.69
Сумма	98.97	99.50	94.40	98.84	100.50	100.52	98.1

Рудная часть закаленного образца представлена крупной каплей (около 1 мм) Fe-металлической фазы Mc, состоящей из матрицы Mc₁ с включениями округлой формы зональных выделений Fe-Re-Os-металлических фаз Mc₂ и Mc₃ с переменными концентрациями Re и Os (рис. 6 а, табл. 3). Также в металлической матрице встречаются продукты захвата сульфидного расплава Ms. Матрица металлической капли Mc₁ составляет 39 % от всей поверхности капли; 25 % – Mc₂, 30 % – Mc₃ и 6 % составляют сульфидные включения Ms.

В данном опыте, в отличие от опыта с нефтью, в рудной части вокруг Fe-металлической капли Mc сохранились лишь отдельные фрагменты сульфидной фазы Ms с матрицей пирротинового (FeS) состава, содержащей включения закалочных Fe-металлических фаз в виде прожилок и каплевидных выделений (Mc₄) диаметром до 30-40 мкм с концентрацией Co до 12 мас. % и Ni до 10 мас. % (табл. 3, рис. 6 б).

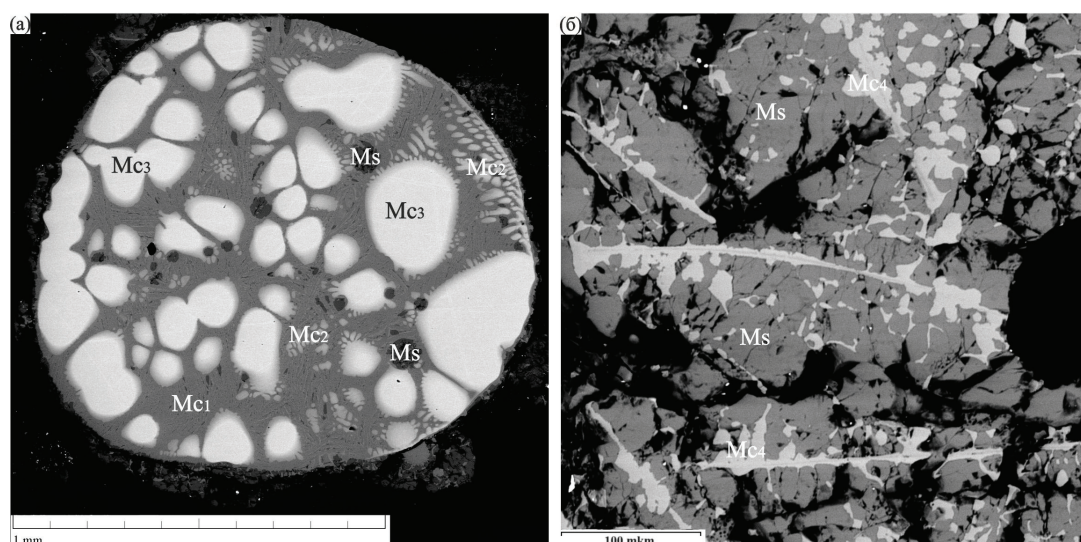


Рис. 6. Микрофотографии в отраженных электронах рудной части образца в системе перидотит–базальт–сульфид–парафин: а) общий вид расслоенной металлической капли с матрицей Mc₁ и включениями Mc₂ и Mc₃; б) сульфидная часть, представленная матрицей Ms с металлическими включениями Mc₄.

Fig. 6. BSE micrographs of the ore part of the sample in the peridotite-basalt-sulfide-paraffin system: a) general view of metal drop with matrix Mc₁ and inclusions Mc₂ and Mc₃; b) sulfide part represented by Ms matrix with metal inclusions Mc₄.

Распределение Ni, Co, Re, Os и Pt между Fe-металлической и Fe-сульфидной фазами

Несомненный интерес вызывает изучение распределения и фракционирования Ni, Co, Re, Os и Pt в металл-сульфидных системах при Mc-Ms расслоении рудообразующего FeS–Fe–C расплава.

Концентрации Re, Os и Pt в Fe-сульфидной фазе составляют до 0.5 мас. % в матрице Ms и полностью отсутствуют в металлических закалочных фазах Mc₄ и Mc₅. Основная концентрация этих элементов приходится на металлическую каплю Mc (рис. 4, табл. 2). Матрица Fe-металлической капли Mc₁ характеризуется минимальной концентрацией Re (до 4 мас. %) и Os (до 0.4 мас. % в опытах с нефтью и до 1.5 мас. % в опытах с парафином), максимальной концентрацией Pt (до 0.4 мас. %), значения Ni и Co во всех трех фазах Mc₁₋₃ меняются незначительно 3–4 и 6–7 мас. % соответственно. Максимальные концентрации Re (до 12 мас. %) и Os (до 10 мас. % в опытах с нефтью и до 22 мас. % в опытах с парафином) наблюдаются в Mc₃.

