

# Халькофильные металлы в процессах мантийного магмаобразования и формирования ядра Земли

И. Д. Рябчиков, Г. П. Орлова, А. Д. Бабанский, Л. О. Магазина,  
А. И. Цепин

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)  
РАН

**Аннотация.** Проведена оценка содержания серы в силикатной Земле с использованием количественной модели генерации базальтов типа NMORB в ходе полибарического динамического плавления пиролитового источника. Используются также данные по содержаниям халькофильных металлов в мантийных перидотитах и базальтах в сравнении с анализом поведения этих компонентов в ходе частичного плавления сульфидсодержащего перидотита. Оцененное содержание серы в мантии Земли составляет 300 г/т. На основании экспериментальных данных по растворимости серебра в базальтовом расплаве в широком интервале значений летучести кислорода установлено, что коэффициент распределения серебра между сульфидной и силикатной фазами близок к 100. Это подтверждает вывод о высокой экстракционной способности сульфидного расплава в отношении серебра. Относительная обедненность серебром силикатной части Земли (т. е. примитивной мантии) находит объяснение в рамках трехстадийной модели гетерогенной аккреции.

## 1. Введение

Подобно другим космохимически летучим элементам, сера характеризуется пониженным содержанием в Земле по сравнению со средним веществом солнечной системы. Кроме того, мантия Земли (и силикатная часть Земли в целом) потеряла, по-видимому, преобладающую часть серы при формировании металлического ядра. В связи с этим оценка запасов серы в мантии на основе планетологических принципов представляется весьма затрудненной. Между тем присутствующая в мантии сера контролирует поведение халькофильных элементов в ходе генерации магм и в конечном счете оказывает существенное влияние на формирование магматических руд.

В настоящей работе рассмотрен баланс сульфидов в мантийных системах в свете поведения халькофильных элементов в магматических процессах и приведены новые экспериментальные данные для одного из наиболее типичных халькофильных металлов – серебра.

## 2. Содержания серы в глубинных оболочках Земли

Содержания серы в образцах мантийных перидотитов весьма изменчивы и подвержены влиянию вторичных процессов (напр. [Lorand, 1993]). Поэтому для оценки средних содержаний серы в силикатной Земле предложено использовать аналитический материал для магматических пород мантийного генезиса [Sun, 1982]. Однако в ходе частичного плавления мантийных перидотитов сульфиды частично остаются в кристаллическом рестите. Это говорит о том, что сера не является несовместимым элементом, и ее содержания в базальтах не могут быть использованы для оценки содержания в мантийном источнике с помощью обычно используемого метода на основе отношений концентраций элементов в базальтовых сериях. В данной работе дается оценка содержания S в силикатной Земле с использованием количественной модели генерации базальтов типа NMORB в ходе полибарического динамического плавления пиролитового источника [Ryabchikov, 1997].

В настоящее время становится очевидным, что крупномасштабные процессы магмаобразования в восходящих диапирах достаточно сложны и существенно отличаются от простого равновесного частичного плавления. Причиной этого служат весьма низкие значения критической пористости магмаге-

©1999 Российский журнал наук о Земле.

Статья N RJE99023.

Онлайновая версия этой статьи опубликована 10 декабря 1999.  
URL: <http://eos.wdcb.rssi.ru/rjes/RJE99023/RJE99023.htm>

нерирующих систем (т. е. максимальных долей межзернового расплава, выше которых магма начинает удаляться из источника). В результате этого процесс носит полибарический характер, начинаясь на глубине на уровне пересечения солидуса мантийной адиабатой и продолжаясь в ходе дальнейшей декомпрессии вплоть до ее прекращения вследствие перехода от восходящего движения глубинного вещества к горизонтальному под жесткой литосферой. В ходе этого процесса порции расплава, возникшие на разных глубинах магмагенерирующей колонны (т. е. при различных давлениях) покидают источник и смешиваются в вышележащей магматической камере, нередко расположенной на границе мантии и коры. В дальнейшем фракционная кристаллизация этого смешанного расплава дает производные магмы, внедряемые в верхние горизонты земной коры или изливающиеся на поверхность. Моделирование этого сложного процесса, получившего название динамического плавления [Langmuir et al, 1977], требует применения термодинамических моделей, позволяющих рассчитать состав расплава, равновесного с остаточными твердыми фазами мантийного перидотита.

Для этих целей был предложен программный комплекс PARMEL [Рябчиков, 1993, Ryabchikov, 1994], который использует в качестве входных данных температуру, давление и концентрации порообразующих окислов в валовом составе системы (состав источника). Состав расплава при этом оценивается с использованием констант равновесия реакций между жидкой фазой и твердыми растворами, рассчитанными с помощью базы экспериментальных данных по субликвидусным равновесиям (MELT), созданной в секторе физической геохимии ИГЕМ А. В. Гирнисом. Составы кристаллических минералов рассчитываются таким образом, чтобы они были согласованы с хорошо проверенными геотермометрами и геобарометрами, используемыми для мантийных пород [Brey and Köhler, 1990]. Программа выдает составы расплава и минералов в кристаллическом рестите, а также пропорции, в которых эти фазы присутствуют в частично расплавленной системе.

Эта программа была также снабжена процедурой, позволяющей моделировать критическое (или динамическое) плавление в ходе адиабатической декомпрессии. Моделируемый процесс разбивается на небольшие интервалы убывающего давления, и для каждого шага рассчитывается падение температуры как за счет работы расширения перидотитового вещества, так и за счет поглощения теплоты в ходе плавления. После каждого шага критическая доля расплава ( $F^{cr}$ , нередко называется пористостью) остается в системе, а остаток жидкой фазы вычитается

из валового состава. Далее аналогичные расчеты производятся при новом (более низком) давлении. После декомпрессионного плавления в заданном интервале давлений рассчитывается средневзвешенный состав всех порций расплава, удаленных из системы, учитывая при необходимости различный вклад разных горизонтов колонны частичного плавления.

