

УДК 550.42:546.22

ИЗОТОПНАЯ СЕПАРАЦИЯ СЕРЫ В ЗОНАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОТГОНКИ

© 2004 г. А. И. Малышев

Представлено академиком В.А. Коротеевым 10.10.2003 г.

Поступило 16.10.2003 г.

Изотопный анализ серы применяют для выявления источников серы в месторождениях сульфидных руд, для выяснения генезиса месторождений самородной серы, урановых и медных руд в песчаниках и для получения сведений об образовании нефти и газа. Однако с течением времени и получением новых данных об изотопном составе серы Норильских медно-никелевых месторождений стали возникать сложности с определением источника серы в этих месторождениях. Причем эти сложности отмечают как сторонники концепции контаминации коровой серы, так и ее противники. В частности, в работе [1] указано, что “отсутствие существенных различий в изотопном составе серы главных типов руд из различных участков интрузивов в Норильском районе, включая и основную массу сульфидов в экзоконтактовых ореолах, противоречит предположению о поступлении в интрузив серы из пород на месте современного залегания”. В работе [2] отмечено, что “с учетом геологических данных правомерна постановка вопроса, является ли изменение изотопного соотношения следствием только одного эффекта коровомантийного смешения изотопов или существуют иные процессы изотопного фракционирования”. Рассмотрению процесса изотопной сепарации, способного объяснить аномальный изотопный состав серы Норильских месторождений без привлечения представлений о контаминации коровой серы, и посвящена данная работа.

Так как критическая температура серы попадает в самый центр возможного температурного диапазона магматических расплавов, то в высокотемпературных процессах в зависимости от конкретных PT -условий она может находиться как в жидком, так и в газообразном состоянии. Ранее особенности ее поведения в высокотемпературных процессах рассмотрены в работах [3–5]. При изучении влияния физических переходов “газ–

жидкость” на эволюцию высокотемпературных эндогенных флюидов в первом приближении достаточно учесть давление газов группы серы в составе их смеси с парами воды, парциальным давлением остальных летучих компонентов флюида можно пренебречь. Средние значения H_2O/S по [6] и наши оценки по этим данным возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с водой приведены в табл. 1. При кристаллизации расплавов газы группы серы, как наименее растворимые, должны выделяться в первую очередь. Поэтому реальные парциальные давления серы или газов ее группы относительно их смеси с парами воды могут лишь превышать те значения, которые приведены в табл. 1.

Вне зон отгонки серы концентрация ее паров, как правило, незначительна по сравнению с более распространенными родственными газами – H_2S и SO_2 . Однако там, где есть возможность сброса серы из газообразного флюида в жидкое

Таблица 1. Отношения H_2O/S по [6] и наши оценки возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с высокотемпературными парами воды для различных типов магматических расплавов

SiO ₂	H ₂ O/S	Относительные парциальные давления, %	
		$\frac{P_S}{P_{S+H_2O}}, \%*$	$\frac{P_{H_2S+SO_2}}{P_{H_2S+SO_2+H_2O}}, \%$
75.26	130	0.16	0.43
56.21	31	0.65	1.78
50.60	7.2	2.73	7.24
49.29	8.3	2.38	6.35
42.5**	4.2	4.6	11.8

* При расчете относительного парциального давления использовано среднее число атомов в молекуле S при критической температуре, $N = 2.78$.

** Определено экстраполированием данных [6] в область ультраосновных расплавов.

Институт геологии и геохимии
им. А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

