

Экспериментальные исследования фазовых соотношений и распределения элементов при взаимодействии базальта с мергель-ангидритовой породой

Костюк А. В.^{ID}, Горбачев Н. С., Новиков М. П., Некрасов А. Н., Султанов Д. М.

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

Аннотация. Приводятся результаты экспериментального исследования фазовых соотношений и распределения элементов при взаимодействии базальтового расплава с мергель-ангидритовой породой при 1250 °С, 0.1 МПа. Опыты проводили в высокотемпературной печи при 1 атм, 1250 °С в ИЭМ РАН. В результате проведенных исследований было установлено, что восстановление сульфатной серы ангидрита до сульфидной, образование сульфидного расплава, а также экстракция им Ni, Cu и других рудных элементов происходит одновременно, в очень короткое время, а с учетом геологического масштаба времени – практически мгновенно. В мергель-ангидритовой породе наблюдаются повышенные значения концентраций, нормированные к примитивной мантии, в ряду ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm), у большинства редких элементов, среди которых тугоплавкие W, Nb, Ta, Mo, а также Cs, Tl, Rb, Ba, Th, U, Be. Во всех экспериментальных и исходных образцах зафиксированы минимумы концентраций Cr, Ni, Co, а в мергель-ангидритовой породе еще и у Cu, Zn, Sc. В экспериментальных базальтовых расплавах наблюдается уменьшение концентраций Ni, Cu, Co, Pt в зависимости от длительности эксперимента. Такой эффект может быть связан с увеличением скорости мобилизации элементов из базальтового расплава в сульфидный с увеличением времени плавления.

Ключевые слова: базальт, сульфид, ангидрит, расслоение, флюид, эксперимент.

Experimental studies of phase relations and element distribution during interaction of basalt with marl-anhydrite rock

Kostyuk A. V.^{ID}, Gorbachev N. S., Novikov M. P., Nekrasov A. N., Soultanov D. M.

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

Abstract. The results of experimental study of phase relations and element distribution during the interaction of basalt melt with marl-anhydrite rock at 1250 °C, 0.1 MPa are presented. The experiments were carried out in a high-temperature furnace at 1 atm, 1250 °C in IEM RAS. As a result of these studies, it was found that the reduction of anhydrite sulfate sulfur to sulfide sulfur, the formation of sulfide melt, as well as the extraction of Ni, Cu and other ore elements occurs simultaneously, in a very short time, and taking into account the geological time scale – almost instantaneously. In the marl-anhydrite rock, increased values of concentrations normalised to the primitive mantle are observed in the LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm) for most rare elements, including W, Nb, Ta, Mo, as well as Cs, Tl, Rb, Ba, Th, U, Be. In all experimental and initial samples, the minimum concentrations of Cr, Ni, Co, and in the marl-anhydrite rock also of Cu, Zn, and Sc were observed. In the experimental basaltic melts, a decrease in the concentrations of Ni, Cu, Co, and Pt is observed depending on the duration of the experiment. This effect may be related to the increase in the rate of mobilisation of elements from basaltic melt to sulphide melt with increasing melting time.

Key words: basalt, sulphide, anhydrite, liquation, fluid, experiment.

Введение

История изучения уникальных сульфидных месторождений Норильского района насчитывает не один десяток лет полевых и лабораторных исследований, в результате которых были предложены различные гипотезы и модели, описывающие их генезис. Тем не менее, ни одна из предложенных на сегодняшний день моделей образования магматических сульфидных платино-медно-никелевых месторождений Норильска не является окончательной (Криволицкая, 2024).

Экспериментальные исследования имеют приоритетное значение при изучении механизма образования сульфидного расплава в базальтовой магме, являющегося главным фактором формирования сульфидных месторождений (Kavanagh et al., 2015; Yao, Mungall, 2021; Горбачев и др., 2023). Особое внимание при изучении месторождений Норильского района уделялось исследованиям кон-

таминации базальтовых расплавов компонентами серосодержащих пород осадочной толщи (Горбачев, Гриненко, 1973; Гриненко, 1984; Горбачев и др., 2021), решению проблемы источника тяжелого изотопа серы ^{34}S сульфидов (Рябов, 2018; Кетров и др., 2023), а также большое значение в последнее время имеют работы, исследующие роль летучих веществ в магматических сульфидных рудных системах (Mungall et al., 2015; Iacono-Marziano et al., 2022; Barnes et al., 2023).

Предположения о возможности ассимиляции магмами рудоносных интрузивов «тяжелой» серы из корового источника подтверждаются данными о присутствии рециклированного корового материала в магматических образованиях района, доля которого оценивается в 30–40 % (Sobolev et al., 2004). Однако, физико-химические механизмы ассимиляции магмами серы, углерода и других компонентов осадочной толщи, а также их роль в процессах ликвации, дифференциации и рудоносности трапповой магмы все еще недостаточно изучены.

