

КОНТРОЛЬНЫЙ ЛИСТОК
СРОКОВ ВОЗВРАТА

КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ
ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ
УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

Колич. пред. выдач _____

20.01.12 №426

11.01.12 №426

27.01.16 №426

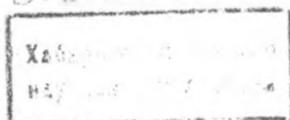
Ф 738

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Флюиды
и окислительно-
восстановительные
равновесия
в магматических
системах

2614487



МОСКВА
"НАУКА"
1991

ОБЫЧНЫМ ЭКЗЕМПЛЯРОМ

А.А.Борисов, Е.В.Жаркова, А.А.Кадик, И.Ф.Кравчук, О.А.Луканин,
С.Д.Малинин, С.Н.Шилобреева

ФЛЮИДЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ/А.А. Борисов, Е.В. Жаркова, А.А. Кадик и др. - М.: Наука, 1991. - 256 с. ISBN 5-02-002695 -6

В книге, представляющей собой коллективную монографию, приводятся результаты экспериментальных исследований равновесий флюидов с магматическими системами. Отражено современное состояние этой важной проблемы магматизма, рассматриваются различные аспекты флюидно-магматических взаимодействий, а именно, растворимость летучих (воды, углекислоты и других газов, образующихся в системе С-О-Н), окислительно-восстановительные равновесия с участием железа, хрома, ванадия, никеля, меди и др., фракционирование петрогенных, редких, редкоземельных и рудных элементов между фазами.

Для петрологов, интересующихся вопросами физической химии магматических процессов.

Рецензенты: Шмулович К.И., Сендеров Э.Э.

Ответственный редактор А.А. Кадик

A.A. Borisov, E.W. Zharkova, A.A. Kadik, I.F. Kravchuk, O.A. Lukinin, S.D. Malinin, S.N. Shilobreeva

FLUIDS AND REDOX REACTIONS IN MAGMATIC SYSTEMS. A.A. Borisov, E.W. Zharkova, A.A. Kadik et al. - M.: Nauka, 1991. 256 p. ISBN 5-02-002695-6

The issue presents a collective work dealing with experimental investigations of fluids equilibrium in magmatic systems. It reflects the modern state of the important problem of magmatism and regards different aspects of fluid-magmatic interactions. One pays an attention to solubility of volatiles (H_2O , CO_2 and other gases in the system C-O-H), redox equilibrium in presence of Fe, Cr, V, Ni, Cu and others, partition of petrogenetic, rare earth and ore forming elements between phases.

The volume will be interesting for petrological, who is interested in physical chemical aspects of magmatic processes.

☉ 1804020000 - 208 421-90.П полугодие
042(02) - 91

© Издательство "Наука",
1991

ISBN 5-02-002695-6

ВВЕДЕНИЕ

Стремление понять особенности газового режима глубинных зон земной коры и верхней мантии, а также оценить рудообразующую роль магматических флюидов всегда стимулировало особый интерес геохимиков к исследованиям флюидно-магматических равновесий при высоких давлениях. Флюидный состав и окислительно-восстановительное состояние магматических систем тесным образом связаны между собой. Химический потенциал кислорода также как температура и давление является одной из важнейших характеристик термодинамического состояния природных систем, от которой в существенной мере зависит поведение летучих компонентов и элементов переменной валентности в процессе генерации и эволюции мантийных и коровых магм.

Предлагаемая вниманию читателя монография посвящена экспериментальному и термодинамическому изучению ряда наиболее важных аспектов этой проблемы: 1) поведению летучих компонентов при образовании и подъеме магм к поверхности Земли; 2) распределению петрогенных, редких и рудных элементов между магматическими расплавами и флюидной фазой; 3) влиянию потенциала кислорода на соотношение разновалентных форм переходных элементов в магматических расплавах; 4) оценкам окислительно-восстановительного состояния вещества верхней мантии и мантийных магм, а также состава флюидной фазы в областях их генерации.

В монографии, основу которой составляют результаты собственных экспериментальных исследований авторов, выполненных за последние несколько лет, каждому из перечисленных выше вопросов соответствует отдельная глава.

Условия насыщения магматических расплавов летучими компонентами рассматриваются в первой главе. В ней дано обобщение собственных и имеющихся экспериментальных данных по растворимости летучих соединений системы C-O-H (H_2O , CO_2 , CO, CH_4 , H_2) в магматических расплавах различного состава при высоких давлениях. Построенные на основе экспериментальных данных обобщенные диаграммы совместной растворимости H_2O и CO_2 в магматических расплавах позволяют проанализировать основные закономерности дегазации магм во время их подъема к поверхности. Кроме того, привлекая существующие данные по содержанию этих компонентов в природных вулканических стеклах и включениях минералов, они дают возможность определить соотношения и концентрации летучих компонентов в

первичных расплавах и таким путем оценить флюидный режим в областях их генерации.

В настоящее время очевидно, что значительное влияние на флюидный состав и окислительно-восстановительные условия в магматических системах могут оказывать реакционные взаимоотношения графита с летучими и другими компонентами магм. Геохимические данные определенно указывают на присутствие графита (алмаза) в областях мантийного магмообразования. С этой точки зрения приобретают важное значение полученные авторами первые экспериментальные данные по растворимости углерода в базальтовых расплавах при их взаимодействии с графитом в широком интервале давлений. Эти данные создадут основу для рассмотрения роли графита и растворенного в расплавах углерода как потенциальных источников углеродсодержащих газов в магматических системах.

Вторая глава посвящена проблемам петро- и рудогенеза, связанных с флюидно-магматическими взаимодействиями. Для решения этих проблем необходимо в первую очередь иметь надежные физико-химические данные по распределению элементов между фазами магматических систем. В связи с этим в данном разделе большое внимание уделено методическим вопросам исследования равновесий типа флюид-расплав и флюид-кристалл. На основе обобщения собственных и имеющихся в литературе экспериментальных данных по распределению петрогенных, редкоземельных и рудных элементов между флюидом и расплавом при высоких параметрах в главе проанализированы основные факторы, оказывающие влияние на мобилизацию различных элементов флюидами из алюмосиликатных расплавов (Т, Р, состав флюида и силикатного расплава). Показано, что для большинства рудных и петрогенных элементов главным мобилизующим фактором является содержание в флюидной фазе хлор-иона. Накопленные экспериментальные данные позволяют перейти к построению моделей поведения некоторых рудных элементов во флюидно-магматических системах. В работе, в частности, рассматривается поведение таких рудных элементов как Mo, W, Zn, Pb и Cu при дегазации и кристаллизации гранитных магм.

В отдельной главе рассмотрены результаты экспериментальных и термодинамических исследований по влиянию летучести кислорода на соотношение разновалентных форм Ni, Cr, V и Cu в силикатных расплавах ($P_{\text{общ}} = 1$ атм). Они демонстрируют существенное изменение валентного состояния, в первую очередь V и Cr, в интервале значений потенциала кислорода, который характерен для природных магм. Таким образом, геохимическое поведение этих элементов в значительной степени будет определяться окислительно-восстановительным режимом магматических систем. В этой же главе приведены экспериментальные данные по влиянию давления на редокс реакции с участием железа и хрома в модельных и базальтовых расплавах, которые дают возможность оценить изменение окислительно-восстановительного состояния базальтовых магм при их подъеме к поверхности Земли из мантии.

В заключительной главе представлены экспериментальные данные по определению потенциала кислорода минералов мантийного происхождения из нодулей щелочных базальтоидов и кимберлитов, а также минералов и стекол базальтов. Определения проводились электрохимическим методом с использованием твердых электролитов. Полученные данные в целом свидетельствуют о широких вариациях окислительно-восстановительных условий как в процессе магмогенерации, так и при подъеме и кристаллизации мантийных магм. На их основе, используя термодинамические расчеты по флюидным равновесиям в системе С-О-Н, анализируется состав флюидной фазы и основные закономерности его изменения при формировании кимберлитовых и базальтовых магм.

Монография конечно не охватывает всех геохимических проблем, в той или иной степени связанных с флюидным и окислительно-восстановительным режимом магматических систем. Однако, в целом, по мнению авторов, она дает достаточно полное представление о современном состоянии наших знаний по ключевым вопросам в этой области, а также позволяет определить те первоочередные задачи, которые стоят перед дальнейшими физико-химическими исследованиями в этом направлении.

Работа по разделам монографии распределялась следующим образом: введение - А.А. Кадик, О.А. Луканин; I глава - С.Н.Шилобреева, А.А.Кадик, О.А.Луканин; 2 глава - С.Д.Малинин, И.Ф.Кравчук; 3 глава - А.А.Борисов, А.А.Кадик, О.А.Луканин; 4 глава - А.А.Кадик, Е.В.Жаркова.

Г л а в а I. РАСТВОРИМОСТЬ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Газовый режим Земли и ее дегазация является одной из важных и практически не решенных проблем наук о Земле. Эта проблема тесным образом связана с проблемами образования и эволюции верхних оболочек планеты: коры, гидросферы, атмосферы. Она важна и в связи с исследованиями атмосферы планет земной группы (Венеры, Марса и др.). Газовый режим Земли и ее дегазация должны быть тесно связаны с плавлением вещества Земли, поскольку магматические расплавы способны растворять летучие компоненты при высоких температурах и давлениях и способны выносить их к поверхности планеты. Для оценки роли магматических процессов в выносе летучих компонентов из глубинных зон Земли к ее поверхности необходимы физико-химические данные по взаимодействию летучих компонентов с магматическими расплавами и кристаллами. Растворимость летучих компонентов в расплавах и кристаллах является важной величиной, характеризующей такое взаимодействие и представляющей максимальное содержание летучих компонентов в расплаве при определенных физико-химических условиях.

В последние годы накоплен большой экспериментальный материал по растворимости таких летучих компонентов как H_2O и CO_2 в силикатных расплавах при высоких температурах и давлениях. Согласно геохимическим данным и также термодинамическим расчетам [13, 22, 23, 31, 102, 103, 106], вода и двуокись углерода являются одними из основных летучих компонентов магм, поэтому для оценки роли магматических процессов в выносе летучих компонентов из глубин к поверхности можно использовать упрощенную модель, описывающую взаимодействие магм с двумя летучими компонентами. Подобные модели безусловно в полной мере не отражают сложность и многообразие природных процессов, но они дают возможность проанализировать основные закономерности поведения в магматических процессах этих главных летучих компонентов — воды и двуокиси углерода.

Изучение равновесия силикат- H_2O - CO_2 проводилось в течение ряда лет в лаборатории геохимии мантии Земли Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР. Результаты этих исследований наряду с данными других авторов и легли в основу настоящей главы.

В главе приводятся результаты экспериментального изучения при высоких температурах и давлениях растворимости как H_2O , так и CO_2 , а также совместной растворимости H_2O и CO_2 в расплавах магматических пород основного и кислого состава и в модельных силикатных расплавах, анализируются общие закономерности взаимодействия воды и двуокиси углерода с силикатами при высоких температурах и давлениях. Приведены имеющиеся в литературе данные по растворимости таких летучих компонентов группы C-O-H как CO , CH_4 и H_2 , характеризующих состав природных флюидных систем. Несмотря на то, что графит не является летучим компонентом, его особая роль как потенциального источника углеродсодержащих газов также важна при формировании газового режима магм. В главе приводятся результаты экспериментального изучения равновесия силикатный расплав-графит.

С целью сравнения экспериментальных данных, полученных авторами, с данными, полученными другими исследователями, в главе приводится краткое описание техники для изучения силикатных систем с летучими компонентами при высоких температурах и давлениях, а также описание способов введения летучих компонентов в исследуемые системы и описание методик определения летучих компонентов в продуктах закалки.

На основании обобщенной поверхности насыщения магматических расплавов водой и двуокисью углерода, которая позволяет описать изменения содержания H_2O и CO_2 в расплаве и газовой фазе по мере подъема магм к поверхности, предпринимается попытка оценки возможного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ и концентрации H_2O и CO_2 в областях генерации магм и скопления магматических очагов для различных тектоно-структурных участков океана (срединно-океанических хребтов, океанических островов, котловин окраинных морей, островных дуг) как отражения специфики газового и окислительно-восстановительного режима пород верхней мантии.

Термодинамический анализ условий насыщения расплавов летучими компонентами

При определении условий насыщения летучими компонентами силикатных расплавов важно выявить общие закономерности в поведении этих элементов на основе термодинамического анализа.

Влияние давления на растворимость летучих компонентов в силикатных расплавах может быть описано следующим термодинамическим уравнением [9]:

$$\frac{dN_{л.к.}^I}{dP} = \frac{V^I - V^{II} - (N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial V^{II}}{\partial N_{л.к.}^{II}} \right)}{(N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial (N_{л.к.}^{II})^2} \right)_{T,P}}, \quad (I, I)$$

где - V^I - мольный объем паровой фазы; V^{II} - мольный объем расплава, насыщенного летучим компонентом; Z - изобаро-изотермический потенциал расплава; $N_{л.к.}^I$ - мольная доля летучего компонента в паровой фазе;

$N_{л.к.}^{II}$ - то же, в расплаве, л.к. - летучий компонент.

Согласно этому уравнению в области давлений, где сохраняется соотношение $v' > \left[v'' + (N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial v''}{\partial N_{л.к.}^{II}} \right) \right]$, увеличение давления должно сопровождаться ростом растворимости летучих компонентов. Однако при условиях $v' < \left[v'' + (N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial v''}{\partial N_{л.к.}^{II}} \right) \right]$ возможна иная зависимость растворимости летучих компонентов от давления: ее уменьшение с дальнейшим ростом давления, что может привести к появлению экстремума на зависимости растворимости летучего компонента от давления.

Изобарическая зависимость растворимости летучих компонентов в силикатных расплавах может быть описана термодинамическим уравнением вида

$$\left(\frac{\partial N_{л.к.}^{II}}{\partial T} \right)_P = \frac{s_{л.к.}^I - s_{л.к.}^{II} - (N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial s_{л.к.}^{II}}{\partial N_{л.к.}^{II}} \right)_{P,T}}{(N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial^2 z}{\partial (N_{л.к.}^{II})^2} \right)_{P,T}} \quad (1.2)$$

где s^I - мольная энтропия паровой фазы, s^{II} - мольная энтропия расплава, насыщенного летучим компонентом, остальные обозначения те же, что и в формуле (1.1). Согласно уравнению (1.2) растворимость летучего компонента зависит от величины члена уравнения

$$\left[s_{л.к.}^I - s_{л.к.}^{II} - (N_{л.к.}^I - N_{л.к.}^{II}) \left(\frac{\partial s_{л.к.}^{II}}{\partial N_{л.к.}^{II}} \right)_{P,T} \right],$$

который может иметь различный знак - как положительный, так и отрицательный. Иначе говоря, растворимость летучих компонентов в силикатных расплавах с ростом температуры может как уменьшаться, так и увеличиваться.

Методы исследования силикатных систем в присутствии летучих компонентов

В настоящее время разработано большое количество аппаратов для изучения при высоких температурах и давлениях силикатных систем в присутствии летучих компонентов. В [11, 34, 39] приведены обзоры по технике экспериментальных исследований, подробно описаны аппараты высокого давления, обсуждаются технические трудности, возможные ошибки, возникающие при таких исследованиях.

