

САМОЕ ТОЧНОЕ НА СЕГОДНЯ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СУЛЬФИД-СИЛИКАТНОЙ ЛИКВАЦИИ.

Е.В. Коптев-Дворников, Н.С. Арьяева, Д.А. Бычков

Для описания сульфид-силикатной ликвации получены коэффициенты и константа для уравнения сульфидного термобарометра вида $X_S = \text{EXP}(-A/T - \beta P/T - B - CT - D \lg fO_2 - \sum J_i X_i)$ путём калибровки на материале выборки из более 200 закалочных экспериментов по растворимости сульфидной серы в сухих базитовых расплавах. Эксперименты характеризуют сульфид-силикатное равновесие в широком диапазоне составов, температур (1115°-1800°C), давлений (1 атм.-90 кбар) и летучестей кислорода ($\lg fO_2$ от -3.7 до -12.2). Калибровка экспоненциального уравнения выполнена с использованием надстройки "поиск решения" в программе Excel. В качестве целевой функции использовалась сумма квадратов разностей между содержанием серы в экспериментальном стекле и расчётной величиной. Минимум целевой функции отвечает оптимальным значениям коэффициентов и константы (табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов и константы для экспоненциального уравнения.

A	β	B	C	D	J_{Si}	J_{Ti}	J_{Al}	J_{Fe3+}	J_{Fe2+}	J_{Mg}	J_{Ca}	J_{Na}	J_K
0	36.24	-79.29	0	-0.13	85.39	70.19	84.33	120.75	78.02	83.29	81.50	88.77	89.73

Характер соответствия между расчётными и экспериментальными содержаниями серы в силикатных расплавах в присутствии сульфидной фазы показаны на рис. 1. Среднее значение разностей между экспериментальными и расчётными значениями содержаний серы в сульфидонасыщенных базитовых расплавах близко к нулю, и составляет 0.0006 мол.%, что свидетельствует об отсутствии систематического сдвига. Величины доверительного интервала на 5% уровне значимости описываются уравнением $\pm(0.415C_S^2 - 0.211C_S + 0.038)$ (C_S в мол.%) и находятся в диапазоне от ± 0.012 до ± 0.076 мол.%. Несмотря на то, что большая часть экспериментальных точек находится вне доверительного интервала, с вероятностью 95% истинное значение измеряемой величины (в нашем случае концентрация серы в сульфидонасыщенном расплаве) лежит в пределах этого узкого интервала. Это является следствием статистического правила, гласящего, что одинакового результата по надёжности и точности определения некой измеряемой величины можно достичь либо путем ограниченного числа её измерений высокой точности, либо используя большое количество измерений невысокой точности. Именно большое количество вовлечённых в обработку экспериментальных данных позволило получить столь узкие доверительные интервалы.

