

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СУЛЬФИДНОЙ ЖИДКОСТИ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ БАЗАЛЬТОВОЙ МАГМЕ: РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ R-ФАКТОРА

© 2017 г. А. А. Арискин^{a, b, *}, К. А. Бычков^a, Г. С. Николаев^b

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119234 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ГСП-1, ул. Косыгина, 19

*e-mail: ariskin@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.10.2016 г.

Принята к печати 07.11.2016 г.

Представлены методические основы моделирования концентраций металлов в сульфиде при проявлении силикатно-сульфидной несмесимости на средних и поздних стадиях кристаллизации мафит-ультрамафитовых магм. Предложен подход, сочетающий предварительное моделирование кристаллизации гетерогенных (расплав + кристаллы) и изначально недосыщенных относительно сульфида систем с расчетами микроэлементного состава сульфидной жидкости после ее появления в системе. Первая часть задачи решается при помощи сульфидной версии модели КОМАГМАТ-5; вторая – с использованием модифицированного уравнения Кэмпбелла-Налдретта. Показано, что задержка силикатно-сульфидной несмесимости и низкая пропорция выделения сульфида относительно породообразующих минералов являются важными факторами геохимической эволюции сульфидной жидкости. На примере поведения Cu, Pd и Re рассмотрены причины различий в расчетах, проведенных для кристаллизующихся многофазовых кумулатов и упрощенных (сульфид-силикатный расплав) систем.

Ключевые слова: кристаллизации магмы, КОМАГМАТ-5, состав сульфидной жидкости, R-фактор, пропорция сульфида

DOI: 10.7868/S001675251705003X

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем фракционирования Cu, Ni, платиноидов, Au, Ag и других халькофильных металлов в магматическом процессе связано с возможностью предсказания растворимости сульфидов в базальт-коматиитовых магмах и оценками состава несмесимой сульфидной жидкости (Naldrett, 2004). Начиная с классической работы Кэмпбелла и Налдретта (Campbell, Naldrett, 1979), в качестве главного параметра, определяющего содержание халькофильных элементов в сульфиде, используется отношение массы расплава (магмы) f_{Melt} к количеству выделившейся сульфидной фазы f_{Sf} – так называемый R-фактор:

$$R = f_{\text{Melt}}/f_{\text{Sf}}. \quad (1)$$

В приближении последовательной сульфидной ликвации в магме этот параметр связывает коли-

чество сульфида с количеством оставшегося расплава $f_{\text{Melt}} + f_{\text{Sf}} = 1$, откуда:

$$f_{\text{Sf}} = \frac{1}{R+1}. \quad (2)$$

Соотношение (2) лежит в основе масс-балансовых уравнений, которые используются для предсказания состава несмесимой сульфидной жидкости в магматических системах (Campbell, Naldrett, 1979):

$$Y_i^{\text{Sf}} = X_i^{\text{Magma}} D_i^{\text{Sf/Melt}} \frac{R+1}{R+D_i^{\text{Sf/Melt}}}, \quad (3)$$

где Y_i^{Sf} и X_i^{Magma} – содержания i -элемента в сульфиде и исходной магме, $D_i^{\text{Sf/Melt}}$ – равновесный коэффициент распределения сульфид–расплав. Геолого-генетическое значение ур-я (3) вытекает из возможности оценки объема магмы как источника рудных элементов, сконцентрированных в сульфидном коллекторе. Несколько десятилетий это уравнение составляло фундамент петрологических и геохимических подходов к интерпретации

данных о составе и происхождении руд Cu–Ni сульфидных месторождений и малосульфидных рифов с платинометальной (ЭПГ) минерализацией, напр. (Naldrett, 2004; Barnes, Lightfoot, 2005; Holwell, Keays, 2014; Barnes, Ripley, 2015).

Мы обращаем внимание на два важных допущения, которые скрыты в этой записи и накладывают ограничения на ее использование при генетических реконструкциях. Они вытекают из базового условия (2), которое постулирует магму как простую двухфазовую систему расплав + сульфид. Это предполагает: (а) изначальную насыщенность магматического расплава сульфидной фазой – до появления на ликвидусе порообразующих минералов и (б) отсутствие влияния кристаллизации силикатных фаз на распределение и эволюцию содержаний халькофильных элементов. Второе допущение обычно оправдывают высокими значениями коэффициентов распределения $D_i^{Sf/Melt} \gg 10^2-10^5$ (Patten et al., 2013; Mungall, Brenan, 2014). В этом случае на зависимость (3) как будто не должно влиять присутствие других минералов – например, в закрытой системе, продуцирующей определенное количество несмешиваемой сульфидной жидкости (Leshar, Burnham, 2001). Ранее показано, что в случае многофазовых котектических систем ур-е (3) является упрощением, поскольку изначальное магмы могут быть ненасыщены сульфидной фазой, а их кристаллизация в поле силикатно-сульфидной несмешиваемости происходит на фоне резкого преобладания порообразующих минералов над сульфидной жидкостью (Ariskin, Danyushevsky, 2014).

Надежные реконструкции первичных геохимических характеристик сульфидной фазы возможны при использовании современных термодинамических моделей, позволяющих исследовать эффекты кристаллизации многофазных минеральных ассоциаций – в условиях недосыщенности сульфидом и последующей сульфидной ликвации (Ariskin et al., 2012). Это подтверждает первый опыт моделирования эволюции Ni, Cu, Cd, Ag, Pt, Pd, и Au в сульфидах, образованных *in-situ* при затвердевании оливиновых кумулатов Йоко-Довыренского расслоенного массива (Ariskin et al., 2016). Расчеты, проведенные при помощи сульфидной версии программы КОМАГМАТ-5 (Ariskin et al., 2013), продемонстрировали заметные отличия модельных трендов от зависимостей, построенных по уравнению Кэмпбелла-Налдретта (3). В данной статье представлены методические основы моделирования микроэлементного состава сульфидной жидкости при помощи программы КОМАГМАТ-5 и

рассмотрены физико-химические причины подобных различий.