В данной работе приводятся результаты экспериментального воспроизведения контаминации базальтового расплава, близкого по составу к родоначальному расплаву рудоносных норильских интрузивов, осадочными породами платформенного чехла на примере системы базальт-мергель-ангидритовая порода при 1 атмосфере и 1250 °С.

Экспериментальная методика и анализ образцов

Эксперименты при атмосферном давлении проводили в усовершенствованных высокотемпературных печах типа КАО–40 с использованием экспериментального алундового ансамбля типа тигель-в-тигле с порошковым затвором из Al_2O_3 и внутренним буфером в отдельном тигле.

Исходными веществами служили образцы пород Норильского района: тонко перетертое стекло базальта мокулаевской свиты состава (мас. %): SiO_2 – 47.65, TiO_2 – 1.26, Al_2O_3 – 15.31, FeO – 12.92, MgO – 7.30, CaO – 10.72, Na_2O – 2.09, K_2O – 0.38, SO_3 – 0.02 и мергель-ангидритовая осадочная порода состава: SiO_2 – 45.56, TiO_2 – 0.58, Al_2O_3 – 10.80, FeO – 5.60, MgO – 10.52, CaO – 19.10, Na_2O – 0.25, K_2O – 3.0, SO_3 – 4.4 (образцы предоставлены В. А. Радько, «Норильскгеология»). Буферная смесь $\text{BaO}-\text{C}-\text{BaCO}_3-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, близкая к QFM буферу, оказалась наиболее подходящей для контроля летучести $f\text{O}_2$ в экспериментах при атмосферном давлении.

Экспериментальный образец во внутреннем тигле состоял из тонкого порошка базальтового стекла, в который погружали специально выпиленный кубической формы образец мергель-ангидритовой породы со сторонами 3–5 мм (схема сборки на рис. 1). Собранный экспериментальный ансамбль помещали в разогретую до 1250 °С печь, после чего закрывали ее, доводили температуру до 1250 °С и выдерживали 2, 3.5 или 5 часов. Закалку опытов осуществляли путем вынимания тиглей из горячей зоны печи на воздух. После остывания тигли с образцами распиливали пополам в продольном направлении, полировали и подготавливали для дальнейшего изучения.

Таблица 1. Таблица экспериментов
Table 1. The table of experiment

№ опыта	T, °C	P, МПа	Стартовый состав	Время, час	Буфер
NG4	1250	0.1	базальт – мергель-ангидрит	2	$\text{BaCO}_3+\text{BaO}+\text{C}+\text{WM}$
NG10	1250	0.1	базальт – мергель-ангидрит	3.5	$\text{BaCO}_3+\text{BaO}+\text{C}+\text{WM}$
NG16	1250	0.1	базальт – мергель-ангидрит	5	$\text{BaCO}_3+\text{BaO}+\text{C}+\text{WM}$

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). Пределы обнаружения с вероятностью 95 % равны 2σ . Результаты анализов обрабатывали с помощью программ INCA ver. 4.06 и Atlas в ИЭМ РАН.

Содержания элементов-примесей в исходных и экспериментальных образцах определены методом масс-спектрометрии (ИСП-МС) с индуктивно-связанной плазмой (X Series 2, Thermo Elemental, США) в Аналитическом сертификационном испытательном центре ФГБУН Институт

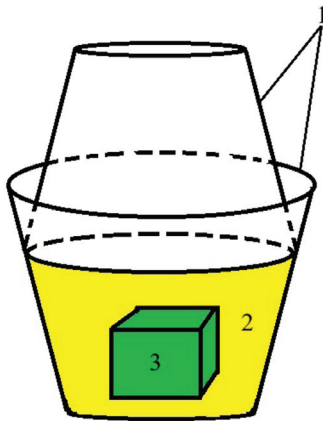


Рис. 1. Схема сборки экспериментальных образцов в высокотемпературной печи при 0.1 МПа, 1250 °С по методике «тигель в тигле»: 1 – алундовые тигли, 2 – порошок базальта; 3 – мергель-ангидритовая порода

Fig. 1. Scheme of experimental samples assembly in high-temperature furnace at 0.1 MPa, 1250 °C by ‘crucible in crucible’ technique: 1 – alund crucibles; 2 – basalt powder; 3 – marl-anhydrite rock

проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка, АСИЦ ИПТМ РАН, аналитик В. К. Карандашев). Определение элементного состава образцов горных пород проводили по методике НСАМ 499-АЭС/МС (редакция 2022 г., ФР.1.31.2017.26932).