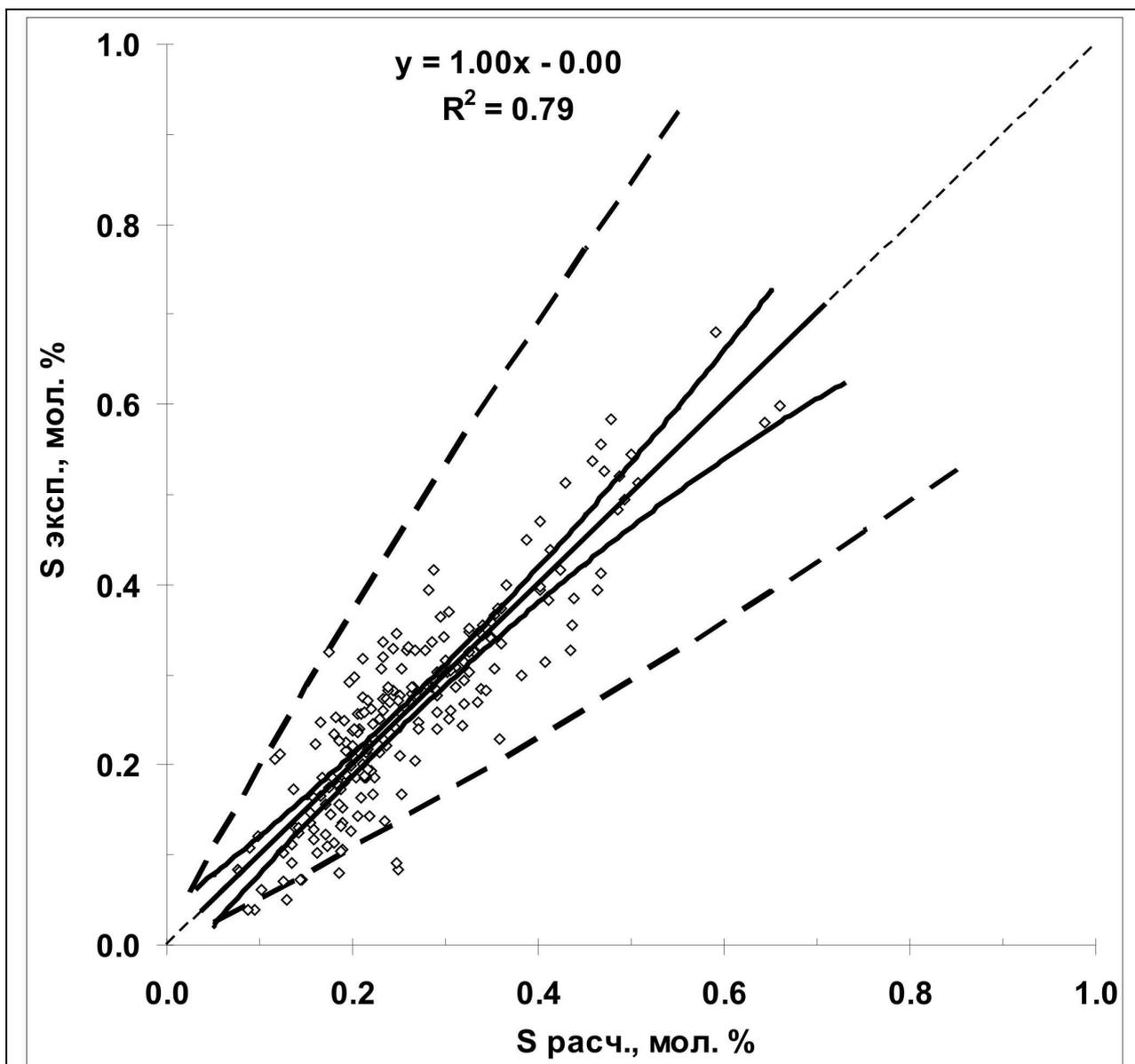


Рис. 1. График соответствия расчётных и экспериментальных содержаний серы в силикатных расплавах, насыщенных FeS (204 эксперимента в выборке). Сплошная прямая – линейный тренд, тонкая штриховая прямая – линия равных значений (практически совпадают), жирные кривые – границы доверительного интервала на 5% уровне значимости, жирные штриховые кривые – потенцированные границы коридора $\pm 10\%$ (относительных) от натуральных логарифмов содержаний серы.

В обзорной работе Бэйкера и Моретти [1] подведены итоги пятидесятилетних исследований по моделированию растворимости серы в магмах. Авторы приходят к заключению, что ни одна из предложенных моделей не является совершенной, и их точность в среднем составляет $\pm 10\%$ (относительных). Тем не менее, этот уровень точности, по мнению цитируемых авторов, достаточен для многих петрологических исследований и может задать границы для эволюции серы в магматических системах. Это заключение является очевидным недоразумением. Судя по тексту и рисункам из цитируемой публикации и других работ, речь идёт о $\pm 10\%$ (относительных) не от содержаний серы, а от **логарифмов** содержаний (рис.2 [2]). Дело в том, что калибровка

линейных уравнений традиционно выполняется методом многомерной линейной регрессии. При такой обработке минимизируются разности между экспериментальными и расчётными значениями *логарифмов* содержаний серы. Мы выполнили потенцирование координат этих границ и показали их жирными штриховыми кривыми на рис. 1. Область между этими границами совпадает с размером гарантированного нами доверительного интервала только для самых низких концентраций серы. В остальном диапазоне содержаний коридор $\pm 10\%$ (относительных) от логарифмов содержаний драматически шире, чем гарантированный нашим уравнением доверительный интервал на 5% уровне значимости. Вряд ли такая «точность» достаточна для многих петрологических и геохимических исследований. Таким образом, предложенный термобарометр является сегодня единственным, гарантирующим точность лучше, чем ± 10 относительных процентов от содержаний серы, а не от логарифмов содержаний в диапазоне концентраций 0.1 – 0.7 мол. %.

Верификация термобарометра на материале расслоенных интрузивов показала, что предложенный термобарометр предсказывает появление кумулятивной сульфидной фазы в вертикальных разрезах Ципрингского и Киваккского интрузивов с точностью около ± 70 метров. В то же время уверенный локальный прогноз ассоциирующей с ритмичностью малосульфидной минерализации невозможен в рамках модели с идеальным конвективным перемешиванием магмы в камере.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (инициативный проект 11-05-01027-а).

Литература:

1. Baker D.R. and Moretti R. Modeling the solubility of sulfur in magmas: a 50-year old geochemical challenge // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2011. V. 73, pp. 167-213.
2. Li C., Ripley E.M. Sulfur contents at sulfide-liquid or anhydrite saturation in silicate melts: empirical equations and example applications // Economic Geology, 2009. V. 104. P. 405-412.

Рисунок не предоставлен автором

Рис. 2. График соответствия расчётных и экспериментальных $\ln X_S$ в силикатных расплавах, насыщенных FeS для экспериментов, использованных в [2] для определения констант и коэффициентов.