В новом варианте данный программный комплекс был также снабжен процедурой, позволяющий рассчитать поведение сульфидной фазы в ходе частичного плавления. Растворимость серы в силикатном расплаве рассчитывалась по уравнению, предложенному [Wallace and Carmichael, 1992], а количество оставшегося сульфидного расплава оценивались с учетом заданного содержания серы в исходной породе вплоть до полного израсходования сульфидной жидкости.

В программный комплекс была также включена процедура, с помощью которой рассчитывались концентрации элементов-примесей как в "мгновенных", так и в смешанных магмах с учетом заданных значений коэффициентов распределения. При этом учитывалось также вхождение микрокомпонентов в сульфидный расплав.

После оценки состава расплава, получившегося в результате смешения отдельных порций в магматической камере, рассчитывалась его эволюция в ходе фракционной кристаллизации (например, до заданного значения содержания MgO) с помощью программного комплекса COMAGMAT [Ariskin et al, 1993]. Главные параметры, контролирующие ход процесса (начальное и конечное давление, критическая доля межзернового расплава  $F^{cr}$ , геометрический фактор зоны дренирования жидкой фазы), варьировались таким образом, чтобы добиться наилучшего соответствия состава производной магмы (после фракционной кристаллизации исходного смешанного расплава) среднему составу NMORB [Hofmann, 1988]. При этом допускалось, что состав исходного перидотита отвечает примитивному пиролиту [McDonough and Sun, 1995]. В результате описанного моделирования было установлено, что частичное плавление, дающее начало исходному расплаву для серий NMORB, начинается при 26 кбар и продолжается до весьма низких значений (например до 3 кбар). При этом  $F^{cr}$  близка к 6%, исходный смешанный расплав содержит около 13 мас. % MgO, а состав типа NMORB получается после кристаллизации около 50% сначала оливина, а затем оливина и плагиоклаза из этого исходного расплава [Ryabchikov, 1997]. Для объяснения разделения сильно несовместимых элементов (таких как U и Th) требуется добавка малой порции (~0,1%) богатого летучими расплава с больших глубин (~40 кбар). В дальнейшем описанный метод и оцененные параме-

тры генерации магм типа NMORB были использованы для моделирования поведения серы и халькофильных металлов в ходе рассмотренного процесса.

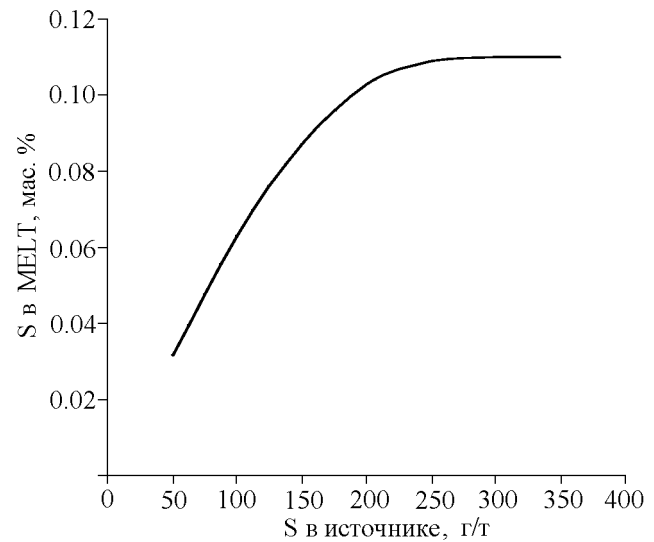
Вначале мы рассчитали содержания серы в смешанных расплавах описанного полибарического процесса в зависимости от исходного содержания данного элемента в мантийном источнике (рис. 1). Полученные данные показывают, что при содержании серы в источнике около 100 г/т смешанный расплав будет иметь концентрацию порядка 600 г/т, а после его 50-процентной кристаллизации содержание S в производной магме достигнет значений, характерных для среднего NMORB [Jambon, 1994]. Таким образом, величину 100 г/т можно принять в качестве нижнего предела для содержаний серы в мантийном источнике MORB (деплетированная верхняя мантия).

Содержания серы в стеклах MORB (несколько выше 100 г/т) близки к насыщению в отношении сульфидной фазы, что подтверждается частым присутствием капелек затвердевшей сульфидной жидкости в абиссальных толеитах. Учитывая это обстоятельство, можно допустить содержания серы в исходном мантийном субстрате, превышающие величину 100 г/т при условии удаления части сульфидного расплава в ходе кристаллизации исходной магмы. В этом плане используемый подход дает лишь нижний предел и не определяет оптимальных значений содержаний серы в мантии.

Более определенные выводы по данному вопросу могут быть достигнуты на основании рассмотрения поведения халькофильных металлов в ходе частичного плавления сульфидсодержащего перидотита, которые рассмотрены ниже.

### 3. Халькофильные металлы в процессах магматизма на примере серебра

Поведение сидерофильных и халькофильных металлов является чувствительным индикатором процессов аккреции планет земной группы и формирования их металлических ядер. В связи с этим в последние годы были проведены экспериментальные исследования распределения этих элементов между металлическими и силикатными расплавами [Borisov and Palme, 1995, 1996, 1997; Borisov et al., 1994; Schmitt et al., 1989; Walter and Thibaut, 1995]. Результаты этих исследований показали, что большинство сидерофильных элементов присутствуют в примитивной мантии Земли в избытке по сравнению с модельным распределением их между равновесными железо-никелевым расплавом и силикатными фазами.



**Рис. 1.** Концентрации серы в смешанных расплавах, формируемых в ходе процесса декомпрессионного критического плавления пиролитового материала, в зависимости от исходных содержаний S в источнике. Процесс протекает в интервале давлений 26–3 кбар, при доле расплава, остающейся в рестите,  $F^{cr} = 0,06$ , и с учетом большего вклада нижних уровней магмагенерирующей колонны (геометрический фактор зоны дренирования расплава  $\Pi_d = 1$ ). Параметры процесса магмаобразования были оценены ранее для условий генерации исходных магм абиссальных толеитов типа NMORB [Ryabchikov, 1997].