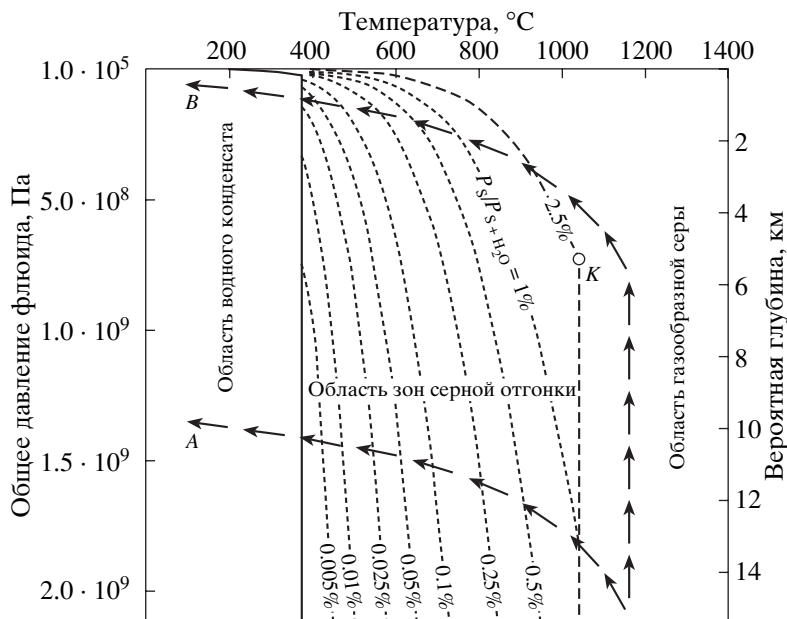


Рис. 1. Примеры прохождения высокотемпературных эндогенных флюидов сквозь зоны серной отгонки. Пояснения в тексте.

состояние, т.е. в зонах отгонки, резко активизируются следующие реакции:

1. $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \downarrow + \text{H}_2$,
2. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,
3. $2\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

Сброс серы во многом определяется “трассой” прохождения флюидов по PT -диаграмме. Рассмотрим в качестве примера “трассы” A и B по диаграмме, изображенной на рис. 1. Высокотемпературные эндогенные флюиды имеют многократно более высокое давление по сравнению с литостатическим. Поэтому на правой шкале этой диаграммы нанесены “вероятные глубины”, отличающиеся от литостатического эквивалента 5-кратным уменьшением глубин. При этом ради определенности использованы данные [6] по определению реального флюидного градиента на месторождении Колар.

Будем считать, что высокотемпературный флюид является порождением основных расплавов и, как следствие, включает в себя серу и серу-содержащие газы в количествах, достаточных для обеспечения относительного давления серы

$\frac{P_s}{P_{\text{общее}}} = 2.5\%$. Эту относительную изобару мы и будем рассматривать как стартовую для сброса избыточной серы в зонах отгонки. Поэтому более высокие относительные изобары на рис. 1 не показаны.

Наиболее существенны различия в эволюции флюидов в условиях малых и больших глубин. По трассе A флюид входит в область зон сброса серы существенно ниже позиции ее критической точки

K при исходном относительном давлении $\frac{P_s}{P_{\text{общее}}} = 2.5\%$. В нашем примере трасса A , по которой происходит эволюция флюида, пересекает линию критической температуры (1040°C) примерно там, где с этой линией смыкается относительная изобара $\frac{P_s}{P_{\text{общее}}} = 1\%$. Следовательно, в точке вхо-

да флюида в зону существования высокотемпературного серного конденсата относительное давление паров серы не может превышать уровень 1%. Поэтому, как только флюид пересечет линию критической температуры, так сразу начинается массовый сброс серы в высокотемпературный конденсат. При этом флюид на входе в область зон серной отгонки сразу сбрасывает в высокотемпературный конденсат около 60% серы. Дальнейший сброс серы происходит постепенно по мере понижения равновесного относительного давления серы. Продолжая двигаться по трассе A , флюид последовательно пересекает относительные изобары давления серы все более низкого уровня. В конечном счете, как это следует из диаграммы, с относительным давлением паров серы около 0.001% он пересекает барьер нейтрализации и входит в область существования водного конденсата.

Трасса *B* подобна трассе *A* и отличается лишь своим положением в области более низких давлений. Однако именно это приводит к появлению существенных особенностей в эволюции флюида. Во-первых, вход флюида в область зон серной отгонки происходит выше позиции критической точки *K* для исходного относительного давления паров серы 2.5%. Благодаря этому вход в область серной отгонки происходит при более низких температурах (в нашем случае около 920°C). Масового сброса серы на входе не происходит. Конденсация избыточной серы протекает постепенно по мере продвижения флюида по трассе *B* вглубь области отгонки. Трасса сечет относительные изобары давления серы более полого и при относительном давлении паров серы около 0.035% входит в область водного конденсата.