Большая часть работ по изучению равновесий силикатный расплав - летучие компоненты при давлениях до 5 кбар проведена в аппаратах высокого давления с внутренним нагревом типа газовой бомбы [11]. Давление внутри такого сосуда создается при помощи компрессора и мультипликатора, средой передающей давление является вода и инертный газ (N_2 , Ar и др.). Экспериментальные исследования при давлениях выше 5-10 кбар проводились на установках типа цилиндр-поршень.

Экспериментальные исследования растворимости летучих компонентов в силикатных системах при высоких температурах и давлениях проводятся главным образом косвенным методом, в основе которого лежит закалка силикатных фаз, которые находились в равновесии с летучими компонентами при заданных температурах и давлениях. Закалка продуктов экспериментов является одним из возможных источников ошибок при изучении растворимости летучих компонентов в силикатных расплавах и кристаллах при высоких температурах и давлениях. Определение состава фаз зависит от их сохранности во время заправки.

Процессом, который может изменить содержание летучих компонентов в кристаллах и расплавах по сравнению с условиями опытов, является возможное вскипание расплава при быстром охлаждении [11]: Опыт изучения особенностей заправки расплавов, равновесных с газовой фазой, показал [11], что в области давлений, где растворимость летучих компонентов с ростом температуры уменьшается, изобарическое охлаждение не приводит к вскипанию расплава и стекло сохраняет то содержание летучих компонентов, которое было характерно для равновесия при высоких температурах и давлениях. В силикатных системах, в которых растворимость летучих компонентов с ростом температуры увеличивается, закалка может привести к пересыщению летучими компонентами силикатных фаз и их дальнейшему выделению и удалению из силикатов. Этот факт ограничивает применение метода заправки для исследования растворимости летучих компонентов [11]. Как отмечено в работе [11], применение метода заправки для исследования условий насыщения силикатных расплавов водой имеет ряд ограничений, и в данном случае не следует ожидать большой точности экспериментов. Однако в работе [35] показано, что при изучении растворимости CO_2 в магматических расплавах изобарическая закалка на установке типа газовой бомбы не сопровождается вскипанием, стекла однородны по составу и не содержат пузырьков газа, выделяющихся при быстром охлаждении. Отсутствие выделения двуокиси углерода во время заправки контролировалось однородностью распределения углерода в стекле после опытов при помощи метода автордиографии [35].

Процессом, который может изменить содержание летучих компонентов при заправке газовой фазы, равновесной с расплавом во время опытов, является выпадение из газовой фазы во время охлаждения тех компонентов, которые были растворены в этой фазе при ее равновесии с расплавом. Так например процессом, который может изменить содержание CO_2 при заправке газовой фазы, является выпадение карбонатов щелочных и щелочноземельных элементов. Появление закалочных карбонатов в продуктах заправки установлено рядом авторов [18, 59].

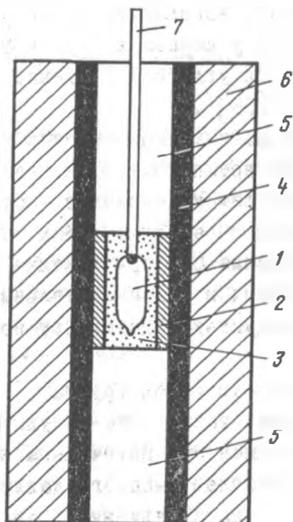
Второй источник ошибок при изучении растворимости газов группы C-O-N связан с возможной диффузией водорода через стенки Pt-ампулы с исследуемым веществом во время проведения экспериментов. Источником водорода могут быть реакции между компонентами ансамбля высокого давления. Диффузия H_2 из составных частей ансамбля высокого давления в пла-

тиновые ампулы с исследуемым образцом отмечалась в работах [14, 59]. Его источником в установках типа цилиндр-поршень может быть взаимодействие воды, адсорбированной в материалах ансамбля, с нитридом бора и графитовым нагревателем [59], или взаимодействие графита с H_2O , образующейся при разложении пирофиллита $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$, который используется в качестве конструкционного материала [33]. На установках типа газовой бомбы с внутренним нагревом источником водорода могут быть реакции разложения органических компонентов тех масел, которые попадают в установку вместе с газом, создающим давление. Так при исследовании равновесий CO_2 -силикатный расплав проникновение H_2 в платиновую ампулу с исследуемым веществом приведет к его взаимодействию с CO_2 с образованием H_2O , CO , CH_4 , а при определенных величинах летучести H_2 и к выпадению графитовой фазы согласно реакции [59]



В связи с этим одной из методических задач экспериментов по изучению равновесий CO_2 - силикат является создание таких условий, при которых проникновение H_2 из ансамбля высокого давления оказывается невозможным или летучесть H_2 оказывается достаточно низкой, чтобы не вызвать существенного отклонения состава газовой фазы от чистой CO_2 .

Поддержание необходимого парциального давления водорода обеспечивается либо путем погружения ампул в атмосферу соответствующих буферных систем (кварц-магнетит-фаялит, Ni-NiO, вода и другие) [11, 35], либо путем защиты Pt-ампул от проникновения в них водорода. Так в [16] при проведении экспериментов на установке типа цилиндр-поршень защита изучаемых образцов от проникновения в них водорода осуществлялась путем создания вокруг Pt-ампулы защитной оболочки из стекла пирекс (рис. I.1). Во время опытов при высоких температурах и давлениях это



Р и с. I.1. Схема сборки камеры высокого давления установки типа цилиндр-поршень [35]

1 - Pt-ампула с исследуемым веществом; 2 - стекло "пирекс"; 3 - порошок стекла "пирекс"; 4 - графитовый нагреватель; 5 - пирофиллит, прокаленный при $860^\circ C$; 6 - пирофиллит; 7 - центральная термопара

стекло растворяет водород и в значительной степени снижает его проникновение в выпулу с изучаемым образцом [56]. Высокая проникающая способность и подвижность водорода затрудняет проведение экспериментов по изучению растворимости самого водорода в силикатных расплавах и кристаллах при высоких температурах и давлениях. Изучение растворимости водорода в силикатных системах на установке высокого давления с внутренним нагревом потребовало создания специального водородного реактора [26, 27].

Методы определения растворимости летучих компонентов в расплавах

В основе методов определения состава расплава и равновесной паровой фазы после опытов при высоких температурах и давлениях лежит определение содержания летучих компонентов в стеклах-продуктах закалки расплавов. Для подобных определений могут быть использованы химические, физико-химические и физические методы. Однако многие из них оказываются мало пригодными для изучения растворимости летучих компонентов в расплавах при высоких температурах и давлениях. Это обусловлено ограниченным количеством силикатного вещества (5-200 мг), используемого в экспериментах, а также сложным фазовым составом (присутствием в стекле кристаллической и газовой фазы) и малыми размерами (мкм) продуктов закалки. Даже в наиболее простом случае, когда при высоких температурах и давлениях изучается равновесие типа расплав-паровая фаза, трудно, а иногда и невозможно, после закалки расплавов получить стекла, свободные от равновесной паровой фазы, которая сохраняется в стекле в виде пузырьков. Наличие тех или иных количеств пузырьков газовой фазы в стекле затрудняет определение растворимости летучих компонентов по общему составу образца. Еще больше методических трудностей в определении растворимости летучих компонентов возникает при изучении равновесий типа расплав-кристаллы-газовая фаза, поскольку в этом случае гетерогенность образцов обусловлена наличием кристаллов и пузырьков газа в стекле.

Эти методические трудности можно преодолеть разными путями. Один из них заключается в развитии методов локального определения содержания летучих компонентов в стеклах [35, 90, 94]. Другим направлением является создание таких условий насыщения расплавов летучими компонентами, когда в расплаве не возникают пузырьки флюидной фазы [35, 40]. Возможно решение этого вопроса и другими способами, например, использование фазовых границ для определения концентрации летучего компонента в расплаве [117].

Для определения растворимости углеродсодержащих соединений в силикатных расплавах и кристаллах широко используются такие методы, как метод автордиографии [35, 92, 94, 95], метод инфракрасной спектроскопии [44, 62, 92, 94], методы ядерных реакций, например $^{12}\text{C}(\alpha, p)^{13}\text{C}$ [61, 62, 80, 99]. Для определения растворимости H_2O применяются термо-

гравиметрический метод [75], метод ИК-спектроскопии [110] и другие. Количество H_2 , растворенное в альбитовом расплаве, В.А.Жариков с соавторами [7] определили путем термической дегазации стекол с последующим определением водорода на газоанализаторе. В [75] определение водорода проводили масс-спектрометрическим методом.

Основные закономерности растворения H_2O

Вода является основным летучим компонентом магматических систем. Этим объясняется интерес геохимиков к изучению взаимодействия воды с продуктами плавления пород нашей планеты. Растворимость H_2O в силикатных системах является наиболее изученным вопросом в настоящее время, которому посвящено немало публикаций. Наиболее подробно закономерности растворения H_2O в силикатных расплавах при высоких температурах и давлениях изложены в монографиях [11,40]. В этой главе кратко изложены основные закономерности растворения H_2O в силикатных расплавах, главное внимание уделяется влиянию давления на насыщение расплавов H_2O , как одного из определяющих факторов дегазации магм при их движении к поверхности Земли. С этой же точки зрения представляется важным рассмотрение основных закономерностей влияния температуры, а также состава расплавов, факторов, которые должны влиять на дегазацию магм при эволюции их составов.

Влияние температуры и давления на растворимость H_2O

Среди летучих соединений группы С-О-Н вода является наиболее растворимым компонентом в силикатных расплавах при высоких температурах и давлениях. Экспериментальные исследования равновесий силикатный расплав - H_2O [13] позволяют считать, что, по крайней мере, до давления 30 кбар растворимость H_2O в расплавах кислого, основного и ультраосновного составов увеличивается с ростом давления, причем ни в одной из изученных силикатных систем не установлено экстремумов, нарушающих эту закономерность [11]. Появление таких экстремумов возможно согласно уравнению I.I.

По-видимому, их появление следует ожидать при более высоких давлениях из-за значительного уменьшения мольного объема флюидной фазы по сравнению с компонентами силикатных расплавов.

Растворимость H_2O в силикатных расплавах характеризуется сложной температурной зависимостью. В интервале 800-1400°C и при давлениях до 5 кбар влияние температуры на растворимость H_2O незначительно [11,13]. При давлениях до 3-5 кбар растворимость H_2O с ростом температуры уменьшается [11,13]. Однако экспериментальные данные по взаимодействию H_2O с расплавом гранита и альбита позволяют предполагать увеличение растворимости воды с ростом температуры. Изменение зависимости растворимости CO_2 от температуры также связано с наличием эк-

стремумов на изобарических сечениях поверхности насыщения силикатных расплавов H_2O , согласно условию I.2.

Влияние состава расплава на растворимость H_2O

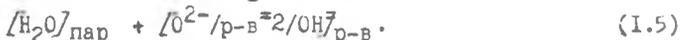
Влияние состава на растворимость H_2O установлено рядом авторов [II, 40, 77], но, по-видимому, наиболее полное рассмотрение дано в [40].

В двойных системах: Li_2O-SiO_2 ; Na_2O-SiO_2 ; K_2O-SiO_2 ; $CaO-SiO_2$, в зависимости от основности расплава растворимость H_2O проходит через минимум [77]. Аналогично и влияние составов магматических расплавов на растворимость воды в них при одинаковых температурах и давлениях: концентрация H_2O уменьшается при переходе от расплавов кислого состава к расплавам среднего состава, а затем, после достижения минимума, концентрация H_2O растет при переходе к расплавам основного состава. Величина этого минимума в растворимости H_2O относительно невелика.

Растворимость H_2O в силикатных расплавах, как предполагается [II, 13, 91, 94], происходит в виде двух основных реакций: в виде молекулярной воды согласно реакции



и при взаимодействии H_2O с кислородом расплава



Последняя реакция предполагает разрыв кремнекислородных связей в силикатном расплаве и его деполимеризацию.

Основные закономерности растворения CO_2

Изучение вулканических эмваций [67, 69, 70, 73, 113] расплавленных и флюидных включений в продуктах глубинной кристаллизации магм [3, 4, 8, 71, 85, 86, 106], определение содержания летучих компонентов в вулканических стеклах [49, 51, 68, 87, 88] привело исследователей к заключению, что CO_2 наряду с H_2O являются преобладающими летучими компонентами магм базальтового, андезитового и риолитового составов. Эти геохимические данные послужили основанием для экспериментального изучения способности магматических расплавов к растворению CO_2 . И в настоящее время растворимость CO_2 как и H_2O в силикатных расплавах (см. предыдущий раздел) наиболее исследована в широких интервалах температур и давлений. Имеющиеся экспериментальные данные и создают возможность для более полного рассмотрения закономерностей насыщения силикатных расплавов CO_2 при давлениях от 0,5 до 20-30 кбар, которые соответствуют как областям формирования магм в коре и верхней мантии, так и областям существования магматических очагов на небольших глубинах. Как при рассмотрении закономерностей растворения H_2O главное

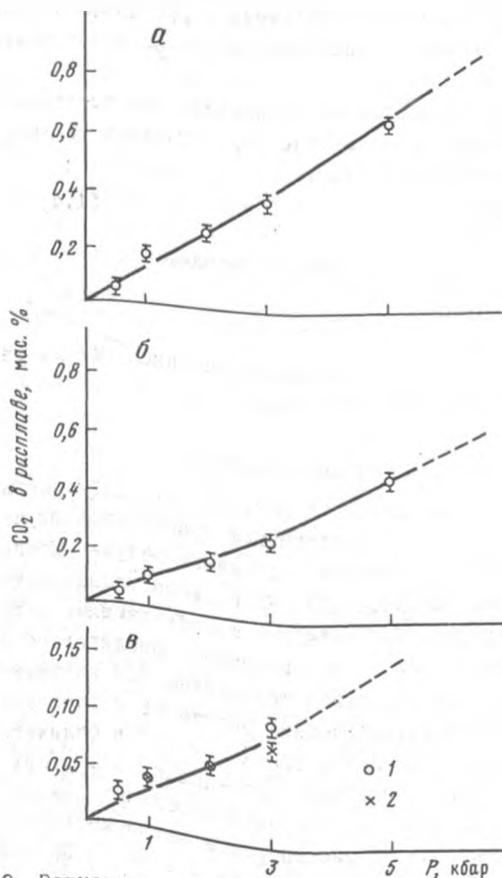
внимание уделяется влиянию давления на насыщение расплавов CO_2 , а также влияние температуры и состава расплава.