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА СУЛЬФИДОВ

Программа КОМАГМАТ-5 представляет новое поколение моделей серии КОМАГМАТ (Ariskin et al., 1993; Ariskin, Barmina, 2004), которые направлены на исследования минералогических и геохимических эффектов сульфидной ликвации, протекающей параллельно кристаллизации порообразующих силикатов и оксидов (Ariskin et al., 2012). Эта программа включает обновленные геотермометры минерал – расплав для оливина, плагиоклаза, авгита, пижонита, ортопироксена и Fe–Ti оксидов (магнетит, ильменит), которые объединены с физико-химической моделью растворимости Fe–Ni сульфидов в базальтовых магмах (Ariskin et al., 2013). Фактически это первая и пока единственная петрологическая модель, которая позволяет проводить термодинамические расчеты равновесной и фракционной кристаллизации S-содержащих магм, как насыщенных, так и недосыщенных относительно сульфидной фазы. При этом моделируются изменение количества сульфидной жидкости в системе (в приближении раствора FeS–NiS) и разные стадии силикатно-сульфидной несмешиваемости в зависимости от Fe/Ni отношения в расплаве. Это дает возможность оценивать соотношение количеств сульфида и порообразующих минералов в кристаллизующемся материале, а также исследовать вариации составов фемических минералов и Fe–Ti оксидов в зависимости от окислительно-восстановительных условий, пропорции и состава выделившегося Fe–Ni сульфида.

Расчеты эволюции состава сульфидной фазы в гетерогенных системах проводятся, используя результаты предварительного моделирования кристаллизации S-содержащих магм или затвердевающих кумулатов (Ariskin et al., 2016). Эта задача аналогична моделированию распределения примесных элементов между минералами и расплавом, когда известны весовые пропорции всех фаз, а соответствующие уравнения баланса масс для микрокомпонентов решаются по мере построения траектории равновесной кристаллизации конкретной системы (Ariskin, Barmina, 2004). При этом рассматриваются не упрощенные (расплав–сульфид), а реальные многофазовые системы, включающие помимо сульфидной жидкости разные сочетания порообразующих минералов

($f_{\text{Melt}} + f_{\text{Sf}} + f_{\text{Crys}} = 1$). Это условие приводит к тому, что ур-е (2) преобразуется к виду:

$$f_{\text{Sf}} = \frac{1 - f_{\text{Crys}}}{R + 1}, \quad (4)$$

где R -фактор определяется соответственно (1), а параметр f_{Crys} представляет суммарную долю силикатных фаз и оксидов, кристаллизовавшихся в смеси кристаллов, сульфидных ликвантов и расплава. С учетом низкой пропорции выделения несмесиной сульфидной жидкости относительно кристаллизующихся минералов (обычно менее 1 мас. %, см. (Ariskin et al., 2009)) справедливо $f_{\text{Crys}} \cong F_{\text{Crys}}$, где $F_{\text{Crys}} = 1 - f_{\text{Melt}}$ – общая степень кристаллизации системы.

Постулируя, что силикаты и Fe–Ti оксиды не содержат значимых количеств халькофильных металлов, уравнения химического баланса в многофазовой системе выглядят также как в смеси расплав – сульфид (Campbell, Naldrett, 1979):

$$X_i^{\text{Magma}} \cong f_{\text{Melt}} X_i^{\text{Melt}} + f_{\text{Sf}} Y_i^{\text{Sf}}, \quad (5)$$

где Y_i^{Sf} и X_i^{Melt} – содержания i -элемента в сульфиде и кристаллизующемся расплаве. Учитывая, что составы сульфида и расплава связаны соотношением

$$X_i^{\text{Melt}} = Y_i^{\text{Sf}} / D_i^{\text{Sf/Melt}}, \quad (6)$$

получаем

$$X_i^{\text{Magma}} = f_{\text{Melt}} \left[Y_i^{\text{Sf}} / D_i^{\text{Sf/Melt}} \right] + f_{\text{Sf}} Y_i^{\text{Sf}}, \quad (7)$$

где $D_i^{\text{Sf/Melt}}$ – соответствующий коэффициент распределения для i -элемента. Поскольку по определению (1) $f_{\text{Melt}} = R f_{\text{Sf}}$, ур-е (7) преобразуется к виду

$$X_i^{\text{Magma}} = Y_i^{\text{Sf}} f_{\text{Sf}} \left(R / D_i^{\text{Sf/Melt}} + 1 \right) \quad (8)$$

или с учетом (4)

$$X_i^{\text{Magma}} = Y_i^{\text{Sf}} \left(\frac{1 - f_{\text{Crys}}}{R + 1} \right) \left(\frac{R + D_i^{\text{Sf/Melt}}}{D_i^{\text{Sf/Melt}}} \right). \quad (9)$$

Тогда состав сульфидной жидкости при кристаллизации, сопряженной с равновесной ликвацией (Ariskin et al., 2016):

$$Y_i^{\text{Sf}} = X_i^{\text{Magma}} D_i^{\text{Sf/Melt}} \frac{(R + 1)}{(R + D_i^{\text{Sf/Melt}})(1 - f_{\text{Crys}})}, \quad (10)$$

где X_i^{Magma} – валовое содержание металла в исходной системе, будь то жидкая магма или гетерогенная смесь магматического расплава и кристал-

лов (напр., расплава и оливина). Выражение (10) отличается от классического уравнения (3) на множитель $(1 - f_{\text{Crys}})$ в знаменателе. Фактически – это доля остаточного расплава в системе с начала выделения сульфидов. Поэтому для первых капель несмесиной сульфидной жидкости при степени кристаллизации $F_{\text{Crys}} = 0.5$ имеем (по сравнению с уравнением Кэмпбелла и Налдретта) вдвое более высокую концентрацию металла в сульфиде. Если несмесиность проявилась при высокой степени кристаллизации системы $F_{\text{Crys}} = 0.8$, это уже пятикратное отличие.