Таким образом, эволюция высокотемпературных эндогенных флюидов в близповерхностных условиях протекает постепенно, сброс серы начинается при более низких температурах, а в зону входного конденсата (а, следовательно, в область преимущественно сульфатного минералообразования) выносятся сравнительно большое количество серы. Напротив, в условиях больших глубин эволюция серосодержащих флюидов протекает контрастно, со сбросом в высокотемпературный конденсат значительных количеств серы сразу при пересечении линии критической температуры. При этом вынос серы в зону водного конденсата сравнительно мал (в нашем примере в 35 раз).

В зонах серной отгонки может иметь место довольно значительный эффект изотопной сепарации. Этот эффект возникает за счет различий в давлении, которое создают химические эквиваленты паробразной серы, различающиеся изотопным составом. В классической литературе, посвященной геохимии изотопов серы (например, [1]), этот эффект, как правило, не учитывается, поскольку для серы не рассматривается сама возможность переходов “газ–жидкость” в высокотемпературных условиях. Обсудим этот эффект более подробно.

Коэффициент разделения двухкомпонентной жидкой смеси определяется как отношение относительных концентраций компонент c_1, c_2 в паре и в жидкости:

$$\alpha = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\text{пар}} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\text{жидк}}^{-1}.$$

Для идеальных растворов, к которым относятся смеси изотопных молекул, коэффициент разделения равен отношению давления пара чистых компонент:

$$\alpha(t) = \frac{p_1(t)}{p_2(t)}.$$

Для некоторых веществ коэффициент изотопного разделения определен экспериментально [7]. К сожалению, сера в число этих веществ не входит.

Для оценки в первом приближении эффекта изотопного разделения при переходе серы из газообразного состояния в конденсированное будем исходить из факта, что отношение давлений эквивалентных количеств молекул серы с разным изотопным составом будет пропорционально отношению их молекулярных масс:

$$\frac{p_1(t)}{p_2(t)} = \frac{\mu_1(t)}{\mu_2(t)}.$$

Из-за более высокого давления молекулы, включающие атомы тяжелого изотопа, будут сильнее поглощаться конденсатом, чем их более легкие аналоги. Ради простоты будем полагать, что тяжелая молекула отличается от легкой наличием одного атома ^{34}S .

При условии, когда количество молекул в газообразном состоянии невелико по сравнению с их количеством в конденсированном состоянии, т.е. доля *D* сброса серы в конденсат близка к 1, получаем выражения для изотопных соотношений в газе *G* и жидкости *L*:

$$G = \frac{S_{34}}{\frac{\mu_1}{\mu_0}(1 - NS_{34}) + (N - 1)S_{34}} \quad \text{и}$$

$$L = \frac{L_{34}}{L_{32}} = \frac{S_{34}(G + 1) - (1 - D)G}{S_{32}(G + 1) - (1 - D)}.$$

Здесь *D* – доля сброса серы в конденсат; S_{34} и S_{32} – исходные доли соответственно тяжелого и легкого изотопов (за исходный изотопный состав серы принимается метеоритный стандарт); *N* – среднее число атомов в молекуле; μ_0 – молекулярная масса серы, молекулы которой состоят исключительно из атомов легкого изотопа ^{32}S ; μ_1 – молекулярная масса серы, утяжеленной атомом изотопа ^{34}S .