Состав исходных пород

Мокулаевский базальт Норильского района на 47 % сложен плагиоклазом основного типа An_{71} (содержание анортитовой компоненты ($Ca \cdot 100 / (Ca + Na)$ ат. % $\sim 71\%$); на 15 % оливином ($Mg_{0.8}Fe_{1.2}$) SiO_4 состава, на 27 % орто- и клинопироксенами, на долю ильменита и титано-магнетита приходится 9 %. Около 2 % составляют включения межзернового расплава и менее 0.5 % – сульфидные включения в виде халькопирита (рис. 2 а). Образец базальта плавил, изготавливая из него специальным образом стекло, которое после перетиралось и использовалось во всех экспериментах.

Мергель-ангидритовая порода зубовской свиты (D_1 zb) представлена массивным образцом слоистого известковистого мергеля, в котором около 40 % составляют слои кальцита, 20 % приходится на ангидрит и около 5 % занимают сульфидные фазы в виде пирита. Оставшиеся 35 % сложены мелкодисперсной смесью из глинистых и карбонатных минералов, с отдельными включениями К-На полевых шпатов и нифелина (темно-серые слои на рис. 2 б).

Фазовый и химический состав мокулаевского базальта и мергель-ангидритовой породы представлены в табл. 2.

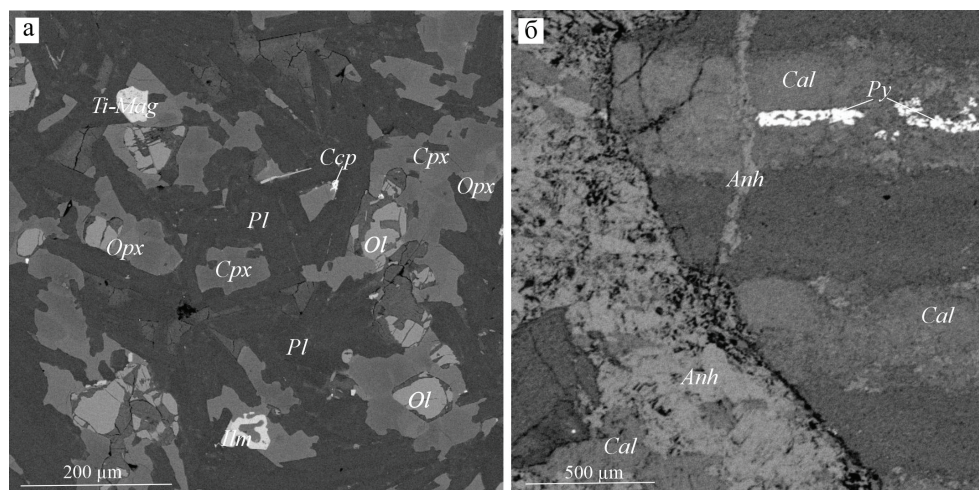


Рис. 2. Микрофотографии полированных поверхностей образцов в отраженных электронах, характеризующие минеральный состав и текстуру: а – мокулаевского базальта; б – мергель-ангидритовой породы. Ol – оливин, Pl – плагиоклаз, Cpx – клинопироксен, Opx – ортопироксен, Ilm – ильменит, Ti-Mag – титано-магнетит, Cal – кальцит, Anh – ангидрит, Csp – халькопирит, Py – пирит

Fig. 2. BSE micrographs of polished surfaces of samples characterising mineral composition and texture: а – Moku-laev basalt; б – marl-anhydrite rock. Ol – olivine, Pl – plagioclase, Cpx – clinopyroxene, Opx – orthopyroxene, Ilm – ilmenite, Ti-Mag – titanium-magnetite, Cal – calcite, Anh – anhydrite, Csp – chalcopirite, Py – pyrite

Таблица 2. Представительный фазовый состав мокулаевского базальта и мергель-ангидритовой породы (мас. %)
Table 2. Representative phase composition of Mokulaev basalt and marl-anhydrite rock (wt. %)

Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Сумма
Мокулаевский базальт										
Pl	49.31	0.06	28.48	1.05	0.15	13.25	3.42	0.31	0.06	96.09
Opx	50.22	0.58	0.69	24.75	16.91	4.41	0.19	0.05	0.07	97.87
Ol	33.54	0.05	0.18	44.1	20.98	0.34	0.18	0.02	0.01	99.40
Cpx	50.20	0.72	1.72	10.81	14.50	18.54	0.35	0.04	0.05	96.93
Ilm	0.16	49.96	0.15	45.84	2.56	0.16	0.10	0.05	0.05	99.03
Ti-Mgt	0.59	23.34	1.61	67.04	0.23	0.25	0.19	0.02	0.01	93.28
L _{M/3}	39.72	0.19	7.29	24.69	12.74	2.00	0.19	0.06	0.09	86.97
Мергель-ангидритовая порода										
Cal	0.10	н/о	0.05	–	–	57.09	–	0.03	0.40	57.67
Anh	–	н/о	0.20	–	0.06	41.09	0.05	0.06	57.83	99.29
Nph	40.68	н/о	16.05	7.62	20.54	1.22	0.30	6.77	0.03	93.21
Or	62.67	н/о	17.48	0.25	0.10	1.81	0.27	16.85	0.06	99.49
Ab	57.95	н/о	16.77	1.58	0.49	0.38	7.51	1.78	4.10	90.56

Примечание. н/о – не определяли. Note. n/d – not determined.