Влияние температуры и давления на растворимость CO_2

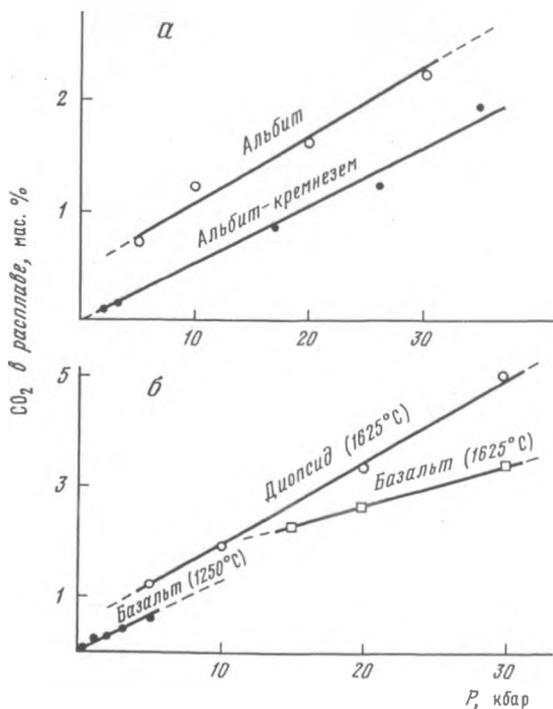
Согласно уравнению I.1 на зависимости растворимости летучего компонента от давления может наблюдаться экстремум.

Экспериментальные исследования [16,35,90,92,94,112] позволили предположить, что для CO_2 в области давлений до 30 кбар подобный экстремум на зависимости растворимости CO_2 в силикатных расплавах от давления не достигается.

На рис.1.2, 1.3 представлены данные по растворимости CO_2 в расплавах базальтового и андезитового составов в области давлений до



Р и с. 1.2. Зависимость растворимости CO_2 от давления в расплавах базальта (а), андезита (б), риолита (1,в) и дацита (2,в) при $T=1250^\circ\text{C}$ [35]



Р и с.1.3. Зависимость растворимости CO_2 от давления в альбитовом расплаве при 1625°C [90] и в расплаве системы альбит-кремнезем при 1250°C и 1350°C [167] (а); в расплавах диопсида и базальта [94] при 1625°C и базальта (вулкан Ключевской) при 1250°C (б)

5 кбар, в расплавах дацитового и риолитового составов в области давлений до 3 кбар, а также данные для модельных систем при давлениях выше 5 кбар [16,35,90,92,94,112]. Как видно на рис.12,13, во всех случаях увеличение давления сопровождается ростом растворимости CO_2 , и на изотермических сечениях насыщения силикатных расплавов двуокисью углерода экстремум не наблюдается по крайней мере в области давлений до 30 кбар. При давлениях выше 30 кбар, как это установлено Эгглером и Уайли, растворимость CO_2 может резко возрасти в результате достижения полей устойчивости карбонатных соединений. Это также подтверждает заключение об отсутствии экстремумов на изотермических сечениях поверхности насыщения магматических расплавов и в области более высоких давлений.

Зависимость растворимости CO_2 от давления в отдельных интервалах может быть описана эмпирическим уравнением вида $S = aP + b$ (табл.1.1). Этой зависимости подчиняется растворимость CO_2 в расплавах базальта, андезита и риолита в интервале давлений 0,5–5 кбар (табл.1,2) [35], в расплаве океанического базальта в интервале давлений 0,1–1,5 кбар

Т а б л и ц а I.I.

Коэффициенты уравнений вида $C=aP+b$, описывающих зависимость растворимости $CO_2(C)$ в силикатных расплавах от давления (P)

Силикат	T, °C	Интервал давления, кбар	Коэффициенты уравнения			
			a	± a	b	± b
Альбит	1625	5-30	0,05	0,02	0,5	0,5
Диопсид	1625	5-30	0,144	0,008	0,5	0,1
Альбит-кремнезем	1350	2-35	0,05	0,01	-	-
Базальт	1250	0-5	0,12	0,02	-	-
Андезит	1250	0-5	0,09	0,02	-	-
Дацит	1250	0-3	0,02	0,02	0,023	0,004
Риолит	1250	0-3	0,03	0,01	-	-

Т а б л и ц а I.2

Растворимость $CO_2(C)$ в расплавах магматических пород (в мас.%) в зависимости от давления (P) при температуре 1250°C, согласно эмпирическим уравнениям вида $C=aP+b$ (см. табл. I.1)

Давление, бар	Базальт	Андезит	Риолит	Давление, бар	Базальт	Андезит	Риолит
100	0,012	0,009	0,008	1500	0,18	0,14	0,045
200	0,024	0,018	0,006	2000	0,24	0,18	0,060
300	0,036	0,027	0,009	3000	0,36	0,27	0,090
400	0,048	0,032	0,012	4000	0,48	0,32	0,12
500	0,060	0,040	0,015	5000	0,60	0,40	0,15
600	0,072	0,054	0,018	6000	0,72	0,54	0,18
700	0,084	0,063	0,021	7000	0,84	0,63	0,21
800	0,096	0,072	0,024	8000	0,96	0,72	0,24
900	0,108	0,081	0,027	9000	1,03	0,81	0,27
1000	0,12	0,09	0,030	10000	1,20	0,90	0,30

П р и м е ч а н и е. Относительная погрешность расчетных данных ± 10%.

[112]. Подобная зависимость установлена также для системы альбит-кремнезем в области давлений 2-35 кбар [16]. При давлении выше 5 кбар экспериментальные данные по растворимости в расплавах толеита и андезита [92], как и в расплавах диопсида и альбита [90,94], также могут быть описаны линейной зависимостью, но с иными коэффициентами в уравнении прямой. Эти уравнения (см.табл.1) показывают, что линейная экстраполяция данных по растворимости CO_2 в силикатных расплавах, полученных при высоких давлениях (выше 5 кбар) в область более низких давлений не правомерна.

Согласно уравнению 1.2, растворимость летучих компонентов в силикатных расплавах с ростом температуры может как уменьшаться, так и увеличиваться. Действительно, как это следует из экспериментальных данных [44,60,74,92,96,100,101,111,112], растворимость CO_2 в силикатных расплавах характеризуется сложной зависимостью.

Изобарические сечения поверхности насыщения некоторых расплавов CO_2 обнаруживают наличие экстремумов, определяющих смену знака растворимости CO_2 от температуры с переходом от Т-Р областей, в которых растворимость CO_2 с температурой уменьшается, к тем областям, в которых растворимость CO_2 с ростом температуры увеличивается [74,96]. Однако, как справедливо на это указывалось в работе Дж.Холлоуея [74], эффекты со сменой знака растворимости CO_2 от температуры характерны, главным образом, для температур гораздо более высоких (1400-1700°C), чем температура ликвидуса магматических пород и едва ли имеют большое петрологическое значение. При температурах, более низких, чем 1450°C, зависимость растворимости CO_2 от температуры, согласно данным [90, 94,96], весьма мала. Согласно расчетным данным, полученным в [112], зависимость растворимости CO_2 от температуры значительна. Например, при давлении 1 кбар растворимость CO_2 в базальтовом расплаве увеличивается от 0,039 до 0,062 мас.%.
100/112/192

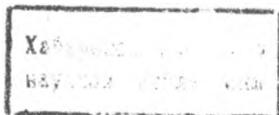
Таким образом, вопрос о температурной зависимости растворимости CO_2 в силикатных растворах в настоящее время не решен и является предметом дискуссии [101, 111, 112].

Влияние состава расплава на растворимость CO_2

Влияние состава расплава на растворимость CO_2 установлено рядом авторов Д.Эгглер [53] на примере систем

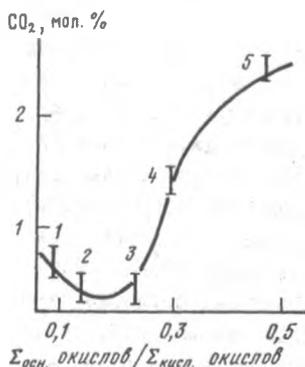


при давлении 20 кбар показал, что гораздо больше CO_2 растворяется в основных, менее полимеризованных расплавах, чем в более полимеризованных. Г.П.Орлова и И.Д.Рябчиков [25] отметили увеличение растворимости двуокиси углерода в расплаве при возрастании количества щелочей для составов (остаточная жидкость в разрезе 50% нефелина-50%



диопсида) - Na_2O , , а также для аналогичных составов с меньшим содержанием глинозема, входящим в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в области давлений до 4 кбар. Более подробно вопрос о влиянии состава расплава на растворимость двуокиси углерода обсуждался Б.Миссенем, который показал, что растворимость двуокиси углерода возрастает в ряду альбит-диопсид-жадеит-нефелин при давлениях 10-30 кбар [90].

Экспериментальные исследования растворимости двуокиси углерода в расплавах базальтового, андезитового, дацитового, риолитового составов, в расплаве состава альбит-кремнезем также обнаружили четкую зависимость растворимости CO_2 от состава расплава в области давлений 0,5-5 кбар [35]. Зависимость концентрации CO_2 в изученных расплавах от величины основности расплава, которая представляет собой отношение суммы основных окислов к сумме кислотных окислов показывает (рис.14), что с ростом основности растворимость CO_2 уменьшается, а



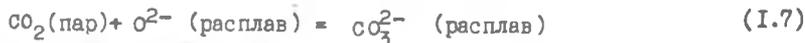
Р и с. 1.4. Зависимость растворимости CO_2 от основности расплава при давлении 3 кбар и температуре 1250°C

Состав расплава: 1 - альбит-кремнезем [16], 2 - Гранит, 3 - дацит, 4 - андезит, 5 - базальт [35]

затем, после достижения минимума, с дальнейшим ростом основности расплава начинает увеличиваться. Наличие минимума на зависимости растворимости CO_2 от состава расплава может быть обусловлено двумя механизмами растворения двуокиси углерода в силикатных расплавах: 1) в молекулярной форме согласно реакции



и 2) при взаимодействии двуокиси углерода с кислородом расплава, согласно реакции



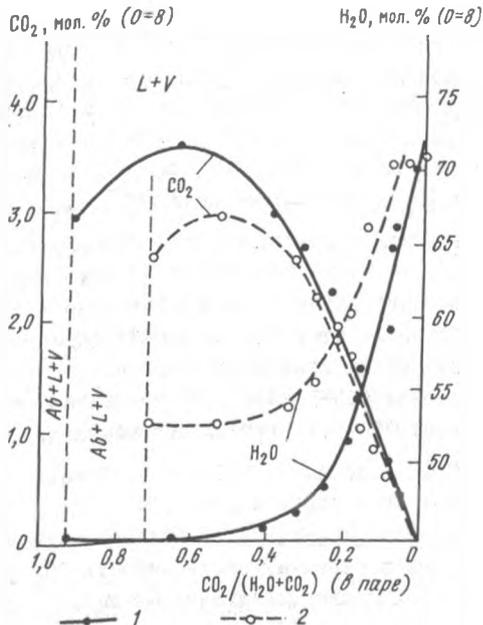
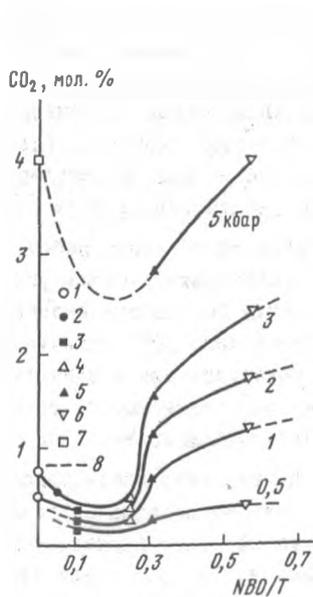
Согласно этим представлениям, по мере увеличения основности расплава, доля первого механизма уменьшается, а второго - увеличивается, тем самым создаются условия для появления экстремума. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии [35], согласно которым в расплавах кислого состава двуокись углерода растворяется в виде дискретных

молекул CO_2 , а в расплавах базальтового и андезитового составов как в виде молекул CO_2 , так и CO_3^{2-} -групп. Аналогичные данные по состоянию двуокиси углерода в расплавах различной основности были получены в работах [44,90,94]. Например, Б.Миссеном с соавторами [94] было показано на примере модельных расплавов диопсида, альбита и оливинового мелилитового нефелита увеличение доли молекулярной CO_2 и уменьшение доли CO_3^{2-} ионов по мере увеличения степени полимеризации расплавов. К подобному выводу приходят и авторы работы [16], согласно которому в кислых силикатных расплавах двуокись углерода присутствует преимущественно в виде молекул CO_2 , а при наличии избытка щелочей преобладающей формой становятся ионы CO_3^{2-} . Наличие экстремума на кривой растворимости CO_2 от состава расплава в области давлений 0,5-5 кбар подтверждается, если выразить зависимость растворимости CO_2 от степени полимеризации расплава, например величины NBO/T , (рис.1.5), которая представляет собой отношение числа немостиковых кислородов в расплаве к числу тетраэдрически координированных катионов [74,96,97]. В области значений NBO/T более низких, чем величина экстремума растворимость CO_2 уменьшается при увеличении NBO/T , а затем после достижения минимума с дальнейшим ростом величины NBO/T растворимость CO_2 начинает увеличиваться. Но в общем, растворимость CO_2 остается более высокой в основных, менее полимеризованных расплавах, чем в расплавах кислого состава.

Влияние воды на растворимость CO_2

Впервые влияние воды на растворимость двуокиси углерода было установлено Л.Эгглером [53]. На примере равновесия $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при давлении 20 кбар (1500-1800°C) им установлена область составов расплавов, в которых увеличение концентрации воды в расплаве приводило к одновременному увеличению растворимости двуокиси углерода. В результате зависимость растворимости CO_2 в расплаве от состава равновесной паровой фазы ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) при переходе от равновесия типа расплав- CO_2 к равновесию расплав- CO_2 - H_2O по мере уменьшения парциального давления CO_2 характеризуется некоторым увеличением содержания двуокиси углерода в расплаве. После достижения максимума дальнейшее уменьшение парциального давления CO_2 в равновесном паре сопровождается уменьшением концентрации CO_2 в расплаве. Для расплава диопсида при давлении 20 кбар максимум растворимости CO_2 соответствует составу пара, соотношение $\text{CO}_2/(\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O})$ в котором равно 0,88. Максимальная величина концентрации CO_2 превышает концентрацию CO_2 в расплаве при равновесии диопсид- CO_2 на значительную величину - 15 мол.% [53].

Экспериментальные исследования [35,90] позволили предположить наличие подобного экстремума на кривой растворимости CO_2 при совместном растворении CO_2 и H_2O и в альбитовом расплаве. Как показал ана-



Р и с. I.5. Зависимость растворимости CO_2 в силикатных расплавах от числа NBO/T в интервале давлений 0,5–5² кбар при температуре 1250⁰С

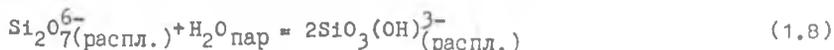
Состав расплава: 1 – альбит-кремнезем [16], 2 – гранит, 3 – риодит, 4 – дацит, 5 – андезит; 6 – базальт, 7 – альбит при 5 кбар и 1625⁰С [90]; 8 – предполагаемая изобара 5 кбар

Р и с. I.6. Зависимость растворимости CO_2 и H_2O в расплаве альбита от состава пара, равновесного с расплавом, при давлении 7 кбар и температуре 950⁰С (1) и 850⁰С (2) [35]

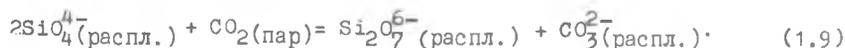
лиз изотермических сечений системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при давлении 7 кбар [35] действительно подобный максимум наблюдается (рис. I.6).