При уменьшении доли конденсата жидкая фаза насыщается тяжелым изотопом и на определенном этапе возникает равновесное состояние, при котором повышенная концентрация тяжелого изотопа в жидкости полностью компенсирует избыточное давление молекул с более тяжелым изотопным составом. Условие этого равновесия определяется выражением

$$\frac{S_{34}(G + 1) - (1 - D)G}{S_{32}(G + 1) - (1 - D)} = 2S - G,$$

Таблица 2. Изотопное соотношение $\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{газ}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{конденсат}}}$ в зависимости от температуры и доли сброса серы в конденсированное состояние

T, °C	N, число атомов в молекуле	D, доля сброса серы из газообразного состояния в конденсированное						
		0.001	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	0.999
1040	2.78	$\frac{-0.020}{20.262}$	$\frac{-2.249}{20.262}$	$\frac{-6.746}{20.262}$	$\frac{-20.227}{20.262}$	$\frac{-20.262}{6.762}$	$\frac{-20.262}{2.254}$	$\frac{-20.262}{0.020}$
800	4.6	$\frac{-0.011}{11.257}$	$\frac{-1.250}{11.257}$	$\frac{-3.750}{11.257}$	$\frac{-11.247}{11.257}$	$\frac{-11.257}{3.755}$	$\frac{-11.257}{1.252}$	$\frac{-11.257}{0.011}$
600	6.0	$\frac{-0.008}{8.008}$	$\frac{-0.889}{8.008}$	$\frac{-2.668}{8.008}$	$\frac{-8.003}{8.008}$	$\frac{-8.008}{2.671}$	$\frac{-8.008}{0.890}$	$\frac{-8.008}{0.008}$
400	6.9	$\frac{-0.007}{6.609}$	$\frac{-0.734}{6.609}$	$\frac{-2.202}{6.609}$	$\frac{-6.605}{6.609}$	$\frac{-6.609}{2.204}$	$\frac{-6.609}{0.735}$	$\frac{-6.609}{0.007}$
200	7.4	$\frac{-0.006}{5.977}$	$\frac{-0.664}{5.977}$	$\frac{-1.992}{5.977}$	$\frac{-5.974}{5.977}$	$\frac{-5.977}{1.993}$	$\frac{-5.977}{0.664}$	$\frac{-5.977}{0.006}$
0	8.0	$\frac{-0.005}{5.323}$	$\frac{-0.591}{5.323}$	$\frac{-1.774}{5.323}$	$\frac{-5.320}{5.323}$	$\frac{-5.323}{1.775}$	$\frac{-5.323}{0.592}$	$\frac{-5.323}{0.005}$

из которого определяется равновесная доля D сброса в конденсат

$$D_{\text{равновесн}} = 1 - S_{32} \frac{G+1}{2}.$$

При дальнейшем уменьшении доли конденсата его изотопный состав уже не меняется, оставаясь предельно насыщенным тяжелым изотопом, тогда как в газовой фазе эффект смещения изотопных соотношений постепенно (с увеличением доли газовой фазы) затухает.

Результаты оценки эффекта изотопной сепарации при переходе “газ–жидкость” приведены в табл. 2, из которой видно, что смещение изотопных соотношений в конденсате серы может меняться от близких к 0 значений до $\delta^{34}\text{S} = 20.262$. Все это делает невозможным использование изотопного состава серы как критерия оценки ее источников. Более того, это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы таких крупнейших сульфидных месторождений, как Норильские, без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы. Эта чрезвычайно интересная и актуальная тема выходит за пределы данной работы. Здесь же можно лишь указать, что условия формирования Норильских сульфидных месторождений соответствуют эволюции серусодержащих эндогенных

флюидов в малоглубинных условиях (трасса B на рис. 1), со всеми вышеописанными особенностями. Именно постепенность сброса серы (малая доля серного конденсата), в конечном счете, определяет высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ на этих месторождениях, тогда как повышенный вынос остаточной газовой серы можно рассматривать как возможную причину повышенной роли сульфатов в осадочных толщах района.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М., 1974. 274 с.
2. *Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др.* Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1988. 232 с.
3. *Малышев А.И.* // ДАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 675–677.
4. *Малышев А.И.* // ДАН. 2001. Т. 381. № 5. С. 665–668.
5. *Малышев А.И., Молошаг В.П.* // ДАН. 2000. Т. 370. № 1. С. 96–98.
6. *Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А.* // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 6. С. 520–529.
7. *Физические величины. Справочник.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.