Для объяснения этого факта было выдвинуто несколько гипотез: двустадийная гетерогенная аккреция со сменой восстановленного материала более окисленным и богатым летучими на поздней стадии [O'Neil and Palme, 1998; Ringwood, 1977; Wänke, 1981], неполное отделение металлической фазы от силикатной мантии с ее последующим окислением [Jones and Drake, 1986], периодический захват вещества внешнего ядра суперплюмами и смешение его с мантийным материалом [Snow and Schmidt, 1998; Walker et al., 1995].

В связи с отсутствием однозначной интерпретации данных по геохимии сидерофильных и халькофильных металлов необходимо дальнейшее пополнение базы экспериментальных данных по равновесиям в силикатно-металлических и силикатно-сульфидных системах. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение растворимости металлического серебра в высокомагнезиальном базальтовом расплаве.

Изучалась растворимость серебра в расплаве базальта при температуре 1300°C, давлении 1 атм и летучести кислорода в интервале от  $10^{-1,3}$  до  $10^{-16}$  бар. Эксперименты проводились в запаянных

**Таблица 1.** Исходные силикатные составы (мас. %) для экспериментов по определению растворимости серебра в расплаве

Силикат	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Примечания
Исходный базальт, рассчитанный по навескам оксидов и карбонатов	47,01	1,00	16,67	8,89	0,08	13,57	10,02	2,64	0,12	Исходная смесь сплавлялась при 1300°C в условиях буфера: HM NNO WM
Стекло BHM**	45,09	1,08	17,39	9,34	0,19	14,08	10,36	1,57	0,19	
Стекло BNNO***	47,50	1,15	14,36	10,18	0,19	12,82	11,65	2,34	0,10	
Стекло BWM****	50,42	1,16	15,49	7,49	0,25	13,24	10,47	2,39	0,06	
Стекло SAMC	56,9	—	20,1	—	—	11,9	10,0	—	—	

\* – навески Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe рассчитаны по реакции Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe = 3 FeO.

\*\* – среднее из трех анализов в точке.

\*\*\* – среднее из 8-ми анализов, сканирование по площади 50×60 мкм.

\*\*\*\* – среднее из 5-ти анализов в точке.

Pt ампулах, внутри которых в отдельных платиновых ампулах помещались шихта и один из кислородных буферов: HM, NNO, MW или графит. В присутствии графита, однако, летучесть кислорода оказалась существенно ниже буфера C-CO, по-видимому, из-за многокомпонентного состава газовой фазы (наряду с CO мог присутствовать азот из воздуха, а возможно и другие газообразные соединения, содержащиеся в недостаточно чистом графите). Доказательством этого является переход значительной части Fe в богатую этим элементом металлическую фазу, равновесную с низкожелезистым силикатным расплавом (0,05–0,3 мас. % FeO), а также довольно высокие концентрации Si в металлической фазе (0,6–1,5 мас. %). Величина lgfO<sub>2</sub>, отвечающая условиям этого опыта, была оценена с помощью уравнения, описывающего равновесия силикатных расплавов с металлическим железом [Арискин и др., 1992] значениями в интервале –17,6 – –15,7. Близкий уровень летучести кислорода получается и с учетом содержания Si в металлической фазе в сравнении с экспериментальными данными работы [Kilburn and Wood, 1997].

В качестве шихты использована механическая смесь мелкодисперсного металлического серебра и тонкозернистого стекла базальтового состава, предварительно наплавленного при соответствующей летучести кислорода. Состав стекол приведен в табл. 1. Снаряженная ампула в течение часа выдерживалась при заданной температуре в безградиентной зоне вертикальной печи сопротивления, а потом закаливалась в жидком азоте. Более детально условия проведения и результаты экспериментов приведены в табл. 2. Продукты эксперимента представляли гомогенное силикатное стекло

с включенными в него сферическими выделениями металлического серебра. Химический состав стекла, включая и содержание серебра в нем, определялся на сканирующем микроскопе JSM-5300 (Япония), оснащенный аналитическим блоком Link ISIS (Англия), позволяющем получать изображения в отраженных электронах, отображающих контраст в зависимости от среднего атомного номера элемента (чем больше атомный номер, тем ярче изображение) и проводить количественный анализ с полированных образцов для определения всех элементов тяжелее Li в точке с локальностью 1 мкм для легкой матрицы и 7 мкм для матрицы с большим средним атомным номером, а также проводить количественный анализ по площади образца. Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 25 кВ; угол отбора излучения – 45°; энергетическая дискриминация 5 эВ/канал с использованием библиотеки эталонов пользователя. Низкие концентрации Ag в силикатных расплавах (опыты 7 и 9 в табл. 2) проанализированы на рентгеноспектральном микроанализаторе “Camebax SX-50” фирмы “Cameca” при рабочем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, экспозиции в точке 100 сек (80 сек). Эталон сравнения Ag (Ag L). Программа пересчета аналитических данных PAP (из математического обеспечения микроанализатора).

Установлено, что в условиях насыщения содержание серебра в базальтовом расплаве зависит от летучести кислорода и при fO<sub>2</sub> 10<sup>-1,3</sup> бар составляет 11,18, при 10<sup>-6,3</sup> – 4,65, при 10<sup>-7,7</sup> – 4,76 и при 10<sup>-16,5</sup> – меньше 0,01 мас. %. Достижение равновесия в экспериментах доказывается близостью значений содержания серебра в стекле, измеренных на разном удалении от шариков металла, а также совпадением этих значений с величинами, получен-