Входные данные. Как следует из ур-я (10), для расчета содержаний металлов в сульфидной жидкости необходимы данные о суммарном количестве в системе несильфидных фаз – силикатных минералов и оксидов (f_{Crys}). Эта информация приходит из результатов моделирования траектории равновесной кристаллизации магмы, которые включают относительные пропорции порообразующих минералов и расплава на каждом шаге вычислений (Ariskin, Varmina, 2004). Можно сказать, что значения R -фактора являются побочным продуктом расчетов при помощи модели КОМАГМАТ-5 и могут использоваться для реконструкции геохимических характеристик несмесиной сульфидной жидкости. Для этого достаточно задать содержание металла в исходной магме (X_i^{Magma}) и коэффициент распределения $D_i^{\text{Sf/Melt}}$.

На данном этапе для подобных вычислений мы используем EXCEL-листы с результатами моделирования по программе КОМАГМАТ-5, в которые добавляются данные об исходных содержаниях 20 умеренно- и высокохалькофильных металлов (Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Sn, Se, Te, Bi, Mo, Ag, Au, Re, Pt, Pd, Os, Ir, Ru и Rh), а также эмпирические и экспериментальные значения $D_i^{\text{Sf/Melt}}$. Такое комбинирование модели КОМАГМАТ и массбалансовых расчетов удобно для реконструкции содержания главных элементов и микроэлементного состава первичных сульфидов в закрытых магматических камерах. Ниже будет рассмотрена геохимическая эволюция сульфидной жидкости при кристаллизации высокомагнезильной магмы, содержащей определенное количество вкрапленников оливина.

Выбор объекта для моделирования. Для иллюстрации особенностей эволюции сульфидов, образующихся параллельно кристаллизации порообразующих минералов, разберем результаты моделирования кристаллизации наиболее примитивных пород Йоко-Довыренского расслоенного массива (Северное Прибайкалье, Россия).

Таблица 1. Представительные составы примитивных пород с нижнего контакта Йоко-Довыренского расслоенного массива на руч. Большой в центральной части интрузивного тела

Главные компоненты, мас. %	07DV100-1 0.9 м*	DV30-2 1.4 м	DV30-5 8.4 м
SiO ₂	49.30	47.51	47.08
TiO ₂	0.47	0.39	0.39
Al ₂ O ₃	10.42	8.79	6.92
FeO	9.70	9.83	10.36
MnO	0.18	0.17	0.15
MgO	20.31	24.42	28.30
CaO	7.08	6.34	4.64
Na ₂ O	1.27	1.08	0.51
K ₂ O	0.73	0.62	0.67
P ₂ O ₅	0.08	0.08	0.07
NiO	0.105	0.142	0.173
S	0.050	0.050	0.040

Примечания. Составы пересчитаны на безводную основу; исходные данные (включая потери при прокаливании) – в приложении ESM_2.xls к статье (Ariskin et al., 2016). * Расстояние от нижнего контакта.

Этот выбор представляет интерес по двум причинам. Во-первых, этот дунит-троктолит-габброноритовый массив привлекает внимание как объект, демонстрирующий разнообразие сульфидной минерализации и Cu–Ni–PGE сульфидных руд (Кислов, 1998; Толстых и др., 2008). Во-вторых, петрологические наблюдения свидетельствуют, что хорошей аппроксимацией исходной магмы являются пикродолериты из нижнего закаленного контакта в центральной части интрузива (Арискин и др., 2009а, 2015). Представительные составы этих пород по главным компонентам приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Моделирование кристаллизации расплавов довыренских пород проводилось с использованием программы КОМАГМАТ-5 для номинально сухих условий при давлении 1 атм. и летучести кислорода, отвечающей буферу кварц-фаялит-магнетит (QFM). Эти параметры близки условиям кристаллизации довыренской магмы, которые оценены независимыми методами ($P \leq 0.5$ –1 кбар, содержание воды в расплаве < 0.5 мас. %, летучесть кислорода \leq QFM), см. (Арискин и др., 2009а; Николаев и др., 2016). Небольшое отличие в давлении связано с тем, что в первой версии про-

граммы КОМАГМАТ-5 пока отсутствует опция моделирования полибарических режимов. Заметим, что разница в 0.5–1 кбар практически не сказывается на относительных температурах кристаллизации силикатных минералов (Ariskin, Varmina, 2004) и не оказывает существенного влияния на растворимость Fe–Ni сульфидной фазы (Ariskin et al., 2013). Вычисления проводились с шагом 0.5 мол. % до максимальной степени кристаллизации 94–96%.