В системе перидотит-базальт-сульфид-нефть коэффициенты разделения (D^i Mc/Ms) и распределения (Kd^{ij} Mc/Ms) между Fe-металлическим и Fe-сульфидным расплавами, представленные в таблице 4, рассчитывались исходя из состава сульфидной матрицы Ms и валового состава Mc капли (полученного при анализе расширенным пучком зонда по площади Fe-металлической капли, включающим все три металлические фазы Mc₁, Mc₂ и Mc₃).

D (Mc/Ms) Co, Ni, Re и Os > 1 (3.36 – 4.02 – 4.3 – 23.76 соответственно) возрастали в последовательности: Ni < Co < Os < Re. Максимальным сродством к Fe-металлической фазе обладает Re. Платина с D (Mc/Ms) < 1 предпочтительнее распределяется в сульфидную фазу.

Таблица 4. Концентрации S, Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt (мас. %) в Mc и Ms фазах, коэффициенты разделения между Mc и Ms расплавами, отношения и коэффициенты распределения отдельных элементов

Table 4. Concentrations of S, Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt (wt.%) in Mc and Ms phases, partition coefficients between Mc and Ms melts, ratios and distribution coefficients of individual elements

Элемент	Mc	Ms	D Mc/Ms
S	2.3	35.67	0.06
Fe	80.44	60.50	1.33
Co	6.48	1.61	4.02
Ni	3.46	1.03	3.36
Re	4.99	0.21	23.76
Os	1.42	0.33	4.3
Pt	0.24	0.49	0.49
Отношение	в Mc	в Ms	Kd Mc/Ms
Re/Os	3.51	0.63	5.57
Pt/Os	0.17	1.48	0.11
Re/Pt	20.79	0.43	48.35
Ni/Co	0.53	0.64	0.83

Обсуждение результатов и выводы

Фазовые соотношения системы перидотит-базальт-сульфид–C–O–H–S флюид при 0.5 ГПа, 1250 °C свидетельствуют о частичном плавлении с образованием в перидотитовой части Ol ± Crx-Chr ассоциации, сцементированной межзерновым силикатным стеклом базальтового состава, а в рудной части – гетерогенной сульфидно-металлической фазы с Fe-сульфидной матрицей и включениями Fe-металлической фазы. Структурные соотношения между ними, форма выделения включений Fe-металлической фазы дают основание предполагать ликвационную природу Mc и Ms фаз.

Одним из главных результатов проведенных исследований является формирование расслоенных сульфидно-металлических капель в базальтовом расплаве, как в системе с нефтью, так и в системе с парафином, что свидетельствует об эффективном взаимодействии серы и углерода C–O–H–S флюида с силикатным расплавом.

В системе перидотит-базальт-сульфид-нефть силикатный расплав при взаимодействии с S-содержащими нефтяными углеводородами насыщался серой и углеродом, в результате чего наблюдалась сульфидно-силикатная ликвация с разделением сульфидного расплава на сульфидную и металлическую жидкости. В то же время, концентрации Re, Os, Pt как в Мс, так и в Мs расплавах ниже предела обнаружения на микрозонде (0.01 мас. %). Следовательно, микроэлементы из рудной части не переносились углеводородным флюидом. Отсутствие привноса рудных элементов в Мс и Мs расплавы свидетельствует о низкой экстрагирующей и транспортной способности в отношении рудных элементов С-О-Н-S флюида, состав которого определялся разложением нефти.

В системе перидотит-базальт-сульфид-парафин также наблюдалась сульфидно-силикатная ликвация с разделением сульфидного расплава на сульфидную и металлическую жидкости. При закатке из сульфидного расплава выпадали Fe-металлические фазы, а Мс фаза характеризовалась повышенными концентрациями рения и осмия, что указывает на вынос этих элементов С-О-Н флюидом из рудной части и свидетельствует о высокой экстрагирующей и транспортной способности флюида в отношении рудных элементов, состав которого определялся разложением парафина.

Различные концентрации рудных элементов в металлическом и сульфидном расплавах в экспериментах с нефтью и парафином (источниками углеводородного флюида), указывают на различный состав флюида, определяемый его источником, а также свидетельствуют о различной экстрагирующей и транспортной способности флюида.