Результаты экспериментальных исследований

Результаты экспериментов представлены на рис. 3 (микрофотографии продольных разрезов образцов) и в табл. 3 (средние химические составы базальтовых расплавов).

После опытов в продольном разрезе наблюдалось всплывание ксенолитов, обогащенных летучими в первые два–три часа эксперимента с образованием реакционной каймы. Их дегазация приводила к образованию большого количества пузырей в верхней части образца (рис. 3). Через 3.5 ч. наблюдалось частичное растворение ксенолита, а через 5 ч. – полное плавление с гомогенизацией базальтового расплава, образующего при закалке стекло. Параметром степени гомогенизации базальтового расплава при растворении мергель-ангидритовой породы служил горизонтальный вид тренда концентраций порообразующих оксидов в стекле вдоль выбранного профиля от контакта ксенолит–базальт, а при полном растворении ксенолита – в вертикальном разрезе тигля (зеленые стрелки на рис. 3). Средние химические составы базальтовых расплавов приведены в табл. 3, анализ снимали расширенным пучком зонда с шагом в 5 мм.

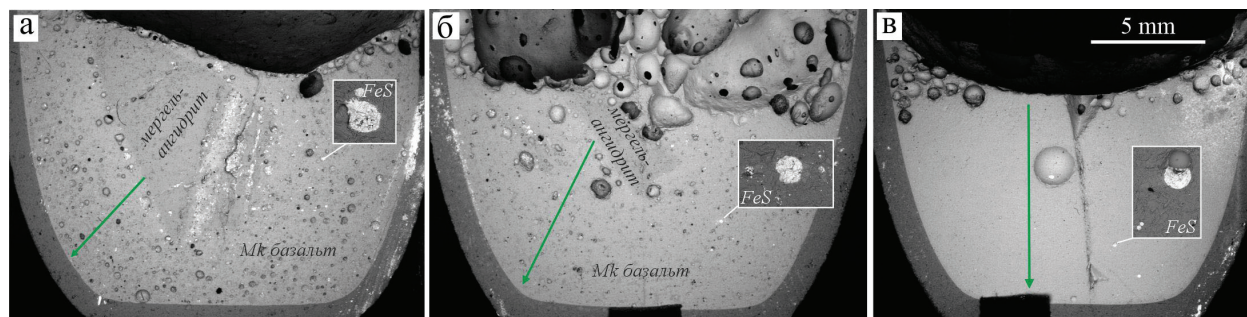


Рис. 3. Микрофотографии в отраженных электронах продольных разрезов экспериментальных образцов при 1250 °C, 0.1 МПа в системе базальт–мергель-ангидритовая порода через: а – 2 ч. плавления; б – 3.5 ч. плавления; в – 5 ч. плавления

Fig. 3. BSE micrographs of longitudinal sections of experimental samples at 1250 °C, 0.1 MPa in basalt-marl-anhydrite rock system after: a – 2 h of melting; б – 3.5 h of melting; в – 5 h of melting

Таблица 3. Средний химический состав расплавов вдоль профиля сканирования (мас. %)
Table 3. Chemical composition of melts along the scanning profile (wt. %)

Оксид	Время, ч.	Погрешность	Время, ч.	Погрешность	Время, ч.	Погрешность
	2	(n = 7)	3.5	(n = 9)	5	(n = 7)
SiO ₂	43.63	± 1.64	41.57	± 4.04	44.28	± 0.67
TiO ₂	1.32	± 0.19	1.27	± 0.23	1.22	± 0.04
Al ₂ O ₃	13.92	± 0.17	13.94	± 1.50	14.55	± 0.28
FeO	9.7	± 0.67	10.72	± 1.53	10.77	± 0.50
MgO	4.8	± 0.45	6.1	± 0.32	7.72	± 0.35
MnO	0.12	± 0.11	0.18	± 0.11	0.25	± 0.07
CaO	9.47	± 0.39	10.31	± 0.89	11.91	± 0.58
Na ₂ O	1.7	± 0.03	1.79	± 0.30	2.19	± 0.31
K ₂ O	3.05	± 0.44	1.33	± 0.84	0.63	± 0.11
SO ₃	0.3	± 0.06	0.26	± 0.10	0.22	± 0.17
Сумма	92.77		87.47		93.74	

Примечание. n – количество точек анализа расширенным зондом вдоль профиля сканирования.
Note. n – number of points of analysis by the extended probe along the scanning profile.