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов при 1300°C, 1 атм

№ опыта	Шихта	Буфер, fO <sub>2</sub> , бар	Продукты опыта	Аналитические данные	
				Ag в стекле, мас. %*	Состав (мас. %) металлической фазы, сосуществующей с силикатным расплавом
4	Смесь стекла ВМ (табл. 1) и 12 мас. % Ag	НМ 10 <sup>-1,3</sup>	Интенсивно окрашенное стекло с шариками металла	11,17 (7)	Ag 73–89, примесь Ti, Fe, Pt
6	Смесь стекла BNNO (табл. 1) и 20 мас. % Ag	NNO 10 <sup>-6,3</sup>	Буро-коричневое стекло с шариками металла (рис. 1)	6,12 (9)	Ag 65, Pt 17, примесь петрогенных элементов из силикатного стекла
7	То же, что в опыте 6	Графит-газ (см. текст)	Бесцветное стекло с шариками металла, сферы металла на контакте со стеклом	Ниже предела обнаружения (15)	В стекле – Fe 91,4, Pt 4,8. На контакте со стеклом – Ag 82,3, Al, Mg 0,9 или Fe 94,5, Ni 1,7, Pt 0,9, Si 2,6
8	Смесь стекла ВМ (табл. 1) и 15,2 мас. % Ag	WM 10 <sup>-7,7</sup>	Светло-желтое стекло	4,76 (4)	Для металлической фазы нет данных
9	Смесь стекла САМС (табл. 1) и 6,6 мас. % Ag	NNO 10 <sup>-6,3</sup>	Бесцветное стекло с шариками металла	0,78 (22)	То же

\* – среднее значение из числа определений. В скобках – число определений.

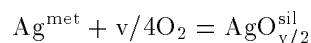
ными при сканировании стекла по площади.

Результаты экспериментов показаны на рис. 2 в координатах  $-\lg fO_2$  – содержание Ag (мас. %). Полученные экспериментальные данные показывают, что растворимость Ag в силикатном расплаве существенно растет с увеличением летучести кислорода. Для опытов с буферами НМ, NNO и WM эта зависимость выражается следующим линейным уравнением

$$\lg(C_{Ag}^L) = 1,123 + 0,055 \lg fO_2.$$

Для опыта с наиболее восстановительными условиями ( $\lg fO_2 = -16$  –  $-18$ ) наблюдается резкое отклонение от данной зависимости в сторону более низких содержаний Ag, что может быть связано с существенным изменением состава расплава в отношении главных компонентов – потеря железа и как следствие заметное повышение кислотности.

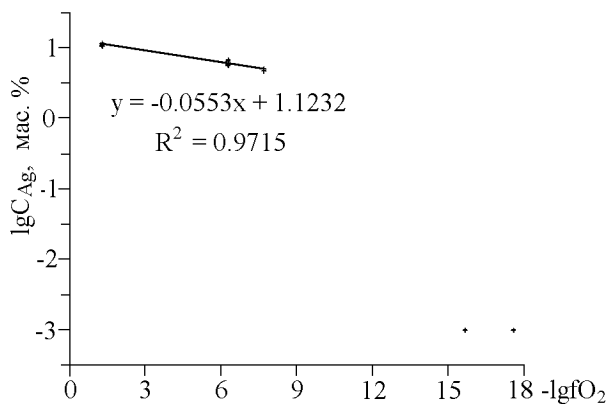
Из рассмотрения константы реакции



( $v$  – эффективная валентность серебра в силикатном расплаве) вытекает, что тангенс угла наклона указанной выше линейной зависимости должен быть

равен  $v/4$ . Отсюда следует, что эффективная валентность серебра в расплаве высокомагнезильного базальта близка к 0,25, что существенно ниже 1 – обычного валентного состояния серебра в кристаллических соединениях.

Аналогичная ситуация обнаруживается относительно элементов платиновой группы: формальные валентности, рассчитываемые из зависимостей растворимостей металлов в силикатных расплавах от летучести кислорода, оказываются ниже степеней окисления, устанавливаемых для соединений в растворах и в кристаллических фазах [Borisov and Palme, 1997; Borisov et al., 1994]. Возможно это объясняется формированием в расплаве кластеров, включающих одновременно нейтральные атомы и ионы металлов, что и определяет пониженные значения средних значений валентностей. Для силикатных расплавов гранитного состава присутствие при летучести кислорода буфера НМ как катионов  $Ag^+$ , так и нейтральных атомов устанавливается исследованиями закаленных стекол методом ЭПР [Рябчиков и др., 1984]. В более восстановительной обстановке в гранитных расплавах серебро присутствует исключительно в атомарной форме. Устано-



**Рис. 2.** Зависимость концентрации серебра в базальтовом расплаве от летучести кислорода.

вленное нами в базальтовом расплаве присутствие ионов серебра в условиях весьма низкой летучести кислорода, очевидно объясняется тем, что с увеличением основности расплавов повышается содержание окисленных форм элементов даже при постоянной летучести кислорода.

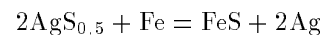
Хотя температура наших опытов ( $1300^\circ\text{C}$ ) значительно ниже точки плавления чистого железа ( $1520^\circ\text{C}$ ), каплевидная форма выделений богатой железом металлической фазы, появляющихся при самых низких значениях летучести кислорода (опыт 7), достаточно убедительно свидетельствует о том, что в условиях опытов она представляла собой расплав. Присутствие в этой металлической жидкости наряду с Fe также углерода, платины и кремния, по-видимому, явилось причиной заметного снижения ликвидуса этой металлической фазы. Определения содержания серебра в этих богатых железом выделениях позволили оценить растворимость Ag в расплаве металлического железа как 0,07 мас. %. Дополнительный опыт по растворимости серебра в расплаве железа был поставлен при  $1500^\circ\text{C}$  в условиях, исключающих загрязнение металлических расплавов C, Pt и Si (в контейнерах из окиси магния). В условиях равновесия двух расплавов (богатого железом и богатого серебром) содержание серебра в расплаве почти чистого железа составило 0,16 мас. %. Ниже эти величины были использованы для расчета коэффициента распределения серебра между расплавом металлического железа и силикатным расплавом состава высокомагнезиального базальта.

Один из экспериментов был выполнен по описанной методике при летучести кислорода, равновесной для буфера Ni–NiO, с безжелезистым силикатным расплавом, близким по составу к эвтектике диопсид–анортит. Растворимость металлического серебра в нем оказалась существенно ниже, чем для расплава

типа высокомагнезиального базальта (табл. 2). Этот результат подтверждает заметную зависимость растворимости серебра (и, по-видимому, других халькофильных металлов) от состава силикатных жидкостей.