На рис. 1 показаны траектории равновесной кристаллизации расплавов для трех составов из табл. 1. Ранее установлено, что эти высокомагнетизальные породы представляли к началу кристаллизации смеси одного и того же магматического расплава с разным количеством оливина (Арискин и др., 2009а). Поэтому для продуктов их полного плавления модель предсказывает широкий интервал начальных температур кристаллизации – от 1480°C (07DV100-1) до 1604°C (DV30-5). Соответственно, модельный состав ликвидусного оливина варьирует от Fo92.6 до Fo94. В действительности, эти оценки носят виртуальный характер, поскольку петрологический анализ диаграммы FeO–MgO для составов пород с нижнего контакта массива показывает, что исходный оливин включал не более 88% форстеритового компонента, а температура исходной маг-

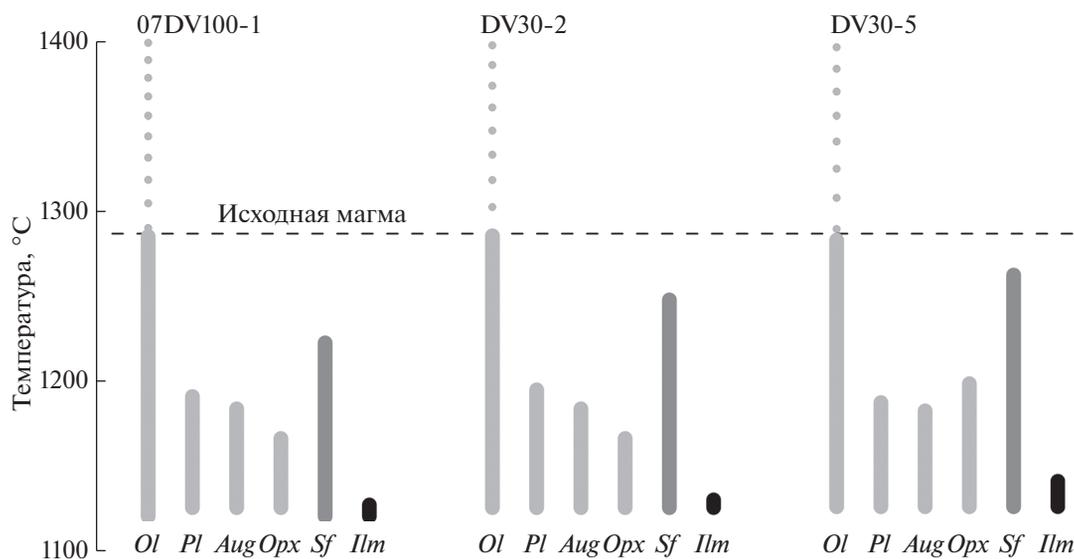


Рис. 1. Траектории равновесной кристаллизации расплавов пород из зоны нижнего контакта Йоко-Довыренского массива.

Расчеты по программе КОМАГМАТ-5 в приближении номинально сухих систем при $P = 1$ атм. и условиях буфера QFM. Температура исходной магмы принимается равной 1285.4°C (см. (Ariskin et al., 2016) и пояснения в тексте к результатам расчетов для обр. DV30-2).

мы не превышала $1290\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ (Арискин и др., 2009б; Ariskin et al., 2016). Для наглядности результатов расчетов в диапазоне вероятных магматических температур все траектории кристаллизации на рис. 1 ограничены интервалом $\sim 1120\text{--}1400^{\circ}\text{C}$. При этом генетический смысл имеет рассмотрение результатов при температурах ниже $\sim 1290^{\circ}\text{C}$ (см. пункт на рис. 1).

В случае составов 07DV100-1 и DV30-2 расчетный порядок кристаллизации минералов при $T \leq 1290^{\circ}\text{C}$: оливин \rightarrow сульфид \rightarrow плагиоклаз \rightarrow высоко-Са пироксен \rightarrow ортопироксен \rightarrow ильменит. Эта последовательность согласуется со сменой главных кумулюсных ассоциаций довыренских пород (снизу вверх): дунит \rightarrow троктолит \rightarrow оливинное габбро \rightarrow габбронорит (Кислов, 1998; Болиховская и др., 2007, Арискин и др., 2009а). В случае DV30-5 третьей кристаллизующей фазой оказался ортопироксен (рис. 1). Отметим, что различия трехминеральных котектик наблюдаются в относительно узком диапазоне температур — порядка 20°C . Появление ильменита на заключительных стадиях кристаллизации для всех составов согласуется с распространением именно этого Fe—Ti оксида и полным отсутствием первично-магматического магнетита в породах Довырена.

Пикродолерит DV30-2 как модель исходной магмы. Эта оливин-порфировая порода содержит 24.4 мас. % MgO, что близко среднему составу Довыренского интрузива (Арискин и др., 2009а) и

дает основания принять ее состав в качестве аппроксимации исходной пикритоидной магмы (Ariskin et al., 2016). С другой стороны, обилие вкрапленников оливина позволяет рассматривать данную породу, как своего рода модель первичных оливиновых ортокумулятов, т.е. той исходной гетерогенной системы, которая явилась источником при формировании сульфидно-минерализованных плагиодунитов и адкумулясных дунитов в нижней части массива. Результаты модельных расчетов показывают, что вероятная температура равновесия этой смеси оливина и расплава (отвечавшей валовому составу обр. DV30-2) составляла от 1285.4°C (при магнезиальности оливина $\text{mg}\#0.880$) до 1260.9°C (при $\text{mg}\#0.875$). При последующем обсуждении в качестве параметров исходной магмы примем верхний предел этих оценок¹. Рассчитанные характеристики кристаллизационной истории пикродолерита DV30-2 приведены в табл. 2.

Как видно из данных в табл. 2, при температуре 1285.4°C исходное состояние такой ортокумулятивной системы отвечало смеси $\sim 63\%$ высокомагнезиального магматического расплава (содержащего ~ 10.9 мас. % MgO) и $\sim 37\%$ кристаллов

¹ В программе КОМАГМАТ-5 параметр $\text{mg}\#$ представляет мольное отношение $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$, а содержание форстерита в оливине рассчитывается с учетом содержаний FeO, CaO и NiO. По этой причине для состава DV30-2 имеем для оливина при $\text{mg}\#0.880$ содержание Fo 87.2 мол. %.