Системы диоксид- $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и альбит $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ являются единственным, где наличие обсуждаемого максимума на кривой растворимости CO_2 может быть связано с составом равновесной паровой фазы. Однако изучение отдельных сечений поверхности насыщения расплавов водой и двуокисью углерода при заданном соотношении $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в системе [90] позволяет считать, что явление является типичным при взаимодействии воды и двуокиси углерода с магматическими расплавами. Основываясь на этом, можно предполагать, что в области низких значений $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ в магмах различного состава и особенно в расплавах ультраосновного состава следует учитывать, что присутствие воды может привести к некоторому увеличению растворимости CO_2 по сравнению с равновесием расплав- CO_2 . Предполагаемым объяснением влияния воды на увеличение растворимости CO_2 может быть различие в механизме растворения CO_2 и H_2O в

силикатных расплавах [54,94]. Согласно этому предположению, деполимеризация расплава при растворении воды, например, согласно реакции



должна способствовать растворению двуокиси углерода по механизму, который в аналогичном случае может быть описан реакцией

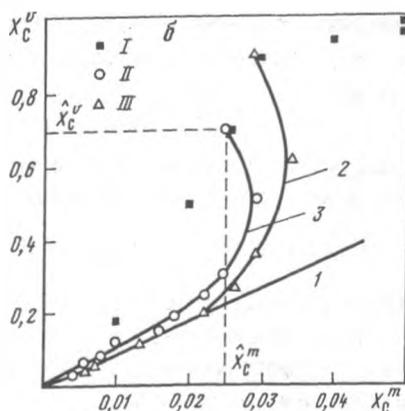
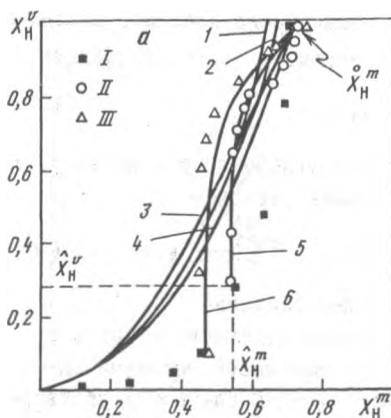


Реакция (1.9) сопровождается полимеризацией расплава.

Однако, как показывает изучение состояния двуокиси углерода в стеклах - продуктах закалки магматических расплавов методами ИК-спектроскопии и рамановской спектроскопии [35,90,94,96,97], растворение двуокиси углерода по механизму (1.9) с образованием ионов CO_3^{2-} не является единственным. Следует ожидать также и растворение двуокиси углерода в магматических расплавах и в молекулярной форме согласно реакции $\text{CO}_2(\text{пар}) - \text{CO}_2(\text{распл.})$. С этой точки зрения представляется менее значительная величина растворимости CO_2 в расплаве альбита по сравнению с расплавом диоксида. Как показали исследования состояния двуокиси углерода в стеклах методом ИК-спектроскопии [35], при переходе от основных расплавов к более кислым, в частности, при переходе от базальтового расплава к расплаву системы альбит-кремнезем, доля двуокиси углерода, растворенной в молекулярной форме, увеличивается по сравнению с долей CO_3^{2-} . Таким образом, уменьшается возможность влияния воды на растворимость двуокиси углерода согласно механизму, предложенному в работах [54,94].

Модель поверхности насыщения магматических расплавов водой и двуокисью углерода

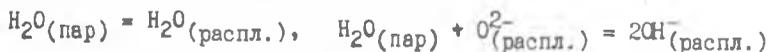
Построение моделей, которые описывают равновесия силикатный расплав- H_2O и силикатный расплав- CO_2 , неоднократно проводилось в работах К.Бернама, Э.Столлера, Д.Никольса, Ф.Спера, В.Анфилогова и других исследователей [2,45,46,98,107-109]. Однако, как отмечено в [38], эти модели не описывают экспериментальные данные по совместной растворимости H_2O и CO_2 в широкой области составов флюидов, температур и давлений (рис.1.7). В области, где концентрация CO_2 во флюиде велика, т.е. области, представляющей наибольший интерес для геологии, наблюдаются отклонения экспериментальных данных от рассчитанных, согласно моделям К.Бернама [46] и Ф.Спера [107,108], как в области двухфазного равновесия расплав + газ, так и в области трехфазного равновесия расплав + газ + кристаллы. Перенесение моделей, предложенных для описания равновесий в системе силикат- H_2O и силикат- CO_2 , для построения моделей, которые описывают равновесие силикат- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, может привести к неправильным представлениям о составах расплавов и равновесия с ними газовой фазы [38].



Р и с. 1.7. Экспериментальные (I, II, III) и расчетные (1-4) зависимости растворимости H_2O (а) и CO_2 (б) в расплаве альбита

I - в области равновесия расплав+пар+кристаллы 17° ; II, III - в области равновесия расплав+пар при температуре $850^\circ C$ и $950^\circ C$ соответственно [35]; а - расчетные кривые для H_2O : 1, 2 - при температуре $1100^\circ C$ и $700^\circ C$ соответственно согласно [45]; 3, 4 - при температуре $700^\circ C$ и $1100^\circ C$ соответственно [108]; б - расчетные кривые для CO_2 : 1 - согласно закону Генри [108], 2 и 3 - согласно зависимости И.П. при температуре $950^\circ C$ и $850^\circ C$

Наблюдаемые отклонения экспериментальных данных в системе альбит-вода-диоксид углерода от данных, рассчитанных согласно термодинамическим моделям, могут быть объяснены неидеальностью смешения компонентов во флюидной фазе [18], что ставит под сомнение применимость существующих уравнений состояния [76] для сложных надкритических флюидов и, таким образом, не позволяет моделировать равновесия в системе силикат- H_2O - CO_2 в области давлений и температур, важной для геологов. Другим объяснением наблюдаемых отклонений экспериментальных данных от модельных может быть возрастание коэффициентов активности CO_2 в расплаве в присутствии H_2O , что связано со сменой механизмов растворения летучих компонентов в расплаве [17]. С позиций структурно-термодинамического подхода существующие закономерности растворения H_2O и CO_2 в расплаве альбита могут быть объяснены сменой последующих механизмов растворения



Т.е. растворение в молекулярной форме заменяет взаимодействие воды и диоксида углерода с кислородом расплава с образованием OH^- - групп и карбонат-иона или наоборот.

В работе [38] с помощью такого подхода построены два Т-Р сечения поверхности насыщения расплава альбита водой и диоксидом углерода

при давлении 7 кбар и температурах 850° и 950°С. Однако недостаток экспериментальных данных по совместной растворимости H₂O и CO₂ в расплаве альбита в широком интервале давлений и температур не позволяет с помощью такого метода построить полную поверхность насыщения расплава альбита водой и двуокисью углерода в широком интервале температур и давлений. Поэтому при моделировании равновесий силикат-H₂O-CO₂ в настоящее время вполне правомерно и рационально использование эмпирических зависимостей, выведенных на основании экспериментальных данных.

Обработка экспериментальных данных по совместной растворимости воды и двуокиси углерода в расплавах различного состава обнаружила эмпирическую зависимость между мольным соотношением H₂O/(H₂O+CO₂) в расплаве и составом паровой фазы в виде [36]

$$H_2O/(H_2O + CO_2)_{(распл.)} = (X_{H_2O})^{0,6} / (X_{H_2O} + 0,04X_{CO_2}), \quad (1.10)$$

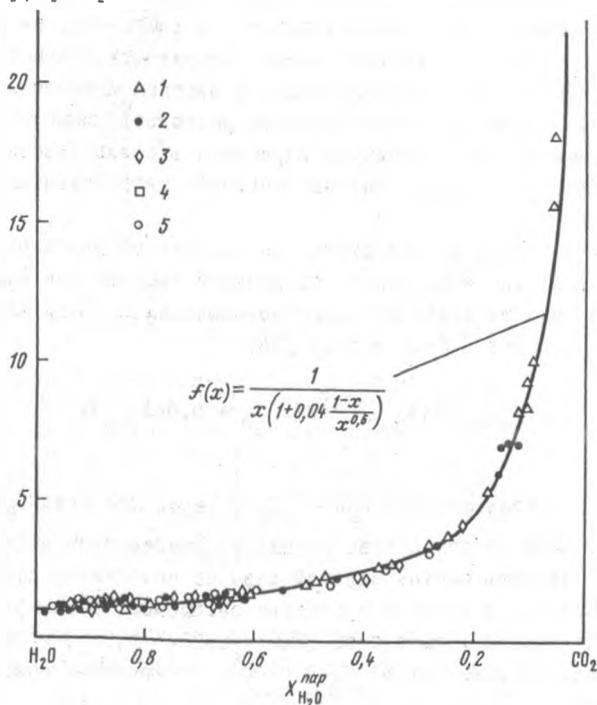
где X_{H_2O} , X_{CO_2} - мольные доли H₂O и CO₂ в паре. Это соотношение практически не зависит от состава расплава, температуры и давления и позволяет рассчитывать состав паровой фазы по содержанию летучих в расплаве и наоборот, в широком диапазоне расплавов, исключая область с низкой мольной долей воды в паре ($H_2O/H_2O+CO_2 < 0,05$) (рис.18).

Использование системы NaAlSi₃O₈-H₂O-CO₂ в качестве некоторого аналога основных расплавов в отношении растворимости H₂O и CO₂ в них обусловлено тем, что при одних и тех же значениях давления и температуры растворимость воды и двуокиси углерода в альбитовом и базальтовом расплавах, выраженная в мольных процентах (0=8), весьма близка в пределах ошибок определения содержания этих летучих компонентов в стеклах-продуктах закалки расплавов при высоких температурах и давлениях (рис.1.9).

Эмпирическая зависимость, а также экстраполяция и интерполяция данных по влиянию давления на растворимость H₂O и CO₂ в альбитовом и базальтовом расплавах и позволили в работе [36] определить графически положение коннод, соединяющих составы расплавов и равновесного с ним пара в области давлений до 20 кбар (рис. 1.10). Следует отметить, что при построении обобщенной поверхности насыщения магматических расплавов водой и двуокисью углерода, в работе пренебрегли влиянием состава расплава на растворимость CO₂. Такой подход представляется необходимым, так как он позволит с некоторым приближением рассмотреть главные тенденции в поведении летучих компонентов при подъеме магм к поверхности Земли.

Построенная таким образом поверхность насыщения силикатных расплавов водой и двуокисью углерода позволила также рассмотреть траекто-

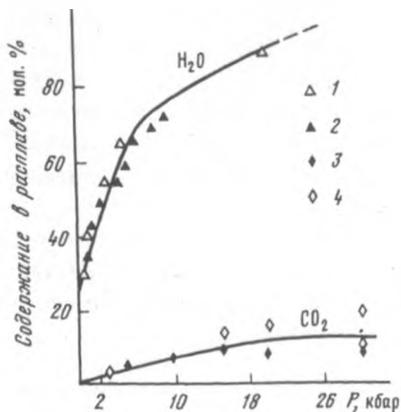
$$\frac{[H_2O/(H_2O+CO_2)]^{p-\delta}}{[H_2O/(H_2O+CO_2)]^{p\alpha p}}$$



Р и с. 1.8. Эмпирическая зависимость между молярным отношением $H_2O/(H_2O+CO_2)$ в расплаве и паре [36]

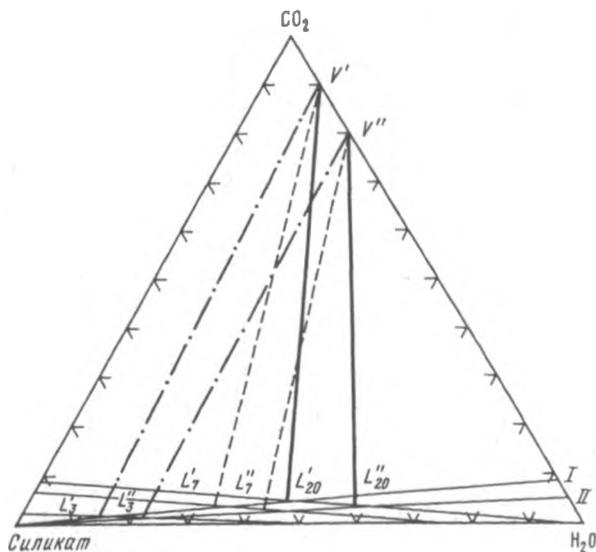
1 - система альбит ($NaAlSi_3O_8$) - H_2O-CO_2 при давлении 3,7, 15 и 20 кбар, по данным [18]; 2 - система лейцитит- H_2O-CO_2 при давлении 3 и 1 кбар, по данным [21]; 3 - система фonoлит - $H_2O - CO_2$ при давлении 3 и 1 кбар, по данным [21]; 4 - система базальт- H_2O-CO_2 при давлении 3 кбар, по данным [14]; 5 - система гранит- H_2O-CO_2 при давлении 3 кбар, по данным [14]

при изменения содержания H_2O и CO_2 в расплаве по мере понижения давления в зависимости от исходного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в расплаве и условий дегазации. В [36] рассмотрено два крайних случая, а именно: дегазация в условиях закрытой и открытой магматической системы. Первая из них определяется сохранением флюидной фазы в равновесии с расплавом после ее образования, а вторая - ее полным удалением из системы на каждом этапе понижения давлений. В [36] отмечены следующие закономерности в изменении содержания H_2O и CO_2 в расплавах и газовой фазе, обусловленные понижением общего давления в магматической системе, как одного из важных факторов дегазации магм:



Р и с. I.9. Растворимость H_2O и CO_2 в альбитовом и базальтовом расплавах, по данным [11, 35, 90, 92]

I - альбит- H_2O ; 2 - базальт- H_2O , 3 - альбит- CO_2 , 4 - базальт - CO_2

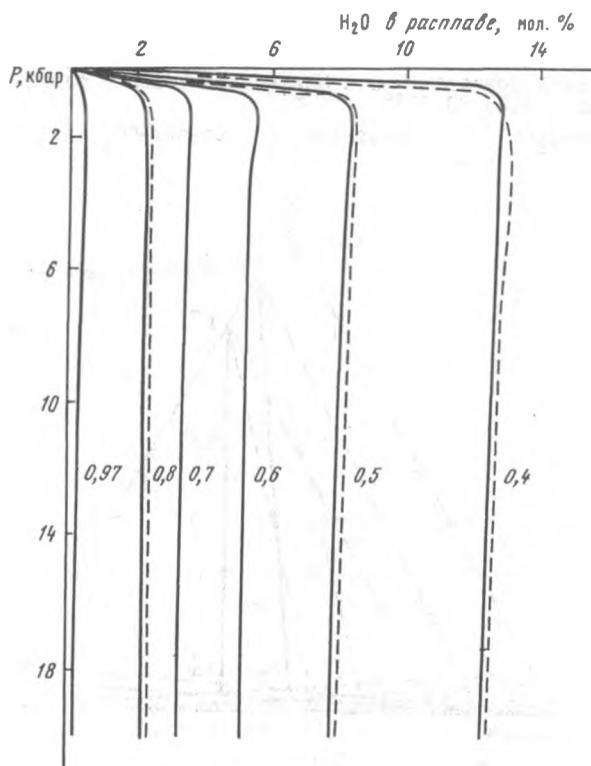


Р и с. I.10. Обобщенная диаграмма силикат- H_2O - CO_2 при давлении 20, 7 и 3 кбар

Графический метод определения состава пара, равновесного с расплавом при разных давлениях: составы расплава (L_3 , L_7 , L_{20} и L_3'' , L_7'' , L_{20}'') с одинаковым соотношением $CO_2/(CO_2 + H_2O)_{р-в}$. (I и II соответственно) находятся в равновесии с паром одинакового состава (V' и V'' соответственно) [36]

1. Примечательной чертой дегазации расплавов, содержащих воду и двуокись углерода, является незначительное изменение концентрации H_2O в широкой области давления (рис. I.II). Содержание воды остается практически постоянным вплоть до весьма низких значений давления ($P < 1$ кбар), При соотношениях $CO_2/(CO_2+H_2O) > 0,3^*$ возможно незначительное увеличение концентрации H_2O при дегазации, которое приурочено к давлениям 1 - 5 кбар (см. рис. I.II).