Используя результаты данной работы, можно оценить коэффициент распределения Ag между расплавом высокомагнезиального базальта и жидким железом, необходимый для характеристики поведения серебра при формировании металлического ядра Земли и других космических тел. При равновесии металлического железа с силикатным составом мантии Земли летучесть кислорода устанавливается на уровне на 2–3 логарифмических единицы ниже буфера железо–вюстит (см. напр., [O'Neil and Palme, 1998]). В этих условиях растворимость металлического серебра в исследованном нами силикатном расплаве близка к 1 мас. % (см. рис. 2). Сравнивая эти величины с растворимостью серебра в расплаве металлического железа (0,07 мас. %, см выше), получаем величину коэффициента распределения  $C_{Ag}^{мет}/C_{Ag}^{сил}=0,01$ .

Полученные данные могут быть также использованы для ориентировочной оценки распределения серебра между силикатным и сульфидным расплавами. Оценка константы равновесия реакции



дает для  $1300^\circ\text{C}$  величину  $6,72 \cdot 10^{-2}$ . Используя уже упоминавшееся уравнение, описывающее связь содержания FeO в силикатном расплаве, сосуществующем с металлическим железом [Арускин и др., 1992], с летучестью кислорода и температурой, можно найти, что для высокомагнезиального базальтового расплава при  $f_{O_2}$ , контролируемой буфером кварц–магнетит–фаялит (наиболее типичное значение  $f_{O_2}$  для земных базальтов – [Haggerty, 1978]), активность металлического железа равна  $10^{-6,29}$ . Подставляя эту величину в константу приведенной выше обменной реакции и полагая, что сульфидная фаза близка по составу к FeS ( $a_{FeS} \sim 1$ ), мы можем оценить отношение  $a_{AgS_{0,5}}/a_{Ag}$  величиной порядка 6. Полагая далее в первом приближении, что в сульфидном расплаве компоненты FeS и  $AgS_{0,5}$  смешиваются по законам идеальных растворов и сравнивая результаты приводимых расчетов с растворимостью металлического серебра в силикатном расплаве при  $f_{O_2} = f_{O_2}^{QFM}$  (5,2 мас. % Ag, см. рис. 2), можно оценить величину  $C_{Ag}^{сульф}/C_{Ag}^{сил}$  как  $\sim 140$ . При этом допускалось, что содержания серебра в силикатной жидкости прямо пропорциональны величине  $a_{Ag}$  в системе.

Учитывая сделанные допущения, оценки коэффициента распределения в сульфидсодержащей системе следует считать полуколичественными. Однако вы-

вод о высокой экстракционной способности сульфидного расплава в отношении серебра не вызывает сомнений, так как он подтверждается поведением Ag при формировании расслоенных интрузий [Wager and Brown, 1968] и повышенными содержаниями этого элемента в магматических сульфидных рудах [Czamanske et al., 1992].

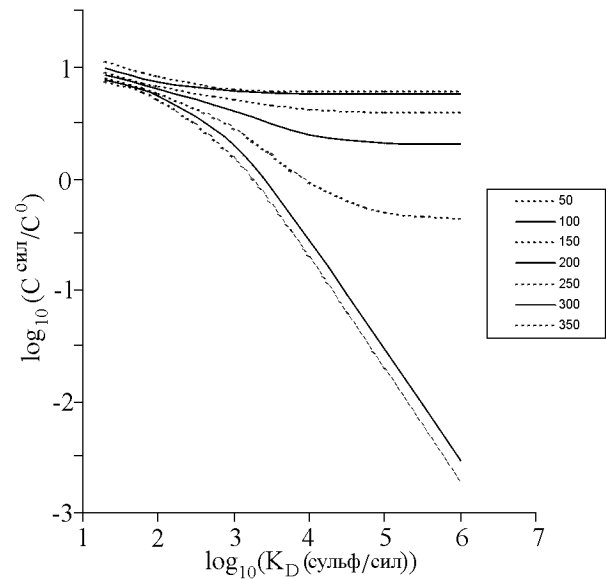
#### 4. Баланс халькофильных металлов в процессах мантийного магмаобразования

На рис. 3 показаны нормализованные относительно мантийного источника концентрации халькофильных металлов в исходных магмах для серий NMORB (смешанные магмы в колонне частичного плавления), рассчитанные в зависимости от содержания серы в исходной породе и от коэффициента распределения между сульфидным и силикатным расплавами.

Содержания металлов платиновой группы в базальтах обычно в несколько раз ниже их концентраций в мантийных лерцолитах. Учитывая, что коэффициенты распределения этих металлов между сульфидным и силикатным расплавами близки к  $10^4$  или даже превышают эту величину [Stone et al, 1990], из рассмотрения рис. 3 видно, что такое поведение платиноидов согласуется с содержанием серы в мантийном источнике порядка 300 г/т.

При 250 г/т S содержания металлов платиновой группы в родоначальном расплаве NMORB будут примерно равны их концентрациям в источнике. Дальнейшее снижение этих величин в производных расплавах могло бы произойти вследствие выделения сульфидного расплава в ходе кристаллизации. Однако в большинстве случаев подобный механизм вряд ли окажется эффективным, так как вследствие невысоких скоростей диффузионного массопереноса равновесие сульфидной жидкости достигается только с ограниченным объемом силикатного расплава [Naldrett and von Gruenewaldt, 1989], а также вследствие трудностей отсадки очень мелких капель сульфидной жидкости.

В связи с вышесказанным, концентрация серы около 300 г/т представляется наиболее вероятной для мантийного источника MORB (деплетированная верхняя мантия). Эта величина несколько выше недавней оценки [O'Neil and Palme, 1998]. Добавка серы, заключенной в экзосфере, к этой величине с учетом объема деплетированной мантии (~50% от общей массы мантии Земли) приводит лишь к незначительному повышению оценки для валовой силикатной Земли (305 г/т вместо 300 г/т). Эта величина существенно ниже содержания серы в Земле



**Рис. 3.** Концентрации халькофильных элементов в смешанных магмах, формируемых в ходе процесса декомпрессионного критического плавления пиролитового материала, в зависимости от коэффициентов распределения металлов между сульфидным и силикатным расплавами ( $K_D$  (сульф/сил)). Параметры процесса магмаобразования те же, что и для рис. 1.  $C^0$  — исходное содержание металла в мантийном источнике. Кривые (сверху вниз) отвечают различным исходным содержаниям серы в перидотите: 50 г/т, 100 г/т, 150 г/т, 200 г/т, 250 г/т, 300 г/т и 350 г/т.