По сравнению с исходным базальтом, в силикатном расплаве после опытов наблюдается снижение концентраций Al₂O₃, FeO и TiO₂ и увеличение концентраций MgO и SO₃, при этом содержания Al₂O₃, TiO₂ и SO₃ возрастают, а FeO и MgO снижаются при увеличении длительности эксперимента. Содержание щелочей сильно отличается от стартового состава через 2 ч. плавления – резко возрастает концентрация K₂O и уменьшается концентрация Na₂O (табл. 3). Полное растворение с гомогенизацией базальтового расплава наблюдалось через 5 ч. плавления.

Плавление ксенолита сопровождалось растворением исходных сульфидных фаз (FeS₂) с образованием сульфидных глобул пирротинового состава (FeS) в силикатной матрице. В результате активной дегазации в первые 3 ч. эксперимента, сульфидные капли концентрировались как в матрице, так и оседали на стенках газовых пузырей в силикатном расплаве, а через 5 ч. сульфиды концентрировались в плотной матрице базальтового расплава. Гомогенные сульфидные капли размером от 10 до 100 мкм имели нечеткие контуры (рис. 4). Металлических фаз не обнаружено, концентрации Ni и Cu в сульфидных расплавах возрастали с увеличением длительности эксперимента и составляли 1.0–3.7 и 0.6–5.8 мас. % соответственно.

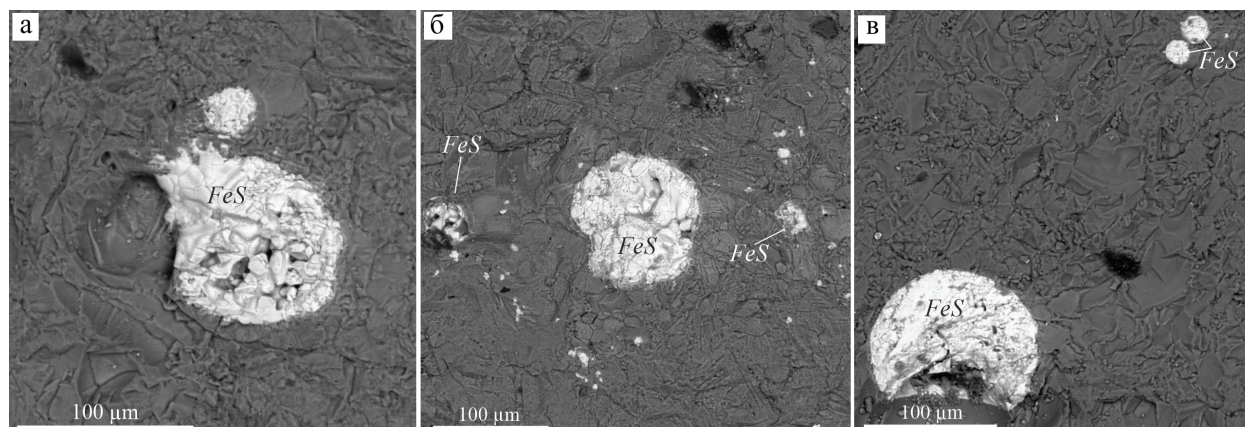


Рис. 4. Микрофотографии в отраженных электронах сульфидных капель в силикатной матрице в опытах при 0.1 МПа, 1250 °С через: а – 2 ч. плавления; б – 3.5 ч. плавления; в – 5 ч. плавления системы базальт–мергель-ангидритовая порода

Fig. 4. BSE micrographs of sulfide droplets in silicate matrix in experiments at 0.1 MPa, 1250 °C after: a – 2 h of melting; б – 3.5 h of melting; в – 5 h of melting

Таблица 4. Средние химические составы (мас. %) сульфидов
Table 4. Chemical compositions (wt. %) of sulphides

Время, час.	n	Фаза	S	Fe	Ni	Cu
Система базальт–мергель-ангидритовая порода						
2	5	Fe–S	51.22 ± 3.49	46.18 ± 3.17	1.00 ± 0.28	0.65 ± 0.18
3.5	4	Fe–S	48.68 ± 5.07	40.25 ± 6.08	3.23 ± 0.89	5.81 ± 0.93
5	4	Fe–S	45.69 ± 1.79	43.18 ± 2.44	3.68 ± 1.19	4.96 ± 0.98

Содержания элементов-примесей методом масс-спектрометрии (ИСП-МС) с индуктивно-связанной плазмой были определены в исходных образцах базальта и мергель-ангидритовой породы, а также после их плавления через 2, 3.5 и 5 ч. при 0.1 МПа, 1250 °С. Как видно из приведенных на спайдер-диаграмме данных (рис. 5), в мергель-ангидритовой породе повышенные значения концентраций, нормированные к примитивной мантии, наблюдаются в ряду легких редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm), у большинства редких элементов, среди которых тугоплавкие W, Nb, Ta, Mo, а также Cs, Tl, Rb, Ba, Th, U, Be. Во всех образцах зафиксированы минимумы концентраций Cr, Ni, Co, а в мергель-ангидритовой породе еще и у Cu, Zn, Sc. В экспериментальных расплавах наблюдается уменьшение концентраций Ni, Cu, Co, Pt в зависимости от длительности эксперимента (табл. 5).