2. Область давлений менее 1 кбар характеризуется резким понижением концентрации H_2O в расплаве при его дегазации. Это означает, что по продуктам закалки, насыщенным летучими магматических расплавов не-

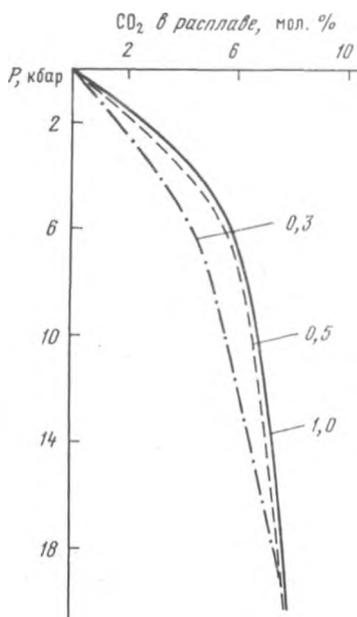


Р и с. I.II. Траектория изменения содержания воды в расплаве в зависимости от исходного соотношения воды и двуокиси углерода [36]

1 — изменения в открытых условиях, 2 — в закрытых; числа при кривых — исходные соотношения CO_2 и H_2O в расплаве при давлении 20 кбар

*Здесь и далее в тексте соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ — мольные

посредственно вблизи поверхности Земли, трудно судить об исходной концентрации воды в магме. Содержание H_2O в них может быть далеким от первоначальных в глубинных порциях магм. В то же время, если закалка расплава произошла при давлениях более высоких, чем 1-2 кбар, то в этом случае содержание H_2O в стекле может быть весьма близким к первоначальной концентрации H_2O . По-видимому, подобная ситуация возможна при захвате расплава растущими кристаллами. Таким образом, при использовании данных по содержанию летучих компонентов в закалочных стеклах для определения их первоначальных концентраций, особое значение приобретает определение давления, при котором происходит либо закалка расплава, либо его захват кристаллом.



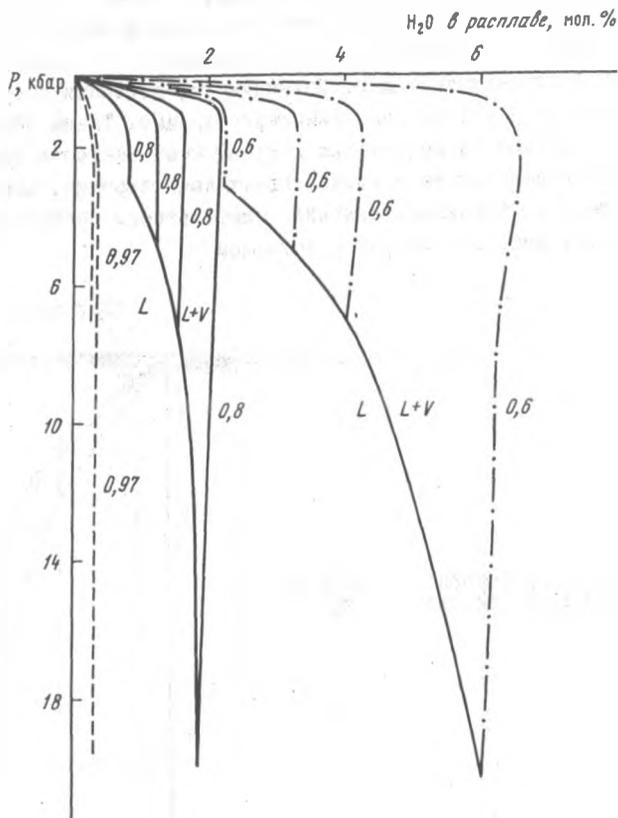
Р и с. 1.12. Траектории изменения содержания CO_2 в расплаве [36]

3. В отличие от воды дегазация расплавов во всей области давлений от 20 кбар до самых низких приводит к равномерному уменьшению концентрации CO_2 в них (рис. 1.12), причём исходное соотношение $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в системе оказывает незначительное влияние на величину концентрации CO_2 при данном давлении.

4. При определенных исходных соотношениях $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в расплаве (более 0,3) траектории изменения концентрации H_2O и CO_2 в расплаве как для закрытого, так и открытого случая дегазации мало отличаются, практически совпадая друг с другом (см. рис. 1.11). Это значительно облегчает анализ путей дегазации магм.

5. Положение траекторий изменения содержания H_2O в расплавах зависит как от исходного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$, так и давлений,

при которых начинается в магматической системе процесс дегазации (рис. I.13). Исключение составляет область соотношений $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

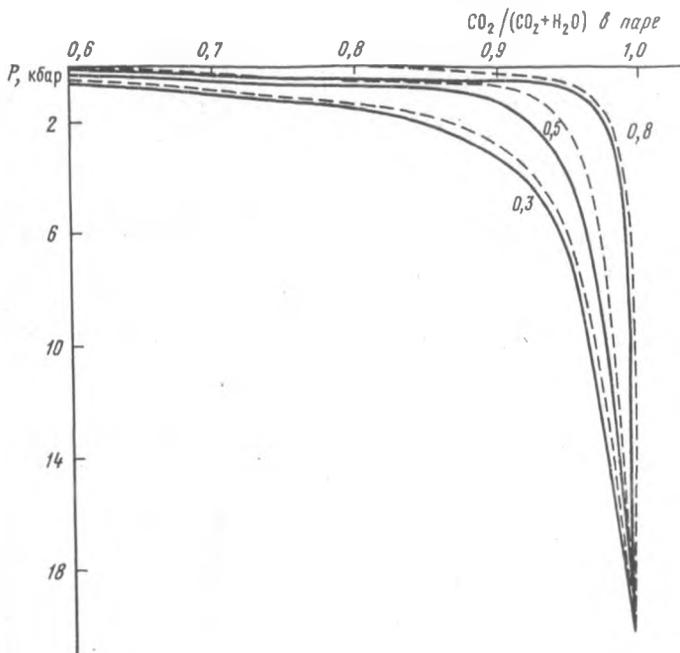


Р и с. I.13. Траектории изменения H_2O в расплаве в открытых условиях в зависимости от давления начала дегазации [36]

Числа при кривых - исходные соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в расплаве, L - расплав, V - пар

$< 0,9$, для которой изменение давлений начала дегазации мало влияет на положение траекторий содержания H_2O и CO_2 в расплаве.

Все отмеченные выше закономерности в поведении H_2O и CO_2 при дегазации объясняются различным характером растворимости этих летучих компонентов в магматических расплавах. При высоких давлениях вода преимущественно растворяется в расплавах, а флюидная фаза состоит в основном из CO_2 (рис. I.14). Преобладание CO_2 в газовой фазе наблюдается при давлениях выше 1-2 кбар для широкого диапазона исходных соотношений $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в расплаве (0,5-1) как для открытой, так и для закрытой системы. По мере понижения давления газовая фаза непрерывно обогащается водой, причем в открытой системе обогащение



Р и с. 1.14. Траектории изменения соотношения CO_2 и H_2O в газовой фазе

1 - изменения в закрытой системе, 2 - в открытой

происходит более интенсивно, и при достижении поверхности Земли флюидная фаза может состоять практически полностью из H_2O .

Таким образом, если известны исходные содержания H_2O и CO_2 в магме, используя поверхность насыщения расплавов этими летучими компонентами, можно определить глубину начала дегазации магмы и соотношение воды и CO_2 в расплаве и флюидной фазе по мере движения магмы к земной поверхности.

В [38] предложено описывать растворение H_2O и CO_2 в зависимости от состава равновесной с расплавом газовой фазы при давлении 7 кбар с помощью следующих эмпирических соотношений:

$$\frac{x_{\text{H}}^{\text{m}} - x_{\text{H}}^{\text{v}}}{x_{\text{H}}^{\text{m}} - x_{\text{H}}^{\text{v}}} = 1 - \left(1 - \frac{1 - x_{\text{H}}^{\text{v}}}{1 - x_{\text{H}}^{\text{v}}}\right)^4, \quad (1.10)$$

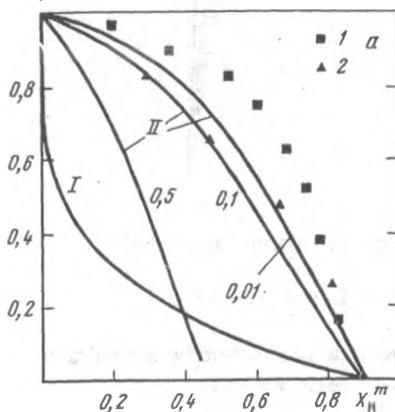
$$\frac{x_{\text{C}}^{\text{m}}}{x_{\text{C}}^{\text{m}}} = 2,24 \left(1,44 - \frac{x_{\text{C}}^{\text{v}}}{x_{\text{C}}^{\text{v}}}\right) \frac{x_{\text{C}}^{\text{v}}}{x_{\text{C}}^{\text{v}}}, \quad (1.11)$$

где x_{H}^{m} - мольная доля H_2O в расплаве при $\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 0$;
 x_{H}^{m} , x_{C}^{m} - мольные доли H_2O и CO_2 соответственно в расплаве;

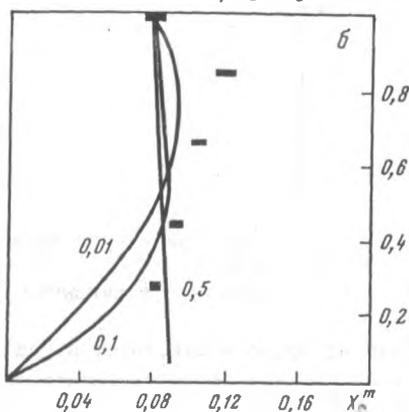
x_H^m, x_C^m - мольные доли H_2O и CO_2 на поверхности насыщения расплав+пар+ кристаллы ($L + V + S$); x_H^v, x_C^v - мольные доли H_2O и CO_2 в паре; x_H^v, x_C^v - мольные доли H_2O и CO_2 в паре в области равновесия расплав+пар+ кристаллы ($L + V + S$).

Поскольку большинство имеющихся в литературе экспериментальных данных по совместной растворимости H_2O и CO_2 в силикатных расплавах не связано с составом равновесной паровой фазы, на рис. I.15 представлены рассчитанные по (I.10) и (I.11) зависимости мольной доли H_2O (см. рис. I.15, а) и CO_2 (рис. I.15, б) в расплаве от исходного состава в летучей части системы.

$CO_2 / (CO_2 + H_2O)$ в системе



$CO_2 / (H_2O + CO_2)$ в системе



Р и с. I.15. Зависимость растворимости H_2O и CO_2 в расплаве альбита от состава летучей части системы при давлении 20 кбар

а - экспериментальные данные по растворимости H_2O : I - в области равновесия $L + V + S$ [18], 2 - в области равновесия $L + V$ [90], I - расчетные данные по зависимости I.11, II - то же, по зависимости I.12; б - экспериментальные данные по растворимости CO_2 в области равновесия $L + V$ [18], кривые - расчетные данные по зависимости I.11

Предложенная зависимость (I.11) не описывает имеющиеся экспериментальные данные [90] по растворимости H_2O в расплаве альбита в присутствии CO_2 при давлении 20 кбар и температуре 1450°C (рис. I.15, б). Поверхность насыщения расплавов водой и двуокисью углерода имеет сложный вид. Поэтому для описания растворимости H_2O в расплаве в присутствии CO_2 в широкой области температур и давлений может быть использована следующая зависимость:

$$x_H^m = x_H^m + (x_H^m - x_H^m) \sqrt{x_H^v - x_H^v}, \quad (I.12)$$

где обозначения приняты те же, что и в формуле (I.11).

Зависимость (I.I2) (см. рис. I.I5) описывает имеющиеся экспериментальные данные при температурах выше солидуса "сухого" альбита. При более низких температурах эта зависимость учитывает данные по растворению H_2O и CO_2 в области трехфазного равновесия расплав + пар + кристаллы.

Зависимость растворимости CO_2 в расплаве от состава равновесного пара может быть использована для описания фракционирования CO_2 в присутствии H_2O между расплавом и паровой фазой в широком интервале температур и давлений (см. рис. I.I5, б).

Составы сосуществующих фаз при данной температуре и давлении можно рассчитать исходя из валового состава системы X_1 эмпирических соотношений (I.II) и (I.I2) и соотношений для фазового состава (мольных долей сосуществующих фаз)

$$X^k = \sum X_1 N_1^k / dlt // X_1^k //, \quad (I.I3)$$

где N_1^k - алгебраическое дополнение элемента X_1^k в матрице $//X_1^k//$.

Полученные зависимости (I.II) - (I.I3) совместно с данными по составам равновесных фаз в области трехфазного равновесия расплав + пар + кристаллы (X_H^m , X_O^m , X_H^v , X_H^m) позволили рассчитать изменение состава расплава и равновесного с ним пара при адиабатической декомпрессии.

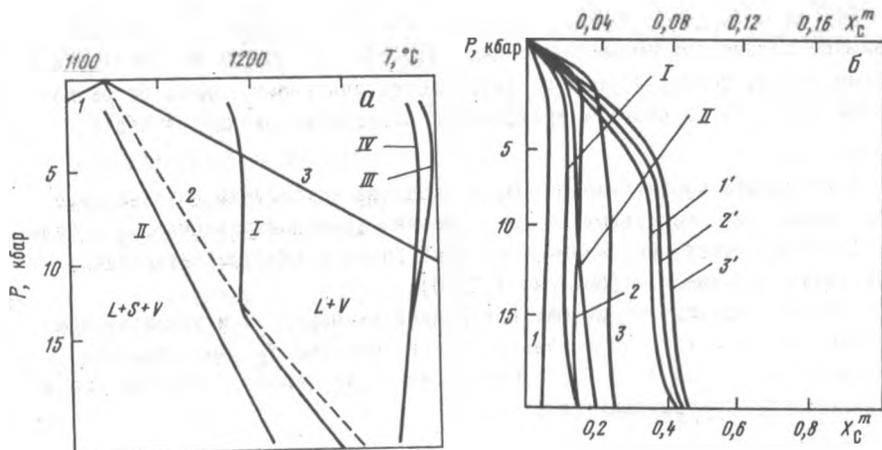
Построение адиабатической декомпрессии (зависимостей температуры, фазового состава системы и состава фаз от давления) при заданных начальных условиях T , P , X приводится в [38]. Рассчитанные адиабатические сечения температуры и состава сосуществующих фаз в системе альбит- H_2O - CO_2 представлены на рис. I.I6. На основании этих данных можно указать на следующие закономерности в изменении температурно-го режима, содержания H_2O и CO_2 в расплаве и газовой фазе, испытывающих подъем к поверхности Земли:

1. Изменение температуры незначительно при давлениях выше 2 кбар (рис. I.I6, а).