в целом (~0,56%), полученного [Dreibus and Palme, 1996] путем сравнения поведения серы в ходе аккреции Земли с элементом близкой космохимической летучести (Zn). Отсюда вытекает, что подавляющая часть серы Земли заключена в металлическом ядре.

Поведение умеренно халькофильных металлов также не противоречит принятой нами оценке содержания серы в мантии. Так экспериментально измеренные коэффициенты распределения меди между сульфидным и базальтовым расплавами составляют 180–245 [Rajamani and Naldrett, 1978], а для серебра эта величина приблизительно оценивается близкой к 140 (см. выше). Среднее содержание меди в стеклах NMORB (74,4 г/т — [Hofmann, 1988]) примерно в 4 раза превышает оценку для мантийного источника (18 г/т — [O'Neil and Palme, 1998]), а для серебра содержания в базальтах в 3–10 раза выше, чем в мантийных перидотитах [McDonough and Sun, 1995]. Подобное поведение элементов с коэффициентами распределения порядка 100–300 вполне согласуется с расчетами, результаты которых приведены на рис. 3.

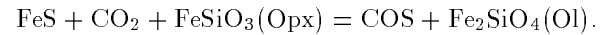
Оцененные параметры процесса магмаобразования для толеитов типа NMORB позволяют рассчитать содержания платиноидов в сульфидном расплаве, который может выделяться на ранних стадиях кристаллизации исходной магмы. Так при допущении содержания серы в исходном субстрате 300 г/т и величине коэффициента распределения сульфид/базальт, равной  $10^4$ , для платины (содержание в мантии 8,4 мг/т – [O'Neil and Palme, 1998]) получаем для самых первых порций сульфидного расплава содержание металла 21 г/т, а после выделения 10% кристаллов оно упадет до 5,5 г/т. При благоприятных условиях породы с повышенным содержанием подобных сульфидных фаз могут быть использованы для извлечения платиноидов.

Главным препятствием для механического концентрирования сульфидной фазы является невозможность отсадки очень мелких капель сульфидного расплава (диаметр порядка одного микрона как показывают исследования расплавных микровключений) в конвектирующей магматической системе (подробно отсадка минеральных зерен различного размера в конвектирующей среде была рассмотрена Л. Н. Когарко – [Kogarko, 1990]).

Кристаллизация толеитовых магм, по всей вероятности, неоднократно прерывалась вследствие пополнения магматической камеры новыми порциями примитивного расплава. Его смешение с дифференцированной магмой могло приводить к выделению одного хромита на протяжении определенных отрезков времени, что объясняет формирование хромитовых прослоев в нижних частях многих расслоенных интрузий [Irvine, 1977]. Капли сульфидного расплава получали, по-видимому, возможность коалесцировать, достигая более крупных размеров и частично отсаживаться на дно магматической камеры вместе с зернами кристаллизующегося хромита. Это, по всей вероятности, и определяет нередко наблюдаемые повышенные содержания платиноидов в хромитовых рудах.

Как уже отмечалось, анализы мантийных пород обнаруживают существенную изменчивость содержания серы. Она проявляется не только на уровне отдельных образцов (ксенолиты из щелочных базальтоидов характеризуются более низкими содержаниями серы по сравнению с породами из массивов орогенных перидотитов – [Lorand, 1993]), но и в масштабе магмагенерирующих систем. Так, если абиссальные толеиты типа MORB в большинстве случаев обнаруживают признаки насыщения в отношении сульфидного расплава, то при кристаллизации базальтовой магмы, сформировавшей Скэргардский расслоенный интрузив, насыщение сульфидами было достигнуто лишь на достаточно поздних стадиях эволюции магматической системы [Wager

and Brown, 1968]. Одним из возможных механизмов снижения содержания серы в породах верхней мантии являются процессы флюидного массопереноса. Так, взаимодействие сульфидов с углекислыми флюидами (частое присутствие богатых  $\text{CO}_2$  высокоплотных газов в верхней мантии надежно задокументировано находками флюидных микровключений с жидкой углекислотой в минералах шпинелевых перидотитов) может привести к переносу серы в форме COS:



Поведение сильнохалькофильных металлов при магмаобразовании в источнике с пониженным содержанием серы будет существенно отличаться от рассмотренных выше примеров. Так, при содержании серы в мантийном источнике порядка 100 г/т концентрации платиноидов в смешанной магме, полученной при тех же параметрах магмаобразования, что и исходные расплавы NMORB, будут на порядок величин выше по сравнению с оценками при 300 г/т серы в исходной породе (см. рис. 3). Это может существенно повлиять на рудогенерирующий потенциал подобных магм.

Другой причиной снижения насыщенности магмагенерирующих систем в отношении сульфидов может явиться увеличение редокс-потенциала среды. Так, при летучести кислорода на 2 логарифмические единицы выше буфера фаялит-магнетит-кварц (FMQ) ~90% серы будет находиться в расплаве в сульфатной, а не в сульфидной форме [Carroll and Webster, 1994]. В этих условиях сульфидная фаза в мантийном источнике будет израсходована вскоре после начала процесса магмаобразования, а возникающие магмы будут долгое время находиться в состоянии недосыщения в отношении сульфидов. Появление сульфидов в ходе кристаллизации магм может быть вызвано снижением окислительно-восстановительного потенциала. Следует отметить, что обсуждаемый здесь относительно высокий уровень летучести кислорода (на 2 логарифмические единицы выше FMQ) достаточно типичен для магм районов островных дуг и для многих щелочно-базальтоидных магм (например, для внутриплитных океанических островов – [Ryabchikov and Kogarko, 1994]).