Таблица 2. Параметры кристаллизации исходного расплава для пикродолерита DV30-2

Характеристики расплава и ликвидусных фаз	Понижение температуры →		
	виртуальный ликвидус (полное плавление)	исходный магматический расплав	расплав при появлении сульфидной жидкости
MgO в расплаве, мас. %	24.42	10.94	9.54
NiO в расплаве, мас. %	0.143	0.034	0.027
S в расплаве, мас. %	0.05	0.080	0.084*
T расплава, °C	1549.8	1285.4	1247.7
mg# оливина	0.936	0.880	0.873
NiO в оливине, мас. %	0.39	0.32	0.31
Кристаллы оливина, мас. %	—	37.4	40.4
Ni/(Ni + Fe) в сульфиде	—	—	0.268

* При появлении первых порций несмесимого сульфидного расплава содержание серы в расплаве равняется растворимости сульфида в магме или SCSS (*sulfur concentration at sulfide solubility*).

оливина с mg#0.880. Содержание серы в этом расплаве (0.080 мас. %, см. вторую колонку в табл. 2) на 20% ниже предельной растворимости сульфидной серы, рассчитанной по модели (Ariskin et al., 2013) – 0.10 мас. %. Это означает, что исходная гетерогенная система была недосыщена относительно сульфида. Программа КОМАГМАТ-5 предсказывает начало сульфидной несмесимости после дополнительной кристаллизации ~3% оливина – примерно на 40°C ниже температуры исходного расплава и оливине с mg#0.873 (см. третью колонку в табл. 2). Начиная с этой стадии, можно рассчитывать значения *R*-фактора и микроэлементный состав Fe–Ni сульфидной жидкости по уравнению (10).

Эволюция составов модельных сульфидов. В работе (Ariskin et al., 2016) для оценки микроэлементного состава сульфида при кристаллизации ортокумулусной системы образца DV30-2 использовался максимально широкий спектр возможных коэффициентов распределения сульфид–расплав: для Cu (951–1334), Cd (100–107), Ag (1005–1138), Pt (125000–156000), Pd (67000–536000) и Au (4100–11200). Выбор этих значений основывался на результатах экспериментальных исследований (Mungall, Brenan, 2014) и изучении состава сульфидных глобул в океанических базальтах (Parren et al., 2013). В данной статье мы приводим результаты геохимических расчетов для Cu, Pd и Re, постулируя постоянство $D_i^{Sf/Melt}$: 400 для Re, 1000 для Cu и 1.45×10^5 для Pd. Эти значения попадают в экспериментальный диапазон и использованы для демонстрации различий

геохимического поведения халькофильных элементов (рис. 2, графики справа)². При этом задавались исходные содержания Cu = 47.8 ppm и Pd = 12.8 ppb (Ariskin et al., 2016); концентрация Re в обр. DV30-2 принята равной 2 ppb – по данным лаборатории ACMELABS (Ванкувер, Британская Колумбия, Канада). Результаты расчетов при помощи уравнения (3) согласно (Campbell, Naldrett, 1979) для тех же исходных содержаний и коэффициентов распределения показаны на рис. 2 (графики слева) для сравнения.

Сопоставление концентрационных графиков на рис. 2 для каждого элемента показывает, что расчеты для сложной гетерогенной системы по программе КОМАГМАТ-5 предсказывают более высокие начальные содержания всех металлов в сульфиде (примерно в 1.5 раза) относительно классической модели (Campbell, Naldrett, 1979). Это наглядно проявлено для меди: сравним ~8 мас. % на рис. 2г и ~5 мас. % на рис. 2а. Однако более важными представляются различия эволюционных трендов. Термодинамические расчеты предсказывают гораздо менее эффективное обеднение сульфида металлами в процессе кристаллизации, чем подход Кэмпбелла и Налдретта (рис. 2). Например, при $R \approx 100$ (~1% сульфида относительно расплава) уравнение (3) предсказывает гораздо более обедненный состав сульфидной жидкости:

² Поскольку расчеты проводились с шагом кристаллизации 0.5%, максимальное значение *R*-фактора при первом появлении несмесимой сульфидной фазы составляет 5.962×10^5 . Это отвечает равновесию 59.62 мас. % силикатного расплава, комплементарного количества оливина и примерно 0.0001 мас. % Fe–Ni сульфида.