2. При давлениях выше 2 кбар концентрация H_2O в расплаве остается практически постоянной, как и при изотермической декомпрессии, но существенно зависит от доли силиката в системе, т.е. от начальных условий отделения расплаво-флюидной смеси, испытывающей декомпрессию (см. рис. I.I6, б).

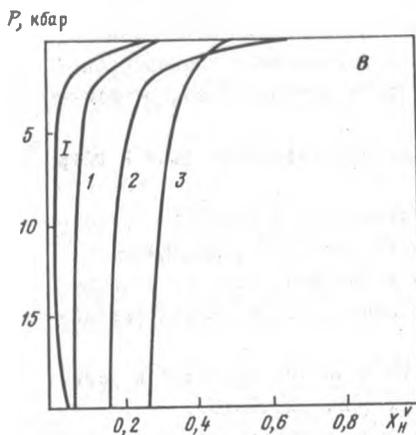
3. Дегазация расплавов во всей области давлений приводит к равномерному уменьшению концентраций CO_2 в них (см. рис. I6, б).

4. При давлениях выше 2 кбар газовая фаза существенно обогащается двуокисью углерода, что качественно отвечает модели изотермической декомпрессии (см. рис. I.I6, в).



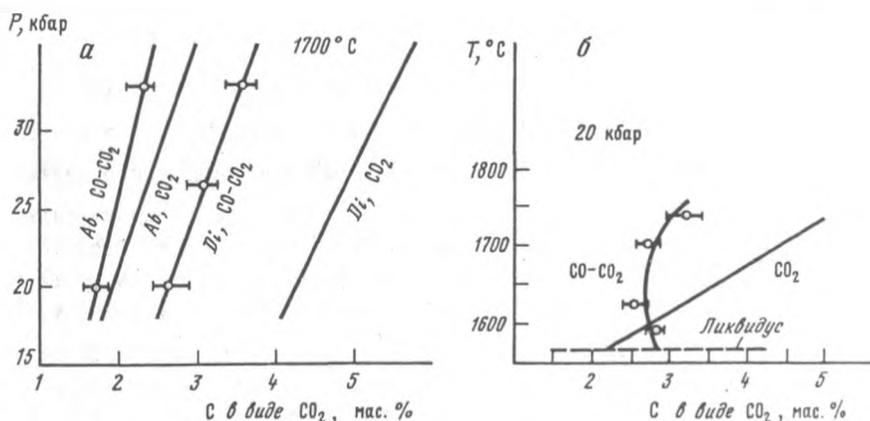
Р и с. 1.16. Адибаты декомпрессии в системе альбит- H_2O-CO_2

а - Т-Р сечения: I-III - температуры адибат для различных начальных тепло-содержаний системы при $X_{AB} = 0,7, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,7$; IV - температура на адибате при $X_{AB} = 0,5, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,7$; 3 - "мокрый" и "сухой" солидусы альбита соответственно, 2 - граница области дегазации системы при $CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,7; X_{AB} = 0,7$; б - состав расплава на адибатах: I, III для адибат при $X_{AB} = 0,7, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,7$; I, 2, 3 - для адибат при $T \geq 1300^\circ C$: I - $X_{AB} = 0,8; CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,3$; 3 - $X_{AB} = 0,5, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,5$; штрих относится к кривым для CO_2 , в - состав равновесного шара на адибате: I - для адибаты I из дис. 1.16, а, I-3 для адибат при $T = 1300^\circ C$: I - $X_{AB} = 0,8; CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,3$; 2 - $X_{AB} = 0,8, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,3$; 3 - $X_{AB} = 0,5, CO_2 / (CO_2 + H_2O) = 0,5$



Растворимость CO

Трудности создания паровой фазы, состоящей только из CO, не позволяют осуществить при высоких давлениях экспериментальные определения растворимости оксида углерода в чистом виде, однако мы можем судить о ней по совместной растворимости CO₂ + CO в силикатных расплавах. Согласно подобным определениям для расплавов составов NaAlSi₃O₈ (альбит) и CaMgSi₂O₆ (диопсид) при 1575–1733°C и 20–30 кбар растворимость CO соизмерима с растворимостью CO₂. При температурах, близких к температурам ликвидуса изученных минералов, она, по-видимому, несколько выше растворимости CO₂, а при более высоких – несколько ниже. Эти различия, оставаясь небольшими, более существенны для расплава диопсида по сравнению с расплавом альбита (рис. I.17), т.е. наблюдается зависимость растворимости CO от состава расплава [57,58].

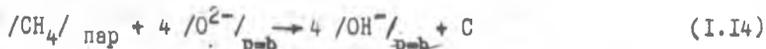


Р и с. I.17. Совместная растворимость CO и CO₂ в расплавах диопсида (CaMgSi₂O₆) и альбита (NaAlSi₃O₈), равновесных с флюидной фазой CO-CO₂ и графитом, в зависимости от давления (T=1700°C) (а) и температуры (P=20 кбар) (б) [57]

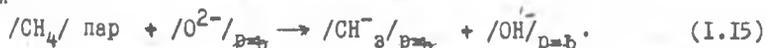
Растворимость CH₄

Также как и в случае CO непосредственные определения растворимости метана в силикатных расплавах отсутствуют, однако мы можем судить о ее возможной величине по отношению к растворимости других летучих компонентов по влиянию CH₄ на температуру ликвидуса силикатов, а также смещение полей кристаллизации. Эксперименты, проведенные со смесью CH₄+N₂ при значительном преобладании в ней CH₄ (85%) при давлении 25 кбар обнаружили понижение температуры солидуса CaMgSi₂O₆ (диопсид) равное 140°C [55]. Оно более значительно по сравнению с понижением температуры солидуса этого силиката в присутствии CO₂ и

CO (75°C), однако гораздо меньше, чем в присутствии H₂O (380°C) при аналогичном давлении. Это служит основанием для предположения о том, что растворимость CH₄ в расплаве диоксида несомненно более высокая, чем CO₂ и CO, однако ниже растворимости H₂O [55]. Расширение полей кристаллизации оливина с одновременным уменьшением поля кристаллизации ортопироксенов в системе CaMgSi₂O₆ (диоксид) - Mg₃Al₃Si₃O₁₂ (пироп) в присутствии CH₄ по сравнению с условиями, когда данные летучие в этой системе отсутствуют, позволяет предполагать, что растворение CH₄ также как и H₂O сопровождается деполимеризацией расплава, возможно согласно реакции типа [55]



или

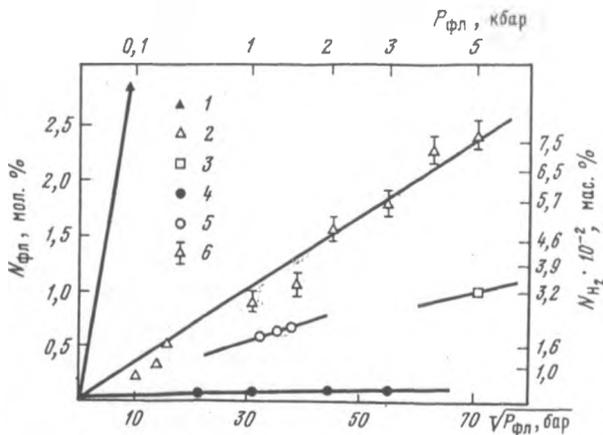


Растворимость H₂

Экспериментальные исследования растворимости H₂ в расплавах NaAlSi₃O₈ (альбита), эвтектического состава (CaMgSi₂O₆ (57%) - CaAlSi₂O₆ (43%)), базальтового, пикритового и меймечитового составов при P_{H₂O} = 1000 бар и T = 1250-1280°C (показали ее незначительную величину, равную 0,01-0,025 мас.% [28]). При детальном исследовании изотермической (1300°C) растворимости H₂ в расплаве альбита в интервале давлений P_{H₂} = 100-5100 бар авторы работы [7] отмечают, что молярная растворимость H₂ в альбитовом расплаве существенно (более чем на порядок величины) ниже растворимости H₂O и выше растворимости CO₂ (рис. I.18). Однако, если представить растворимость H₂O, CO₂ и H₂ в расплаве в массовых процентах, то эта закономерность естественно будет нарушена: растворимость H₂ близка к растворимости CO₂ при низких давлениях (100-300 бар) и оказывается приблизительно в два раза ниже растворимости CO₂ и на два порядка ниже растворимости H₂O в интервале давлений 500-5000 бар. В настоящее время экспериментальные данные по растворимости водорода в силикатных расплавах ограничены [7, 28], однако имеющиеся данные [7] свидетельствуют, что с ростом давления растворимость водорода в расплаве возрастает, а температурная зависимость растворимости H₂ еще не изучена.

Растворимость графита

Важная роль свободного углерода в формировании окислительно-восстановительного режима и состава летучих компонентов магм привлекает все большее внимание исследователей. Этот интерес обусловлен геохимическими находками графитовой фазы в минералах магматических пород,



Р и с. 1.18. Растворимость H_2 , H_2O и CO_2 в альбитовом расплаве [7]

1 - растворимость H_2O [11], $T=1300^\circ C$; 2,5 - растворимость H_2 в альбитовом расплаве соответственно по [7] и ($T=1300^\circ C$) и [75] ($T=1200^\circ C$, флюид сложного состава, $P_{общ}=10,15$ и 20 кбар); 3,4 - растворимость CO_2 соответственно в альбитовом [90] ($T=1625^\circ C$, $P=5$ кбар) и в риолитовом расплавах [35] ($T=1250^\circ C$); 6 - относительная погрешность экспериментальных данных

ультрасосновых нодулях и базальтовых излияниях океанического дна [80-82,104], а также рядом косвенных доказательств участия графитовой фазы в магматических реакциях: термодинамические особенности равновесий газов группы C-O-H в присутствии свободного углерода [13, 104,105], определение летучести кислорода, свойственным минеральным равновесиям и минералам глубинного происхождения [10,29,32,42,43]. Следует отметить, что присутствие углерода также влияет и на физические свойства оболочек Земли; так например присутствие пленок углерода в межзерновом пространстве пород мантии может быть причиной аномально высокой электропроводности в мантии [52].

Экспериментальные исследования по синтезу окислов щелочноземельных элементов и кристаллов оливинов при высоких температурах в присутствии графита и летучих компонентов группы C-O-H продемонстрировали возможность растворения углерода в кристаллах окислов и силикатов и позволили авторам [63-66,99] высказать предположение о растворении углерода в этих соединениях в атомарном виде. Основанием для такого предположения послужило обнаружение углерода при помощи фотоэлектронной спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, ^{12}C (d,p) ^{13}C ϵ -метод. Растворимость углерода, найденная для MgO , достигла 2500 ppm и была максимальной вблизи температуры плавления этих соединений, когда количество вакансий в кристаллах было наибольшим. Содержание углерода в кристаллах форстерита составляло 500-2000 ppm. Предпо-

жение о возможности взаимодействия графита с кристаллами оливины при давлении 10 кбар и температуре 1000–1200°C было высказано в работе Е. Ватсона [115].

В [37] приводятся результаты экспериментального исследования взаимодействия графита с расплавом базальтового состава. Содержание углерода в базальтовом стекле после опытов при давлении 25 кбар и температуре 1700° и 1800°C составило 0,039±0,011 мас.% и 0,034±0,006 мас.% соответственно.

Вопрос о реакциях, происходящих при взаимодействии графита с расплавами и кристаллами, во многом остается дискуссионным [37, 63, 64, 80, 114]. Можно предполагать, что углерод в атомарной форме входит в структурные дефекты силикатов или образует комплексы типа CO_3^{2-} или C-O [63, 64, 66, 90]. Однако в случае базальтового расплава, который содержит железо различной валентности, возможно, что часть углерода растворяется путем его окисления за счет кислорода расплава и восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} с образованием таких молекул как CO, CO_2 [37].

Таким образом, при рассмотрении термодинамических равновесий в магмах необходимо учитывать растворимость графита в расплавах и кристаллах.

Дегазация магм океанического дна как отражение режима летучих компонентов (H_2O и CO_2) в областях магмообразования

Магмы, достигшие поверхности Земли, являются важнейшим прямым источником информации о газовом режиме пород верхней мантии. Это одна из причин глубокого интереса геохимиков к изучению вулканических эманаций, расплавных и флюидных включений в минералах магматических пород, содержания летучих компонентов в вулканических стеклах.

Вулканические эманации неоднократно использовались исследователями для оценок состава летучих компонентов верхней мантии. Этот путь прямого перенесения данных был бы верен, если бы при подъеме магм к поверхности можно было сохранить соотношения компонентов магматических флюидов таковыми, как они свойственны областям образования магм. Согласно экспериментальным исследованиям совместной растворимости H_2O и CO_2 в расплавах при высоких давлениях, это едва ли возможно [14]. Отделение флюидов от магм, особенно в области низких давлений, приведет к существенному разделению H_2O и CO_2 и других "хорошо растворимых" и "плохо растворимых" летучих компонентов. В результате состав вулканических эманаций вблизи поверхности Земли будет сдвинут в сторону более высоких концентраций H_2O по сравнению с ее первоначальными содержаниями в мантии. В то же время состав глубинных магматических флюидов, захороненных в минералах магматических пород, должен быть значительно сдвинут в сторону CO_2 и других "малорастворимых" летучих компонентов.

При использовании данных по вулканическим эманациям следует также учитывать влияние на их состав перераспределения летучих компонентов в вулканических каналах, камерах, обусловленное динамикой газоотделения и, в частности, подмешиванием к расплавам верхних частей магматических каналов флюидов из более глубоких областей дегазации вулканических очагов [12].

Содержание летучих компонентов в вулканических стеклах или расплавленных включениях в минералах магматических пород дают прямую информацию об их концентрации и составе непосредственно к моменту заделки магматических расплавов. Однако, как и в случае вулканических эманаций, остается неясным, какие изменения претерпел состав летучих компонентов на пути подъема магм к поверхности Земли. Глубинная дегазация может привести, как к потере H_2O , так и CO_2 , причем особенно значительным может быть понижение концентрации малорастворимых газов, таких как CO_2 , CO , аргон, азот и др., которые будут преимущественно переходить из расплава в равновесную флюидную фазу. В результате этого использование геохимических данных по вулканическим стеклам и расплавленным включениям могут привести к представлениям о более низких соотношениях $CO_2/(CO_2+H_2O)$ и низких концентрациях H_2O в первичных магмах [36].

Таким образом, мы стоим перед необходимостью нахождения способов экстраполяции геохимических данных по содержанию H_2O и CO_2 в вулканических стеклах и расплавленных включениях в минералах в область более высоких давлений с целью определения возможных концентраций H_2O и CO_2 или соотношений $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в областях зарождения магм.