Интересной особенностью процессов магмаобразования в низкосернистых мантийных породах является прохождение концентраций сильно халькофильных элементов в индивидуальных расплавах через резкие максимумы вблизи уровня магмагенерирующей колонны, где происходит окончательная резорбция сульфидного расплава. Для процесса полибарического плавления, контролируемого теми же параметрами, что и генерация исходных магм серии NMORB, этот эффект иллюстрируется на рис. 4 (для

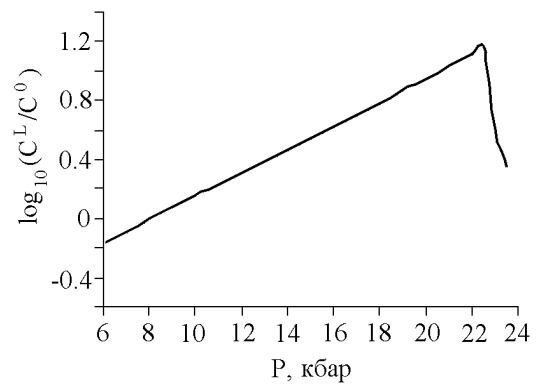


содержания серы в источнике 100 г/т). При более низких значениях параметра  $F^{сг}$ , чем это было принято для расчета диаграммы рис. 4 ( $F^{сг}=0,06$ ), т. е. при приближении к процессу фракционного частичного плавления, максимумы на кривых для индивидуальных расплавов будут выражены еще более четко. Внедрение в объем кристаллизующейся магмы порции расплава с высокими концентрациями сильно халькофильных элементов может привести при благоприятных условиях к отсадке сульфидов с высокими концентрациями платиноидов. Таким образом, в магматических системах, связанных с мантийными источниками, может проявляться еще один механизм, способствующий концентрированию платиноидов. Важными причинами формирования магматических сульфидов могут быть также ассимиляция обогащенного серой корового материала или смешение мантийных расплавов с магмами корового происхождения. Эти вопросы, однако, лежат вне рамок данной работы.

### 5. Серебро и другие халькофильные металлы как индикаторы глобальной дифференциации Земли на ранних этапах ее истории

Известно, что халькофильные металлы при низких значениях  $fO_2$  и  $fS_2$  проявляют сидерофильные свойства. Поэтому большинство исследователей относят серебро к группе сидерофильных металлов [McDonough and Sun, 1995; O'Neil and Palme, 1998]. Результаты описанных выше экспериментов свидетельствуют о том, что коэффициент распределения Ag между расплавленным металлом и базальтовой жидкостью заметно меньше единицы, и поэтому серебро не должно относиться к сидерофилам. Из наших данных также вытекает, что на главной стадии формирования Fe-Ni ядра в процессе сегрегации металлического расплава серебро должно было преимущественно удерживаться силикатными фазами. Тем не менее содержания серебра в силикатной части Земли (примитивная мантия) снижено по сравнению с наименее дифференцированными углистыми хондритами типа CI [McDonough and Sun, 1995]. Частично это может объясняться повышенной космохимической летучестью рассматриваемого элемента, однако сравнение нормализованных содержаний в валовой силикатной Земле серебра и литофильных элементов близкой космохимической летучести (например, калия) показывает, что Ag потеряно в большей степени. Этот факт требует специального объяснения.

Стремление согласовать гипотетические механизмы аккреции Земли с геохимическими фактами при-



**Рис. 4.** Концентрации сильно халькофильного металла ( $K_D$  (сульф/сил)= $10^4$ ) в индивидуальных расплавах, формируемых в ходе декомпрессионного критического плавления пиролитового материала (параметры те же, что и для рис. 1), в зависимости от давления. Исходное содержание серы в мантийном источнике равно 100 г/т.

вело к разработке трехстадийной модели гетерогенной аккреции [O'Neil and Palme, 1998], основы которой были заложены Ringwood [1977] и Wänke [1981]. Согласно этой модели, на начальной стадии роста нашей планеты в аккреции участвовал главным образом сильно восстановленный и бедный летучими материал, конденсация которого происходила в зоне, отстоящей от Солнца приблизительно на расстоянии радиуса орбиты Земли ( $\sim 1$  АЕ). На этой стадии образовалась прото-Земля, масса которой достигла 85–90% от современной массы нашей планеты. Обособление металлической фазы (вероятнее всего железо-никелевого расплава) привело на этой стадии к формированию подавляющего объема ядра, в которое ушли почти нацело сидерофильные элементы. Серебро на этой стадии, согласно полученным нами экспериментальным данным, по всей вероятности осталось в силикатной магме, а возможно и в других силикатных и окисных фазах. На второй стадии гетерогенной аккреции к растущей Земле поступал окисленный и богатый летучими материал (типа углистых хондритов), конденсация которого происходила на периферии солнечной системы (на расстоянии свыше 2,5 АЕ). Исследователи допускают, что это могло быть связано с воздействием на орбиты небесных тел Юпитера, масса которого к этому времени достигла существенной величины. Окислительно-восстановительный потенциал мантии на этой стадии заметно вырос, и она перестала находиться в равновесии с металлической фазой. Состав богатого металлами интерстициального расплава изменился от металлического до сульфидного. Небольшое количество сульфидного рас-

плава (порядка 0,2 мас. % – [O'Neil and Palme, 1998]) ушло на этой стадии из мантии в ядро, переместив туда сильно халькофильные элементы. Реальность нисходящих потоков сульфидной жидкости (“Hadean matte” – [O'Neil and Palme, 1998]) подтверждается снижением содержания в мантии Земли серебра – не-сидерофильного, но халькофильного элемента, который должен был интенсивно экстрагироваться этой жидкой фазой.

На третьей стадии обсуждаемой модели гетерогенной аккреции Земли было добавлено небольшое количество (~0,6 мас. % от массы Земли – [O'Neil and Palme, 1998]) восстановленного хондритового вещества, обеспечившего современные содержания в мантии Земли платиноидов, золота и рения. Баланс менее халькофильных металлов (включая, по-видимому, и серебро) не претерпел на этой стадии существенных изменений, так как значительные количества их остались в мантии после предыдущих этапов.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 99-05-64181 и 99-05-64178).