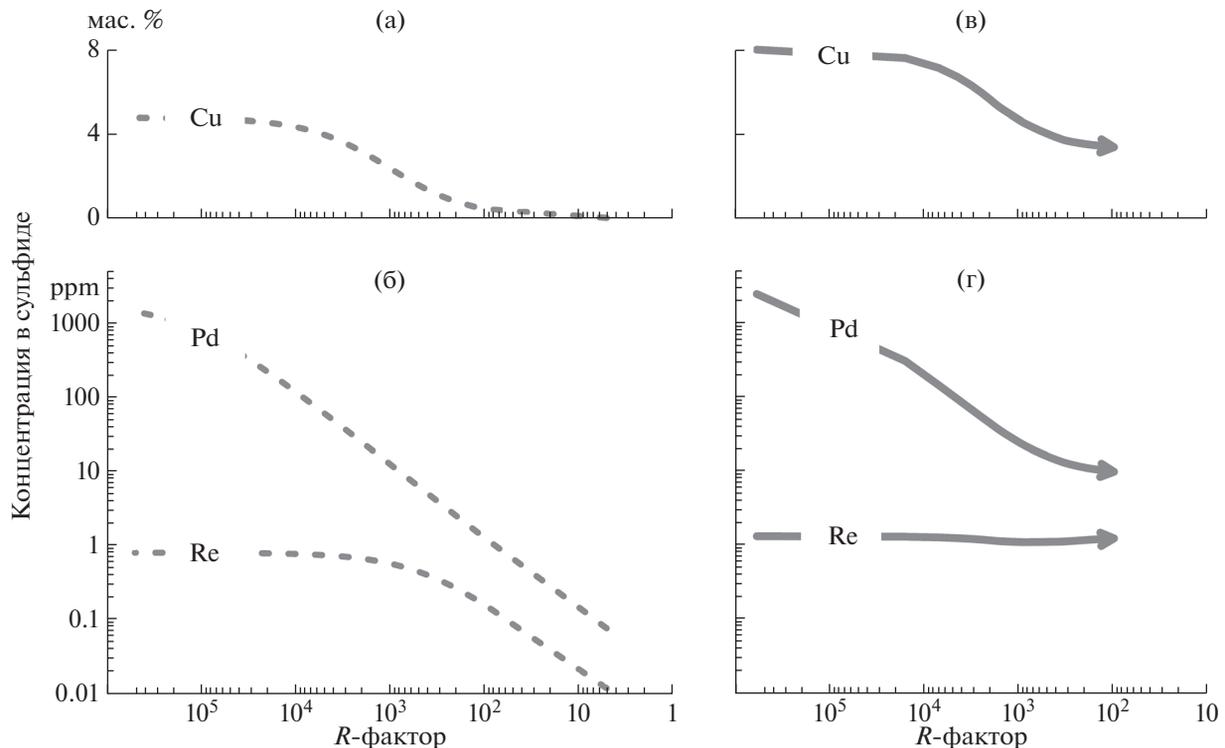


Рис. 2. Вариации концентраций Cu, Pd и Re в несмешиваемой сульфидной жидкости, рассчитанные по уравнениям (3) и (10) для магмы, отвечающей пикродолериту DV30-2 (см. состав в табл. 1).

Результаты расчетов: (а), (б) – по уравнению Кэмпбелла-Налдретта (Campbell, Naldrett, 1979) в приближении двухфазовой смеси сульфидной жидкости и силикатного расплава; (в), (г) – по уравнению (10) с учетом пропорций породообразующих минералов, рассчитанных при моделировании кристаллизации расплава DV30-2 по программе КОМАГМАТ-5.

~0.4 мас. % Cu, 0.16 ppm Re и 1.3 ppm Pd, в то время как расчеты по уравнению (10) приводят к ~3.4 мас. % Cu, ~1.3 ppm Re и 10 ppm Pd в сульфиде. Общее правило таково: чем ниже коэффициент распределения $D_i^{Sf/Melt}$, тем ниже скорость обеднения сульфида металлом и более значимы различия двух представленных методов. Для Re как элемента с “умеренным” значением $D_{Re}^{Sf/Melt} = 400$ отмечаем крайне слабое обеднение и даже небольшое обогащение сульфида металлом на заключительной стадии (рис. 2г). В этом смысле уравнение (3) безальтернативно: для всех элементов со значениями $D_i^{Sf/Melt} > 1$ оно предсказывает монотонное обеднение сульфида металлом (рис. 2а, 2б).

Факторы эволюции состава сульфидов в кристаллизующихся магмах. Результаты моделирования при помощи программы КОМАГМАТ-5 позволяют сформулировать две главные причины различий в геохимической эволюции двухфазовых (расплав–сульфид) и реальных магматических систем (расплав–сульфид–породообразующие минералы).

Первая связана с определенной “задержкой” силикатно-сульфидной несмешиваемости, т.е. недоиспещенностью исходной магмы относительно сульфида. Это иллюстрируют графики на рис. 3. Здесь показана полная траектория равновесной кристаллизации расплава обр. DV30-2 (построенная в зависимости от степени кристаллизации системы – рис. 3а), которая сопоставляется с расчетами R-фактора в поле стабильности Fe–Ni сульфида (рис. 3б). Для сравнения показана аналогичная зависимость соответственно уравнениям (2) и (3)³. Очевидно, что смещение точки появления сульфида в область более глубокой кристаллизации многофазовой системы должно сопровождаться накоплением в расплаве несовместимых халькофильных элементов. Как результат, расчеты для природных магм и кумулатов демонстрируют более высокие концентрации этих металлов в первых порциях сульфидной жидкости (рис. 2в, 2г) относительно модели Кэмпбелла-Налдретта (рис. 2а, 2б). Другое следствие задержки сульфид-

³ В этом случае под “степенью кристаллизации” расплава надо понимать долю сульфидного ликванта (Campbell, Naldrett, 1979).