Таким образом, S-содержащие нефтяные углеводороды и парафин являются надежным источником С-О-Н-S флюида с восстановительными свойствами, оказывающим в сульфидно-силикатных системах эффективное и сложное влияние на фазовый состав рудной фракции. Fe-металлическая и Fe-сульфидная фазы насыщались рудными микроэлементами, в результате чего в Мs матрице и Мс включениях образовывались закалочные металлические фазы переменного состава. Суммы анализов металлических фаз (94–96 мас. %) подтверждают данные (Buono et al., 2013) о растворении углерода в металлических расплавах от 3 до 5 мас. %. Значимые концентрации серы в металлическом расплаве (до 2 мас. %) и коэффициенты разделения серы D (Мс/Мs) свидетельствуют о ее растворимости в Fe-металлических расплавах.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки экспериментальной модели сульфидной ликвации базальтовой магмы при контаминации ее серой, углеродом и рудным веществом.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-27-00356.

Литература

1. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа // *Металлургия*. 1986. С. 440.
2. Виноградов А. П., Гриненко Л. Н. О влиянии вмещающих пород на изотопный состав серы рудных сульфидов // *Геохимия*. 1964. № 6. С. 491–499.
3. Горбачев Н. С., Гриненко Л. Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского месторождения сульфидных руд (Норильский район) в связи с вопросами его генезиса // *Геохимия*. 1973. № 8. С. 1127–1136.
4. Горбачев Н. С., Осадчий Е. Г. Несмесимость в расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет // *ДАН СССР*. 1980. Т. 255. № 3. С. 693–697.
5. 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 = 1100–1250 °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>.
6. Горбачев Н. С., Костюк А. В., Горбачев П. Н., Некрасов А. Н., Султанов Д. М. Металл-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>.
7. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. *Геохимия изотопов серы*. М. Изд-во: Наука. 1974. 274 с.

8. Кривцов А. И., Кочнев-Первухов В. И., Конкина О. М. и др. Cu–Ni–МПГ месторождения Норильского типа. М. Изд-во: ЦНИГРИ, 2001.
9. Лихачев А. П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения: механизмы накопления, новые источники и методы получения рудных веществ // Руды и металлы. 2002. № 5. С. 9–22.
10. Маракушев А. А., Панеях Н. А., Маракушев С. А. Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. М. Изд-во: ГЕОС. 2014. С. 183.
11. Налдретт А. Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. СПб. Изд-во: СПб. ун-та. 2003. 488 с.
12. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М. Изд-во: Наука. 1984. 280 с.
13. Рябов В. В., Павлов А. Л., Лопатин Г. Г. Самородное железо сибирских траппов. 1985. Новосибирск. Изд-во: Наука. С. 169.
14. Рябов В. В., Симонов О. Н., Снисар С. Г., Боровиков А. А. Источник серы сульфидных месторождений в траппах сибирской платформы по изотопным данным // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1176–1194. <http://dx.doi.org/10.15372/GiG20180804>.
15. Buono A. S., Dasgupta R., Lee C. T. A., 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 120. P. 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.024>.
16. Corgne A., Wood B. J., Fei Y. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. No. 9. P. 2409–2416. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.001>.
17. 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>.
18. Gorbachev N. S., Osadchii E. G., Baryshnikova G. V. Immiscibility in Ore-Silicate Melts as a Factor in the Early Differentiation of Meteorites and Planets // *Lunar and Planetary Science Conference*. 1980. V. 11. P. 348–350.
19. 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>.
20. Lakhova A. I., Petrov C. M., Balitsky V. S., Setkova T. V., Plotnikova I. N., Balitskaya L. V., Golunova M. A., and Bublikova T. M. Experimental study of hydrothermal fluid interaction on changes in oil hydrocarbons of different genotypes // *Experiment in GeoSciences*. 2022. V. 28(1). P. 98–101.
21. Pedersen A. K. Basaltic glass with high-temperature equilibrated immiscible sulphide bodies with native iron from Disko, Central West Greenland // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 69. No. 4. P. 397–407.
22. Raghavan V. The C–Fe–S (Carbon–Iron–Sulfur) system. *J. Alloy Phase Diag.* 1988. V. 4. No. 2. P. 133–142.
23. Wang C., Hiram J., Nagasaka T., Ban-Ya S. Phase equilibria of liquid Fe–S–C ternary system. *ISIJ international*. 1991. V. 31(11). P. 1292–1299.
24. Wood B. J., Li J., Shahar A. Carbon in the core: its influence on the properties of core and mantle // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2013. V. 75(1). P. 231–250. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.8>.