## Литература

- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С., Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах, *Геохимия*, (9), 1231–1240, 1992.
- Рябчиков И. Д., Орлова Г. П., Минеева Р. М., Бершов Л. В., Корина Е. А., Медь и серебро в гранитном расплаве (по экспериментальным данным), *Геохимия*, (8), 1181–1191, 1984.
- Рябчиков И. Д., Численное моделирование частичного плавления перидотитового материала, *Геохимия*, (12), 1697–1708, 1993.
- Ariskin A. A., Frenkel M. Ya., Barmina G. S., Nielsen R. L., Comagmat: a FORTRAN program to model magma differentiation processes, *Computers and Geoscience*, 19 1155–1170, 1993.
- Borisov A., and Palme H., Solubility of Ir in silicate melts: New data from experiments with Ir10Pt90 alloys, *Geochim. Cosm. Acta*, 59, 481–485, 1995.
- Borisov A., and Palme H., Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts, *Miner. Petrol*, 56, 297–312, 1996.
- Borisov A., and Palme H., Experimental determination of the solubility of Pt in silicate melts, *Geochim. Cosm. Acta*, 61, 4349–4357, 1997.
- Borisov A., Palme H., and Spettel B., Solubility of Pd in silicate melts: Implications for core formation in the Earth, *Geochim. Cosm. Acta*, 58, 705–716, 1994.
- Brey G. P., and Köhler T., Geothermobarometry in four-phase lherzolites II, New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers, *Journ. Petrology*, 31, 1353–1378, 1990.
- Carroll M. R., and Webster J. D., Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas, in: *Volatiles in magmas, Reviews in mineralogy*, vol. 30, pp. 231–279, Min. Soc. Am., Washington D.C., 1994.
- Czamanske G. K., Kunilov V. E., Zientek M. L., Cabri L. J., Likhachev A. P., Calk L. C., and Oscarson R. L., A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, *Siberia, Can. Min.*, 30, 249–287, 1992.
- Dreibus G., and Palme H., Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core, *Geoch. Cosm. Acta*, (60), 1125–1130, 1996.
- Haggerty S. E., The redox state of planetary basalts, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 443–446, 1978.
- Hofmann A. W., Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust, *Earth Plan. Sci. Lett.*, 90, 297–314, 1988.
- Irvine T. N., Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions: a new interpretation, *Geology*, 5, 273–277, 1977.
- Jambon A., Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements, in: *Volatiles in magmas, Reviews in mineralogy*, vol. 30, pp. 479–517, Min. Soc. Am., Washington D.C., 1994.
- Jones J. H., and Drake M. J., Geochemical constraints on core formation in the Earth, *Nature*, 322, 221–228, 1986.
- Kilburn M. R., and Wood B. J., Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 152, 139–148, 1997.
- Kogarko L. N., Ore-forming potential of alkaline magmas, *Lithos*, 26, 167–175, 1990.
- Langmuir C. H., Bender J. F., Bence A. E., Hanson G. N., and Taylor S. N., Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 133–156, 1977.
- Lorand J. P., Comment on “Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia”, by D. A. Ionov, J. Hoefs, K. H. Wedepohl and U. Wiechert, *Earth Plan. Sci. Lett.*, 119, 627–634, 1993.
- McDonough W. F., and Sun S. S., The composition of the Earth, *Chem. Geol.*, 120, 223–253, 1995.
- Naldrett A. J., von Gruenewaldt, G., Association of platinum-group elements with chromitite in layered intrusions and ophiolite complexes, *Econ. Geol.*, 84, 180–187, 1989.
- O'Neil H. St. C., Dingwell D. B., Borisov A., Spettel B., and Palme H., Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history, *Chemical Geology*, 120, 255–273, 1995.
- O'Neil H. St. C., and Palme H., Composition of silicate Earth: implications for accretion and core formation, in *The Earth's Mantle, Composition, Structure and Evolution*, Edited by Ian Jackson, pp. 3–126, University Press, Cambridge, 1998.
- Rajamani V., and Naldrett A. J., Partitioning of Fe, Co, Ni, and Cu between sulfide liquids and basaltic melts, and the composition of Ni-Cu sulfide deposits, *Econ. Geol.*, 73, 82–93, 1978.
- Ringwood A. E., Composition of the core and implications for origin of the Earth, *Geochem. J.*, 11, 111–135, 1977.

- Ryabchikov I. D., and Kogarko L. N., Redox equilibria in alkaline lavas from Trindade Island, Brasil, *International Geology Review*, 36, 173–183, 1994.
- Ryabchikov I. D., Composition of the Earth's upper mantle, *Geochem. Int.*, 35, (7), 405–414, 1997.
- Schmitt W., Palme H., and Wänke H., Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 173–185, 1989.
- Snow J. E., and Schmidt G., Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in oceanic mantle, *Nature*, 391, 166–169, 1998.
- Stone W. E., Crockett J. H., and Fleet M. E., Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulfide liquid and basalt melt at 120°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2341–2344, 1990.
- Sun S.-S., Chemical composition and the origin of the earth's primitive mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 179–192, 1982.
- Wager L. R., and Brown G. M., *Layered igneous complexes*, 588 p., Oliver and Boyd, Edinburgh, 1968.
- Walker R. J., Morgan J. W., and Horan M. F., Osmium-187 enrichment in some plumes: evidence for core-mantle interaction? *Science*, 269, 819–822, 1995.
- Wallace P., and Carmichael I. S. E., Sulfur in basaltic magmas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1863–1864, 1992.
- Walter M. J., and Thibaut Y., Partitioning of tungsten and molybdenum between metallic liquid and silicate melt, *Nature*, 270, 1186–1189, 1995.
- Wänke H., Constitution of the terrestrial planets, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A*, vol. 303, 287–302, 1981.

(Поступила в редакцию 15 октября 1999.)