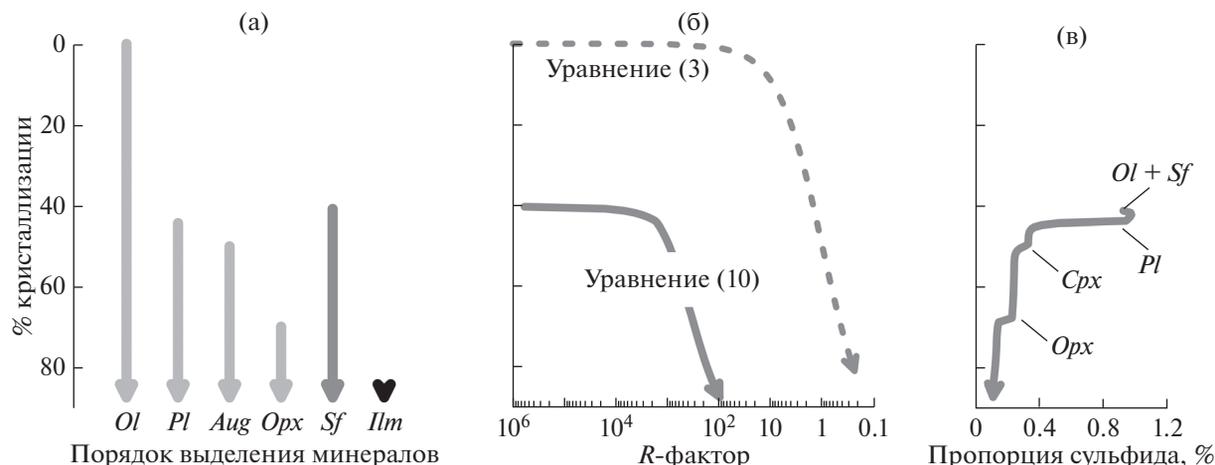


Рис. 3. Последовательность выделения минералов (а), эволюция R -фактора (б) и вариации пропорции Fe–Ni сульфида (в) при кристаллизации расплава, отвечающего составу обр. DV30-2.

“Пропорция сульфида” на рис. 3в представляет не валовое содержание сульфида в системе, а пропорцию сульфидной фазы относительно общего количества материала (минералы + сульфид), выделившегося из расплава в заданном интервале температур (степени кристаллизации).

ной ликвации – это резкое сокращение диапазона значений R -фактора (рис. 3б). Очевидно, что для закрытых магматических систем (подобным малосульфидным коматиитам и габброидам), анализ геохимической эволюции сульфидов при $R < 50$ (полагая $>2\%$ образованного *in situ* сульфида) теряет смысл. Заметим, что расчеты для обр. DV30-2 при $R \approx 100$ и $\sim 88\%$ кристаллизации (т.е. $\sim 12\%$ остаточного расплава) отвечают присутствию только ~ 0.128 мас. % сульфида в системе. Тогда как в случае бинарных систем, значение $R = 100$ подразумевает $\sim 99\%$ расплава в равновесии с $\sim 1\%$ сульфидной жидкости.

Менее эффективное обеднение остаточных магм и сульфидной жидкости халькофильными металлами по ходу кристаллизации на рис. 2в, 2г имеет другую причину. Дело в том, что при проявлении сульфидно-силикатной несмесимости в условиях затвердевания многофазовых систем количество остаточного расплава убывает заметно быстрее, чем следует из балансового уравнения (2). Это связано с доминирующей кристаллизацией породообразующих силикатов и оксидов и крайне низкой пропорцией выделяющейся сульфидной жидкости. Ранее установлено, что равновесная пропорция выделения сульфида максимальна для коматиитовых магм и оливинных кумулатов: ~ 1 – 1.5 мас. % (Barnes, 2007; Li, Ripley, 2009) и заметно ниже в случае габбровых и габброноритовых ассоциаций – 0.2 – 0.4 мас. % (Ariskin et al., 2009). Это подтверждают результаты расчетов истории кристаллизации и силикатно-сульфидной несмесимости для образца DV30-2 на рис. 3в.

Таким образом, пропорция сульфида в кристаллизующемся материале является важным фактором геохимической эволюции первично-магматических сульфидных фаз. Можно ожидать, что в случае халькофильных элементов с относительно низкими коэффициентами разделения $D_i^{Sf/Melt} \leq \sim 100$ (Co, Zn, Cd, Sn, Pb, см. (Patten et al., 2013)) обычным явлением должно являться не обеднение, а небольшое обогащение сульфида металлом на поздних стадиях кристаллизации магматических систем. Это подтверждают результаты моделирования содержаний Cd в сульфидах из плагиодунитов Йоко-Довыренского массива, используя $D_{Cd}^{Sf/Melt} \approx 100$, см. рис. 14б (Ariskin et al., 2016).

ВЫВОДЫ

1. Моделирование геохимической эволюции сульфидной жидкости в кристаллизующихся магмах должно учитывать возможную задержку сульфидно-силикатной несмесимости и эффект низкой пропорции выделения сульфида относительно силикатных минералов и оксидов. Интегральным выражением этих соотношений является уравнение (10), которое можно решать с использованием результатов предварительных расчетов по программе КОМАГМАТ-5 (Ariskin et al., 2012, 2013).

2. Термодинамический анализ результатов моделирования поведения Cu, Pd и Re в сульфидах, образующихся *in situ* при кристаллизации модельной довыренской магмы, вскрывает причины различий геохимической эволюции сульфидных фаз

для многофазовых магматических (Ariskin et al., 2016) и упрощенных (сульфид – силикатный расплав) систем (Campbell, Naldrett, 1979).

3. Применяя предложенный алгоритм к интрузивным базитам и ультрамафитам, необходимо оговаривать возможность аппроксимации состава магматического расплава составами пород, пусть даже закалочных. Связано это с тем, что некоторые из потенциально высокохалькофильных элементов могут быть существенно экстрагированы из расплава на стадии, предшествующей сульфидной ликвации. В настоящее время рассматривается влияние раннего фракционирования хромита на распределение металлов иридиевой группы (Ir, Os, Ru) и родия, напр. (Arguin et al., 2016; Page, Barnes, 2016). Обсуждается возможность раннемагматической кристаллизации Pt–Fe и других сплавов ЭПГ (Borisov, Palme, 1997), что подтверждается данными по некоторым вулканитам (Park et al., 2013; Kamenetsky et al., 2015).