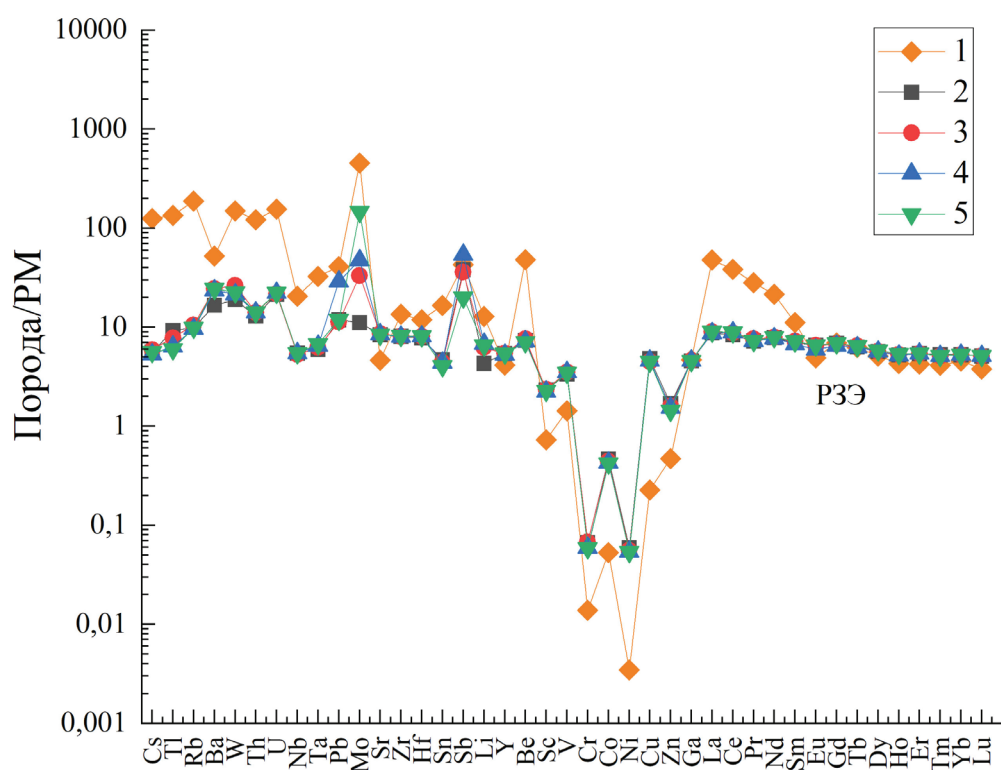


Рис. 5. Спайдер-диаграмма распределения редких и редкоземельных элементов до и после экспериментов в системе базальт-мергель-ангидритовая порода при 0.1 МПа, 1250 °С. Концентрации элементов в породах нормированы к примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989): 1 – в стартовом образце мергель-ангидритовой породы; 2 – в стартовом образце мокулаевского базальта; 3 – через 2 ч. после плавления; 4 – через 3.5 ч. после плавления; 5 – через 5 ч. после плавления в системе базальт-мергель-ангидритовая порода

Fig. 5. Spider diagram of rare and rare-earth elements distribution before and after experiments in the basalt-marl-anhydrite rock system at 0.1 MPa, 1250 °C. Element concentrations in rocks are normalised to the primitive mantle (Sun and McDonough, 1989): 1 – in the marl-anhydrite rock; 2 – in the Mokulayev basalt; 3 – 2 hours after melting; 4 – 3.5 hours after melting; 5 – 5 hours after melting

Таблица 5. Концентрации микроэлементов (мкг/г) в исходных образцах и экспериментальных расплавах (закалочных стеклах) системы базальт-мергель-ангидритовая порода при 0.1 МПа, 1250°С
 Table 5. Concentrations of trace elements (μg/g) in initial samples and experimental melts (quenching glasses) of basalt-marl-anhydrite rock system at 0.1 MPa, 1250°С