В работе [36] подобный анализ был проделан с использованием поверхности насыщения магм H_2O и CO_2 и построенных на ее основе траекторий изменения H_2O и CO_2 в паре и расплаве в зависимости от понижения давления, а также удаления флюида из магматической системы и сравнения этих данных с содержанием H_2O и CO_2 в вулканических стеклах.

Заключения, которые могут быть получены таким путем, имеют очень важное ограничение, а именно, они не учитывают возможное участие графитовой фазы в формировании летучих компонентов магм и их флюидной фазы, как это предполагается некоторыми исследователями [13, 31]. Эта проблема требует специального рассмотрения.

H_2O и CO_2 в продуктах заделки магматических излияний океанического дна

Вулканические стекла океанического дна представляют собой уникальный случай быстрой заделки магм под давлением толщи воды с наиболее благоприятными условиями для сохранения в них летучих компонентов глубинного происхождения.

Благодаря исследованиям [1,47-49,51,68,72,79,83,84,87,88] имеется значительное количество данных по содержанию летучих компонентов в вулканических стеклах из различных тектоно-структурных зон океана: срединно-океанических хребтов, островов, островных дуг, котловин окраинных морей, рифтовой системы Красного моря (табл.13). Большинство использованных стекол представляет собой краевые части подушечных лав подводного излияния с наиболее благоприятными условиями быстрой закалки расплавов.

Т а б л и ц а 1.3

Содержание H₂O и CO₂ в стеклах магматических пород

Тип породы	Глубина отбора, м	Концентрация мас %		Метод оценки	Литературный источник
		H ₂ O	CO ₂		
Срединно-Атлантический хребет					
Низкокалийевый толеитовый базальт	3083	0,225	0,110	Масс-спектрометрия	[51]
	3100	0,232	0,081	То же	[51]
	3148	0,238	0,150	"	[51]
	3618	0,228	0,154	"	[51]
	4136	0,224	0,121	"	[51]
	2742-1920	0,132	0,159	"	[51]
	Толеитовый базальт	-	0,15-0,66	Не опр.	Микрокалориметрия
-		0,08-0,30	"	Метод Пенфильда	[79]
2550		0,34	0,014	Вакуумное плавление с последующим микровольметрическим определением	[72]
Хребет Хуан де Фука (Тихий океан)					
Толеитовый базальт	2300-2400	0,420	0,01	Метод Пенфильда, химический анализ	[84]
	2400-2600	0,183	0,02	"	[84]
Гавайские острова, Вулкан Килауэа					

Тип породы	Глубина отбора, м	Концентрация, мас. %		Метод оценки	Литературный источник
		H ₂ O	H ₂ O		
Толейтовый базальт	2960	0,580	0,114	Масс-спектрометрия	
	3420	0,640	0,092	То же	
	3970	0,648	0,062	"	
	4680	0,545	0,132	"	
	5000	0,740	0,070	"	
Толейтовый базальт 94% стекла	4932	0,32	0,01	Метод Пенфильда, химический анализ	[83]
89,4% стекла	1400	0,45	0,01	То же	[83]
86,4% стекла	2590	0,45	0,00	"	[83]
стекло, кромка	3420	0,51	0,00	"	[83]
81,4% стекла	4680	0,31	0,01	"	[83]
69,7% стекла	5000	0,60	0,00	"	[83]
69,7% стекла	2960	0,17	0,030	То же	[68]
69,7% стекла	4680	0,23	0,028	"	[68]
Толейтовый базальт	2690	0,18	0,020	Вакуумное плавление с последующим микровольтометрическим определением	[72]
	2730	0,33	0,015	То же	[72]
Хребет Рейкьянес					
Толейтовый базальт	930- 1025	0,11	0,0062	"	[72]
	Хребет Колбенсей				
Толейтовый базальт	1100- 1200	0,184	0,088	Масс-спектрометрия	[51]
	Хребет П.Ривера (Тихий океан)				
Толейтовый базальт	1400- 1700	0,155	0,187	"	[51]
	Поднятие Эксплорер (Тихий океан)				
Толейтовый базальт	2300- 2500	0,234	0,231	"	[51]
	Восточно-Тихоокеанское поднятие				
Толейтовый базальт	1570- 2020	0,097	0,022	Вакуумное плавление с последующим микровольтометрическим определением	[72]
	Хребет Хуан де Фука (Тихий океан)				
Толейтовый базальт	2400- 2600	0,146	0,224	Масс-спектрометрия	[51]
	2000- 1900	0,130	0,01	Метод Пенфильда, химический анализ	[84]

Тип породы	Глубина отбора, м	Концентрация, мас. %		Метод оценки	Литературный источник
		H ₂ O	CO ₂		
		Марианская дуга			
Авгит-гиперстеновый андезит	1170	1,066	0,245	Масс-спектрометрия	[68]
		Марианский трог			
Оливин-авгитовый базальт	3900	0,898	0,268	То же	[68]
	3465-5515	1,065	0,188	"	[68]
		Тыловой бассейн моря Скоша			
Толейтовый базальт	3290	0,831	0,282	"	[88]
	2516	0,945	0,167	"	[88]
	2250	2,042	0,187	"	[88]
		Осевая зона Красного моря			
Низкокальциевый базальт	1600	0,26	Не опр.	Кулонометрия	[1]
	1480	0,12	"	"	[1]
	1410-1500	0,34	"	"	[1]
	1670	0,16	"	"	[1]
	1500	0,25	"	"	[1]
	1600-1500	0,25	"	"	[1]

Содержание H₂O и CO₂ в магматических расплавах в момент заделки зависит от ряда факторов: 1) общего давления, создаваемого толщей морской воды, 2) кинетики процесса дегазации, 3) перераспределения пузырьков выделившейся флюидной фазы в верхние части лавовых потоков и, наконец, 4) взаимодействия магмы с морской водой. Кроме того, возможно взаимодействие самих закалочных стекол с морской водой или поровыми растворами после заделки. В связи с этим прежде всего возникает вопрос о первичности (вторичности) летучих компонентов, определяемых в вулканических стеклах. Эта проблема неоднократно обсуждалась с различных позиций, в том числе и в свете изотопных данных [50, 67, 116].

Очевидно, что любое вхождение морской воды в расплав (или стекло после заделки) должно существенно повлиять на содержание и изотоп-

ные соотношения ряда элементов в нем. Изучение изотопов водорода в стеклах глубоководных базальтов Атлантического и Тихого океанов показывает, что величина δD для этих стекол находится в интервале от -84‰ до -75‰ , при содержании воды $0,2-0,45$ мас. % [50], что близко к значениям для воды, экстрагированной из оливиновых нодулей мантийного происхождения: $-85 \pm 10\text{‰}$ [19,78]. Добавление морской воды должно было бы приближать значение δD к изотопному отношению, характерному для морской воды ($\delta D = 0\text{‰}$).

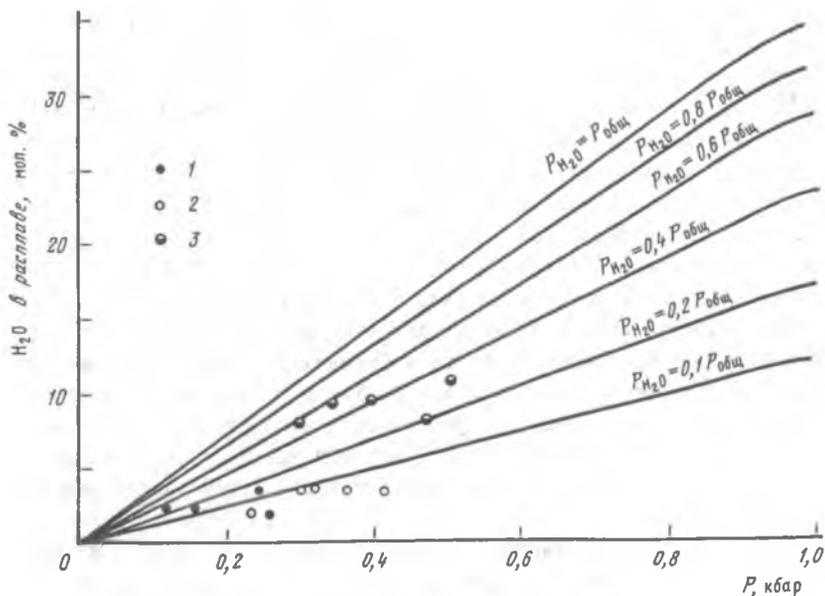
Изотопное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в подводных подушечных базальтах срединно-океанических хребтов в 10 раз, а Гавайских островов - в 15 раз выше, чем величина этого отношения для атмосферного гелия [50]. Для пород срединно-океанических хребтов и Гавайских островов отмечается также корреляция между содержанием H_2O , K_2O и F, что очевидно обусловлено степенью дифференциации расплавов и не связано с взаимодействием магмы или закалочных стекол с морской водой [41,47]. Таким образом, все эти данные могут служить доказательством мантийного происхождения газов, заключенных в стеклах пород океанического дна.

Вместе с тем имеются данные, которые противоречат этому. Согласно масс-спектрометрическим определениям [51,87], в расплавных включениях фенокристаллов базальтов срединно-океанических хребтов и Гавайских островов присутствуют CO_2 и SO_2 , в то время как вода практически не обнаруживается (тысячные доли мас. %), т.е. величина отношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ составляет более 30 ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) > 0,97$). Эти данные наряду с равенством мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}$ в океанических породах и "морской воде + осадки" и данными по изотопным отношениям $^{230}\text{Th}/^{233}\text{Th}$, $^{238}\text{U}/^{238}\text{Th}$ в подводных лавах Гавайских островов дало основание

Д.Муенову с соавторами [87] предполагать, что первичные магмы были почти безводными, а вода поступала в расплав только после кристаллизации вкрапленников в результате контаминации магмой гидротермально измененных пород океанической коры.

Одним из критериев магматической природы H_2O и CO_2 в закалочных стеклах может явиться соответствие их содержаний условиям насыщения расплавов летучими компонентами при давлениях, отвечающих глубинам закалки ($P_{\text{зак}}$). Другими словами, если расплав был насыщен летучими, то должно выполняться равенство $P_{\text{фл}} = P_{\text{зак}}$, где $P_{\text{фл}}$ - давление флюидной фазы, равное сумме парциальных давлений летучих компонентов ($P_{\text{фл}} =$

$\sum P_i \approx \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{P}_{\text{CO}_2}$). Очевидно, что концентрация каждого отдельного летучего компонента должна быть меньше максимально возможной величины растворимости этого компонента в расплаве при $P = P_{\text{зак}}$. Содержание воды во всех анализируемых образцах стекол не превышает концентрации, определяемые растворимостью H_2O при $P_{\text{зак}}$. (рис. I.19). В то же самое вре-



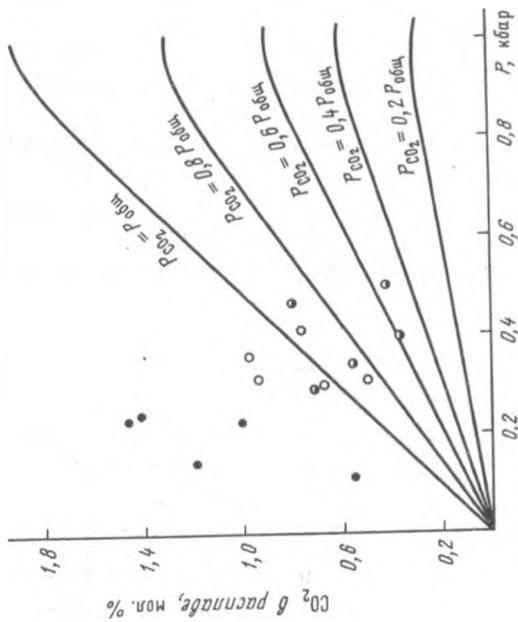
Р и с. I.19. Растворимость H_2O в расплаве базальта, по данным [14], в зависимости от состава флюида и общего давления в сопоставлении с содержанием H_2O в стеклах пород океанического дна

1 - базальты из районов Тихого океана; 2 - базальты Срединно-Атлантического хребта; 3 - базальты из восточного рифта вулкана Килауэ [51,87]

мя содержание CO_2 в большинстве образцов базальтов выше максимально возможной концентрации CO_2 (рис. I.20).

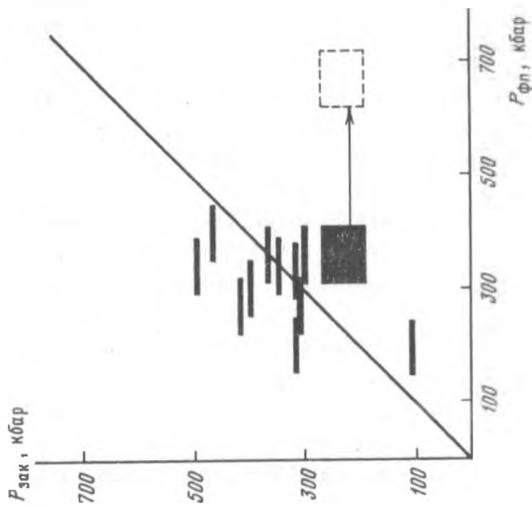
Данные по содержанию воды в одних и тех же образцах базальтов Срединно-Атлантического хребта и Гавайских островов, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой в пределах ошибок измерений, тогда как данные по содержанию CO_2 , полученные разными методами, имеют различия, достигающие одного порядка по их величине (см. табл. I3). По-видимому, главной причиной завышения величин концентраций CO_2 в работах [51,68,87] является присутствие в анализируемых стеклах пузырьков, состоящих главным образом из CO_2 [83-85].

Если использовать оценки давления флюидной фазы по содержанию H_2O и CO_2 в стеклах, то они в целом соответствуют общему давлению закалки за исключением случаев завышенной концентрации CO_2 в стеклах, причина которых обсуждалась ранее (рис. I.21). Следует учесть однако, что отклонение от линейной зависимости $P_{фл} = P_{зак}$ могут быть обусловлены и другими причинами: присутствием в стеклах других неучитываемых компонентов, например, летучих соединений серы, несоответствием глубины излияния глубине отбора образцов, окислением при анализе графита, кото-



Р и с. 1.20. Растворимость CO_2 в расплаве базальта, по данным [14], в зависимости от состава флюида и общего давления в сопоставлении с содержанием CO_2 в стеклах пород океанического дна [51, 87]

Условные обозначения см. на рис. 1.19



Р и с. 1.21. Сравнение давления закладки ($P_{\text{зак}}$) магм океанического дна (срединно-океанические хребты и Гавайские острова) с давлением флюидной фазы ($P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$)

Пунктиром обозначено положение образца с учетом содержания CO_2 в Пуэртосках, на основании данных [85]

рый может присутствовать в анализируемых образцах [13, 29, 30, 32, 80-82, 104, 105].

В целом сравнение содержаний летучих компонентов в стеклах с условиями насыщения расплавов H_2O и CO_2 подтверждают первичную магматическую природу воды и двуокиси углерода.

Избыток CO_2 по некоторым аналитическим анализам обусловлен присутствием свободной газовой фазы в образцах, наличие которой по сути является еще одним подтверждением насыщения магматических расплавов водой и двуокисью углерода в момент их заделки [36].