Авторы благодарят Л.В. Данюшевского (Тасманский университет, г. Хобарт, Австралия) за полезные комментарии по содержанию статьи. Мы также признательны рецензентам А.А. Борисову и О.А. Луканину за ценные замечания.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда № 16-17-10129.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Николаев Г.С., Орсов Д.А., Бармина Г.С., Бычков К.А. (2009а) Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации. *Геохимия* **47**(5), 451-480.
- Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Бармина Г.С., Николаев Г.С. (2009б) Использование линий оливинового контроля и модели КОМАГМАТ для оценки состава исходной магмы расслоенного Йоко-Довыренского интрузива. Материалы третьей Международной конференции “Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения”. Екатеринбург. Т. 1. С. 57-60.
- Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Маас Р., Костицын Ю.А., Мак-Нил Э., Меффре С., Николаев Г.С., Кислов Е.В. (2015) Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника. *Геология и геофизика* **56**(3), 528-556.
- Болиховская С.В., Ярошевский А.А., Коптев-Дворников Е.В. (2007) Моделирование геохимической структуры Йоко-Довыренского расслоенного интрузива, Северное Прибайкалье. *Геохимия*. № 6. С. 579-598.
- Кислов Е.В. (1998) Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд. Бурятского научного центра, 265 с.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование OI-Sp-Orх оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия* **53**(4), 323-343.
- Толстых Н.Д., Орсов Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э. (2008) Благороднометалльная минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 193 с.
- Arguin J.-P., Page P., Barnes S.-J., Yu S.-Y., Song X.-Y. (2016) The effect of chromite crystallization on the distribution of osmium, iridium, ruthenium and rhodium in picritic magmas: an example from the Emeishan Large Igneous Province, Southwestern China. *Journal of Petrology* **57**(5), 1019-1048.
- Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004). COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications. *Geochemistry International* **42** (Supplementary 1), p. S1-S157.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V. (2014) The sulfide CO-MAGMAT: Modeling R-factor and Cu-Ni-PGE tenors in sulfides for multiple-saturated magmas. 12th International Platinum symposium, Yekaterinburg, Russia, Proc 1: 15-16.
- Ariskin A.A., Barmina G.S., Frenkel M.Ya., Nielsen R.L. (1993) COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes. *Computers and Geosciences* **19**(8), 1155-1170.
- Ariskin A.A., Barmina G.S., Bychkov K.A., Danyushevsky L.V. (2009) Parental magmas of mafic layered intrusions: using an updated COMAGMAT model for calculations of sulfide-silicate cotectics during their crystallization. *Northwestern Geology* **42** (Supplementary), 1-3.
- Ariskin A.A., Bychkov K.A., Danyushevsky L.V., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2012) COMAGMAT-5: a new magma crystallization model designed to simulate mafic to ultramafic sulfide-saturated systems. Abs. 12th International Ni-Cu-(PGE) symposium (June 16-21, 2012, Guiyang, China), p. 15-18.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2013) Modeling solubility of Fe–Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt. *Economic Geology* **108**(8), 1983-2003.
- Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V., Nikolaev G.S., Fiorentini M., Gilbert S., Goemann K., Malyshev A. (2016) Cu-Ni-PGE fertility of the Yoko-Dovyren layered massif (Northern Transbaikalia, Russia): thermodynamic modeling of sulfide compositions in low mineralized dunites based on quantitative sulfide mineralogy. *Mineralium Deposita* **51**(8), 993-1011.
- Barnes S.J., (2007) Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at Mount Keith and Yakabindie, Western Australia. *Economic Geology* **102**(2), 299-304.
- Barnes S.-J., Lightfoot P.C. (2005). Formation of magmatic nickel-sulfide ore deposits and processes affecting their copper and platinum-group element contents. In Hedenquist, J.W.,

- Thompson, J.F.H., Goldfarb R.J., Richards J.P., (eds.) *Economic Geology* 100th Anniversary Volume, p. 179-213.
- Barnes S.-J., Ripley E.M. (2016) Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **81**, 725-774.
- Borisov A., Palme H. (1997) Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(20), 4349-4357.
- Campbell I.H., Naldrett A.J. (1979). The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Economic Geology* **74**(6), 1503-1506.
- Holwell D.A., Keays R.R. (2014) The formation of low-volume, high-tenor magmatic PGE-Au sulfide mineralization in closed systems: evidence from precious and base metal geochemistry of the Platinova Reef, Skaergaard Intrusion, East Greenland. *Economic Geology* **109**(2), 387-406.
- Kamenetsky V.S., Park J.-W., Mungall J.E., Pushkarev E.V., Ivanov A.I., Kamenetsky M.B., Yaxley G.M. (2015) Crystallization of platinum-group minerals from silicate melts: Evidence from Cr-spinel-hosted inclusions in volcanic rocks. *Geology* **43**(10), 903-906.
- Leshner C.M., Burnham O.M. (2001) Multicomponent elemental and isotopic mixing in Ni-Cu-(PGE) ores at Kamalalda, Western Australia. *The Canadian Mineralogist* **39**(2), 421-446.
- Li C., Ripley E.M. (2009). Sulfur contents at sulfide-liquid or anhydrite saturation in silicate melts: empirical equations and example applications. *Economic Geology* **104**(3), 405-412.
- Mungall J.E., Brenan J.M. (2014) 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* **125**, 265-289.
- Naldrett A.J. (2004) *Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration*. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 727 pp.
- Page P., Barnes S.-J. (2016) The influence of chromite on osmium, iridium, ruthenium and rhodium distribution during early magmatic processes. *Chemical Geology* **420**, 51-68.
- Park J.-W., Campbell I.H., Arculus R.J. (2013) Platinum-alloy and sulfur saturation in an arc-related basalt to rhyolite suite: Evidence from the Pual Ridge lavas, the Eastern Manus Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **101**, 76-95.
- Patten C., Barnes S.-J., Mathez E.A., Jenner, F.E. (2013) Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chemical Geology* **358**, 170-188.