Элемент	Мк базальт	Мергель-ангидритовая порода	Длительность опыта		
			2 ч.	3.5 ч.	5 ч.
Li	6.9	20.5	10.0	10.9	10.5
Be	0.50	3.3	0.52	0.49	0.48
Sc	37.5	11.8	38.0	36.4	37.1
V	276	117	289	290	284
Cr	175	36.3	178	156	154
Co	49.1	5.6	46.8	45.2	44.2
Ni	116	6.8	110	106	105
Cu	144	6.8	135	138	134
Pt	0.021	0.24	0.38	0.081	0.051
Zn	93.0	26.0	87.3	84.8	78.5
Ga	18.3	18.7	18.5	18.5	18.2
Rb	6.3	119	6.7	6.1	6.3
Sr	177	98.0	181	179	177
Y	24.6	18.8	24.8	24.0	24.8
Zr	90.5	152	90.6	90.2	91.8
Nb	3.9	14.7	3.8	3.9	3.9
Mo	0.70	28.8	2.1	3.0	9.2
Ag	0.05	0.28	0.70	0.98	7.06
Sn*	0.80	2.8	0.75	0.75	0.69
Sb	0.19	0.21	0.18	0.27	0.10
Cs	0.18	4.0	0.19	0.17	0.18
Ba	117	365	171	165	171
La	6.0	32.8	6.2	6.0	6.2
Ce	14.8	68.4	15.5	15.7	15.7
Pr	2.0	7.8	2.1	2.0	2.0
Nd	10.6	29.2	10.7	10.5	10.8
Sm	3.1	4.9	3.2	3.0	3.2
Eu	1.1	0.82	1.1	1.0	1.1
Gd	4.1	4.1	4.0	3.9	4.1
Tb	0.68	0.67	0.70	0.68	0.70
Dy	4.2	3.8	4.2	4.2	4.3
Ho	0.86	0.71	0.87	0.85	0.88
Er	2.6	2.0	2.6	2.6	2.6
Tm	0.39	0.31	0.38	0.38	0.38
Yb	2.6	2.2	2.6	2.6	2.6
Lu	0.38	0.28	0.38	0.38	0.38
Hf	2.4	3.7	2.5	2.5	2.5
Ta	0.24	1.3	0.25	0.26	0.27
W	0.38	3.0	0.53	0.43	0.45
Tl	0.046	0.68	0.039	0.032	0.030
Pb	2.2	7.6	2.1	5.4	2.2
Bi	< по	0.11	0.029	0.029	0.13
Th	1.1	10.3	1.2	1.2	1.2
U	0.45	3.3	0.46	0.47	0.47

Обсуждение результатов и выводы

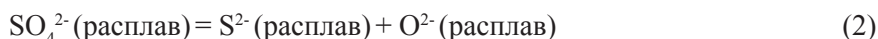
В сухой системе базальт–мергель-ангидритовая порода через 2 ч. плавления образовались высоко-щелочные расплавы трахи-базальтового состава с содержанием $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ до 5.5 мас. %, через 3.5 ч. наблюдалось частичное плавление, а через 5 ч. полное плавление ксенолита, смешение его компонентов с компонентами базальтового расплава и образование гомогенного базальтового стекла с содержанием $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ от 2.5 до 3.5 мас. %. Концентрации редких и редкоземельных элементов сильно отличаются в исходном образце мергель-ангидритовой породы от экспериментальных расплавов и исходного базальта. После плавления эти значения выравниваются, но все же наблюдается зависимость увеличения концентрации рудных элементов (Ni, Cu, Co, Pt) в расплаве от длительности эксперимента. Такой эффект может быть связан с увеличением скорости мобилизации элементов из базальтового расплава в сульфидный с увеличением времени плавления.

В зависимости от окислительно-восстановительных условий, мерой которых является фугитивность кислорода $f\text{O}_2$ в базальтовых расплавах сера может находиться в окисленной форме в виде сульфат иона SO_4^{2-} и в восстановленной форме, в виде сульфид иона S^{2-} . Переход от восстановленной к окисленной формам происходит быстро при $f\text{O}_2$ близких к $\text{NNO} (\text{Ni}-\text{NiO})+1$ кислородном буфере (Jugo et al., 2005; Jugo, 2009).

При взаимодействии мергель-ангидритовой породы с базальтом на первом этапе происходит растворение ангидрита по схеме:



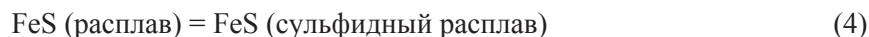
с последующим восстановлением в расплаве окисленной сульфатной серы (SO_4^{2-}) до сульфидной (S^{2-}):



Далее происходит взаимодействие S^{2-} с Fe^{2+} расплава с образованием FeS кластера в расплаве:



При насыщении расплава серой будет наблюдаться ликвация с образованием железо-сульфидного расплава:



Для сульфатного насыщения при заданной $f\text{O}_2$ требуются высокие – до 2 мас. % концентрации серы (SO_4^{2-} ион в базальтовом расплаве взаимодействует с ионом Ca^{2+} и при насыщении образуется расплав CaSO_4). Для насыщения базальтового расплава сульфидом при этой же $f\text{O}_2$ требуются низкие – около 0.2 мас. % концентрации серы (Masotta, Kepler, 2015; Iacono-Marziano et al., 2017). Учитывая различные концентрации насыщения базальтового расплава сульфатной и сульфидной серой, можно ожидать, что при переходе из окислительных условий к восстановительным, при превращении SO_4^{2-} – в S^{2-} избыток растворенной сульфатной серы будет выпадать в виде капель FeS расплава, что мы и наблюдали в системе базальт–мергель-ангидритовая порода.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что при взаимодействии базальтового расплава с мергель-ангидритовой породой происходит плавление ангидрита, насыщение базальтового расплава его компонентами, восстановление сульфатной серы до сульфидной, в результате чего наблюдалась сульфидно-силикатная ликвация уже через 2 ч. плавления. С увеличением длительности эксперимента концентрация рудных элементов (Ni, Cu) в базальтовом расплаве снижалась, а в сульфидном – возрастала. Восстановление сульфатной серы ангидрита до сульфидной, образование сульфидного расплава, а также экстракция им Ni, Cu и других рудных элементов происходит одновременно, в очень короткое время, а с учетом геологического масштаба времени – практически мгновенно. Исходя из анализа публикаций и полученных нами экспериментальных данных, контаминация базальтового расплава серосодержащими породами платформенного чехла Норильского района, может приводить к ликвации, дифференциации и рудоносности трапповой магмы – источника рудоносных интрузий Норильского типа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001.

Литература

1. 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.
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, $T = 1100–1250$ °C: расслоение Fe–S–C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // *Доклады АН*. 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. 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>.
4. Гриненко Л. Н. Сероводородсодержащие газовые залежи как источник серы при сульфуризации магм промышленно-рудноносных интрузий Норильского района // *Доклады АН СССР*. 1984. Т. 278, № 3. С. 730–732.
5. Кетров А. А., Юдовская М. А., Веливецкая Т. А., Паламарчук Р. С., Шелухина Ю. С. Источники и эволюция изотопного состава серы сульфидов Хараелахского и Пясино-Вологочанского интрузивов (Норильский рудный район) // *Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов*. 2023. С. 220–223.
6. Кривоуцкая Н. А. Геохимические исследования пород Сибирской магматической провинции и их роль в теории образования уникальных платино-медно-никелевых месторождений // *Записки горного института*. 2024. Т. 269. С. 738–756.
7. 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>.
8. Barnes S. J., Yudovskaya M. A., Iacono-Marziano G., Vaillant M. L., Schoneveld L. E., Cruden A. R. Role of volatiles in intrusion emplacement and sulfide deposition in the supergiant Norilsk-Talnakh Ni-Cu-PGE ore deposits // *Geology*. 2023. V. 51, No. 11. P. 1027–1032. <https://doi.org/10.1130/G51359.1>.
9. Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo L., Arndt N. T. Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia) // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 90. P. 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.027>.
10. Iacono-Marziano G., Le Vaillant M., Godel B. M., Barnes S. J., Arbaret L. The critical role of magma degassing in sulphide melt mobility and metal enrichment // *Nature Communications*, 2022. V. 13. P. 2359. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30107-y>.
11. Jugo P. J. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas // *Geology*. 2009. V. 37. P. 415–418.
12. Jugo P. J., Luth R. W., Richards J. P. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts // *Geochim Cosmochim Acta*. 2005. V. 69. P. 497–503. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.011>.
13. Kavanagh J. L., Boutelier D., Cruden A. R. The mechanics of sill inception, propagation and growth: Experimental evidence for rapid reduction in magmatic overpressure // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 421. P. 117–128 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.038>.
14. Masotta M., Kepler H. Anhydrite solubility in differentiated arc magmas // *Geochim Cosmochim Acta*. 2015. V. 158. P. 79–102. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.033>.
15. Mungall J. E., Brenan J. M., Godel B., Barnes S. J., Gaillard F. Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles // *Nature Geoscience*. 2015. V. 8, No. 3. P. 216–219. <https://doi.org/10.1038/ngeo2373>.
16. Sobolev A. V., Hofmann A. W., Sobolev S. V., Nikogosian I. K., Kuzmin D. V., Gurenko A. A., ... & Krivolutskaya N. A. The Role of Recycled Oceanic Crust in Mantle Plumes—Revisited // *Eos Trans*. 2004.
17. Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Geological Society, London, Special Publications*. 1989. V. 42, No.1. P. 313–345.
18. Yao Z. S., Mungall J. E. Linking the Siberian flood basalts and giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits at Norilsk // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2021. V. 126. <https://doi.org/10.1029/2020JB020823>.