Соответствие глубин закалки базальтовых лав условиям их насыщения H_2O и CO_2 подтверждается также их пористостью как отражением присутствия свободной газовой фазы. Вместе с тем наличие пористости позволяет предполагать возможности дегазации магм на более ранних этапах их подъема еще до излияния на океаническое дно. Известны пористые образцы базальтовых лав, поднятые с глубин 4 - 5 км [24, 47].

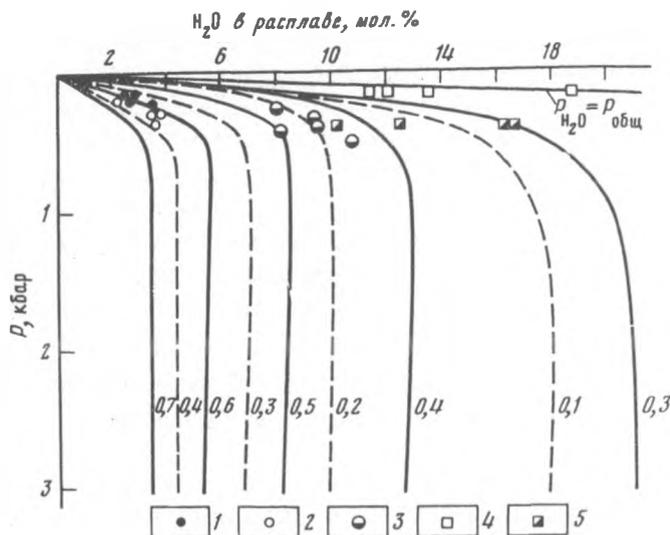
Исходя из величин пористости базальтов и плотности флюидной фазы можно приближенно оценить давления глубинной дегазации магм, прибавляя к массе летучих в стекле их содержание соответственно объему пор в породе (рис. I.21). Такие оценки несомненно носят приближенный характер, так как по мере подъема магм газовая фаза может в значительной степени перераспределяться в магматической жидкости, вследствие чего отдельные порции магм могут быть обогащены газовой фазой, а другие - ею обеднены [36].

Оценка $P_{гд}$ с учетом пористости стекол (см. рис. I.21) показывает, что начало дегазации может происходить при давлениях, которые на 300-400 бар выше давлений закалки. Для глубинных лав из района Шикоку (Филиппинское море), пористость которых на глубине 4,5 км в отдельных образцах достигает 20-25% [24], давление начала дегазации может достигать более 20 кбар, если предполагать, что газовая фаза состояла в основном из CO_2 и перераспределение летучих не играло значительной роли, т.е. все летучие в порах данного объема породы были полностью растворены в расплаве на глубине.

Возможные соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ и содержания H_2O в магматических расплавах в глубинных условиях

Поскольку дегазация магм могла начаться на более значительных глубинах до их излияния на дно океана, то возникает вопрос, какие могли бы быть изначальные соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ и соответственно концентрации H_2O в магматических жидкостях при давлениях, соответствующих глубинам генерации магм и существования промежуточных вулканических очагов. Для ответа на этот вопрос воспользуемся траекториями изменения концентрации воды в расплаве при понижении давления в зависимости от исходного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)_{расп.}$ в магме и сопоставим их с наблюдаемыми концентрациями H_2O в вулканических стек-

лах из различных тектоно-структурных областей океана (рис. I.22). Таким путем можно найти исходные соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ в расплаве, при излиянии которого на дно океана могут быть получены концентрации H_2O , наблюдаемые в стеклах.



Р и с. I.22. Сопоставление траекторий изменения содержания H_2O в расплаве с содержанием H_2O в стеклах пород океанического дна [56]

Сплошные линии - траектории, соответствующие началу дегазации при 20 кбар; штриховые - при 3 кбар; числа при кривых - исходные соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ в расплаве; 1, 2, 3 - см. на рис. I.19 и I.20; 4 - андезиты Марианской островной дуги [68], 5 - базальты Марианского троя [68]

Поскольку положение траекторий H_2O и CO_2 на поверхности насыщения расплавов этими летучими компонентами зависит от давлений начала дегазации (см. рис. I.13), то важным моментом анализа является определение их величин.

Не имея возможности точно оценить значения давлений начала дегазации, пытаемся выделить возможную область их значений. В качестве ее минимальных величин, по-видимому, могут быть приняты $P_{\text{фл}}$, определенные ранее для некоторых базальтов океанического дна с учетом пористости лав, и равные приблизительно 2-3 кбар. Судя по определению плотности флюидных включений в минералах базальтов Гавайских островов и их ультраосновных нодулей [89], минимальные значения давлений при равновесии расплав + флюид составляют также 2-3 кбар, максимальные - 10 кбар. Для магм срединно-океанических хребтов давление 20 кбар примерно соответствует верхнему пределу их формиро-

вания в мантии по глубине. Исходя из этих данных, рассмотрим область давлений, равную 3–20 кбар.

Так, если дегазация начинается при 3 кбар, то для базальтов срединно-океанических хребтов совпадение траекторий изменения содержания воды с содержаниями воды в вулканических стеклах наблюдается для исходного мольного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)_{распл.} = 0,3 - 0,4$. При дегазации магм с глубин, соответствующих формированию магм и существованию магматических камер (10–20 кбар), совпадение траекторий с концентрациями воды в стеклах наблюдается при исходных соотношениях $CO_2/(CO_2+H_2O)_{распл.} = 0,5-0,7$. Таким образом, в зависимости от глубины начала дегазации исходных магм срединно-вулканических хребтов первоначальное отношение может варьировать от 0,3 до 0,7.

Аналогичный анализ для подводных магматических излияний островов и островных дуг показывает следующие возможные вариации значений $CO_2/(CO_2+H_2O)_{распл.}$: для базальтов Гавайских островов – 0,1–0,5, для базальтов и андезитов Марианской дуги и трюга – 0,0–0,5. В целом максимальные отношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ для базальтов срединно-океанических хребтов оказываются более высокими, чем для базальтов окраин континентов и океанических островов.

По отношениям $CO_2/(CO_2+H_2O)_{распл.}$ можно определить концентрации H_2O , свойственные магмам при более высоких давлениях, чем давления их закладки.

Это оказывается возможным благодаря отмеченной ранее особенности дегазации расплавов, содержащих воду и двуокись углерода, а именно, весьма незначительному изменению концентрации H_2O вплоть до давлений около 1 кбар (см. рис. I.11). Полученные таким образом максимальные величины концентраций H_2O в магмах при давлениях 20 кбар для различных регионов могут быть определены; для толеитов срединно-океанических хребтов – 0,6 мас. %; для толеитов Гавайских островов – 0,9 мас. %, для базальтов и андезитов Марианской островной дуги и трюга – 1,6 мас. % (табл. I.4).

В отличие от H_2O зависимость траекторий CO_2 на поверхности насыщения расплавов водой и двуокисью углерода находится в более существенной зависимости от давления начала дегазации и исходного соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ (см. рис. I.12), поэтому интервал минимальных и максимальных значений CO_2 в глубинных порциях магм более существенен; при 2 кбар концентрация CO_2 составляет 0,5 мас. %, при 20 кбар – 1,6 мас. % (см. табл. I.4).

Таким образом, максимальные концентрации воды в исходных базальтовых и андезитовых магмах могут быть в 1,5–2 раза больше, чем содержания воды в вулканических стеклах соответствующего состава, однако в целом они остаются достаточно низкими.

В изученном ряду магм из различных тектоно-структурных зон океана наибольшие значения концентрации H_2O характерны для базальтов и ан-

Т а б л и ц а 1.4

Оценки исходных концентраций H_2O и CO_2 и соответствующие им соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в магмах из тектоно-структурных зон Мирового океана

Район	Р, кбар начала дегазации	H_2O		CO_2		$CO_2/(CO_2+H_2O)$
		мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	
Срединно-океанические хребты Тихого и Атлантического океанов	3-20	0,5-0,6	7,9-8,0	0,5-1,6	3,0-8,0	0,3-0,7
Гавайские острова	3-20	0,9-1,3	13,0-18,0	0,4-1,6	2,0-8,0	0,1-0,5
Марианская дуга и трог	3-20	1,6-5,7	21,0-48,0	0,4-1,6	2,0-8,0	0,0-0,3

дезитов Марианской дуги и трога; в целом они совпадают с оценками, сделанными по равновесиям кристалл+расплав для островных дуг других районов Земли [15]. Содержание воды в магмах Гавайских островов занимает промежуточное положение между значениями концентрации воды в магмах островных дуг и срединно-океанических хребтов (см. табл. 1.4); эти значения близки к данным по содержанию воды и двуокиси углерода в исходных магмах островов Атлантического океана, полученным на основании терлобарометрии включений в минералах-вкрапленниках [5].

Наименьшие значения концентрации воды характерны для магм срединно-океанических хребтов. Следует отметить, что сделанные оценки целиком справедливы для тех составов магматических расплавов, которые достигли поверхности Земли. В большинстве случаев они не являются первичными, а претерпели в той или иной степени кристаллизацию и дифференциацию. Отнесение полученных концентраций H_2O и CO_2 к первичным магмам требует учета степени этой дифференциации, поскольку кристаллизация является процессом, который приводит к накоплению летучих в остаточных расплавах. Исходя из ее оценок [93], доля H_2O при перенесении на первичные магмы срединно-океанических хребтов должна быть уменьшена в предельном случае до 1,5 раза.

Вместе с тем кристаллизация, сопряженная с дегазацией, приведет соответственно и к уменьшению величин $CO_2/(CO_2+H_2O)$ распл. В частности при кристаллизации исходной базальтовой магмы на 25% при давлениях 2-5 кбар величина $CO_2/(CO_2+H_2O)$ уменьшится в 1,2 раза, а при кристаллизации на 50% - в 1,5 раза.

Состав флюидной фазы магм

Глубина дегазации магм оказывает существенное влияние на состав и количество отделяющейся паровой фазы. Для всех рассматриваемых здесь типов океанических магм в широком интервале давлений в паровой фазе резко преобладает двуокись углерода ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}} > 0,90$). Только при давлениях ниже 1-0,5 кбар происходит существенное увеличение доли воды в паре (см. рис. I.14).

Таким образом, базальтовые магмы океана при своем следовании к поверхности в пределах мантии и нижних частей коры будут источником газов, практически полностью состоящих из CO_2 . В промежуточных вулканических очагах срединно-океанических хребтов, которые располагаются на глубинах 5-15 км, может происходить кристаллизация до 50% объема первичных магм [20]. Поэтому, если первоначальные магмы, поступающие в промежуточные очаги, были близки к насыщению водой и двуокисью углерода, то в очагах должно выделяться значительное количество паровой фазы, обогащенной CO_2 .

О возможных соотношениях H_2O и CO_2 в областях магмообразования базальтовых магм

Соотношение ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$) в магмах позволяет высказать некоторые соображения о флюидном режиме в областях частичного плавления верхней мантии. Согласно экспериментальным исследованиям Б.Миссена и А.Беттчера, существует определенная зависимость между составом флюидов и силикатных жидкостей при частичном плавлении перидотитовых пород при давлениях 10-25 кбар [93]. При ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})_{\text{флюид}} \leq 0,4$) эвтектические жидкости представляют собой расплавы, обогащенные кремнеземом и соответствуют андезиту. Расплавы оливиновых толеитов образуются при $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})_{\text{флюид}} = 0,5$. Жидкости, образованные при $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})_{\text{флюид}} \approx 0,5$ являются высокощелочными и недосыщенными кремнеземом. Эти равновесия относятся к случаю плавления в присутствии избытка флюидной фазы и соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ в расплавах может быть оценено, исходя из данных по насыщению магматических расплавов водой и двуокисью углерода (см. рис. I.22.). Согласно им, при давлениях 10-25 кбар плавление в присутствии избытка флюидной фазы должно привести к образованию андезитовых и толеитовых расплавов с соотношением $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) \approx 0,01-0,03$, для щелочных базальтов $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) \approx 0,4-0,06$. Эти значения на порядок ниже тех, которые фиксируются в вулканических стеклах или могут быть получены путем экстраполяции к соотношению летучих компонентов в глубинных порциях магм (см. табл. I.4). Можно найти следующие объяснения этому несоответствию: I) исходные магмы имели соотношение $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$, которые следуют из модели Б.Миссена и А.Беттчера, однако при подъеме расплавов протекали реакции, которые изменили его в сторону значительного

увеличения; 2) образование магм происходило при иных режимах летучих компонентов, которые не описываются моделью Б.Миссена и А.Беттчера.

В качестве реакции, которая приводит к уменьшению концентрации воды поднимающихся магм, можно рассматривать взаимодействие графитовой фазы с летучими компонентами расплавов, как это предполагается рядом исследователей, исходя из возможности ее присутствия в областях частичного плавления верхней мантии.

Если магматические расплавы при подъеме не испытали каких-либо реакций, кроме дегазации, которые могли бы привести к изменению первоначальных концентраций H_2O и CO_2 , то в этом случае одним из объяснений является плавление пород верхней мантии при ограниченном количестве флюидной фазы и соотношениях H_2O и CO_2 в ней, которые приближенно могут быть оценены, исходя из содержания воды и двуокиси углерода в расплавах.

Если концентрации H_2O и CO_2 в областях образования магм настолько малы, что при плавлении они полностью растворяются, то соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в расплавах должны соответствовать их исходному содержанию в породах. В первую очередь к ним должны быть близки минимальные значения $CO_2/(CO_2+H_2O)$, характерные для начала дегазации магм при низких давлениях (см. табл. I.4). Если все-таки образование магм происходило в присутствии флюидной фазы, то в этом случае, исходя из значения коэффициента распределения $(CO_2/H_2O)_{р-в}$ (CO_2H_2O флюид соотношение $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в породах до их плавления должно быть выше подобных максимальных величин для расплавов (см. табл. I.4). Состав же паровой фазы, равновесный с магмами в момент их зарождения, должен представлять собой практически двуокись углерода с незначительной долей воды ($CO_2 \approx 98-99$ мол.%).

Л и т е р а т у р а

1. Ал ь м у х а м е д о в А.И., Т р у ф а н о в а Л.Г., Л а п и д е с И.Л. и др. Летучие компоненты в низкокальциевых базальтах осевой зоны Красного моря//Геохимия. 1983. № 1. С.3-15.
2. А н ф и л о г о в В.И., Б о б ы л е в И.Б. Термодинамический анализ растворения воды в силикатных расплавах//Там же. 1985. № 9. С.1277-1285.
3. Б а к у м е н к о И.Т., К о с у х и н О.Н. Вода во включениях силикатных расплавов кислого состава//Докл. АН СССР. 1977. Т.234, № 1. С.164-167.
4. Б а к у м е н к о И.Т., Ш у т у р о в а Н.А., Э р л и х Э.Н. и др. Генезис кварца из пемз вулкана Хангар//Там же. 1970. Т.191, № 3. С.660-663.
5. Б а р с у к о в В.Л., К о г а р к о Л.Н., Р о м а н ч е в Б.П. Физико-химические параметры дифференциации щелочно-базальтовых магм островов Южной Атлантики//Геохимия. 1981. № 12. С.1816-1844.
6. В и н о г р а д о в А.П. Газовый режим Земли//Тр. геохим. конф. "Химия земной коры". М.: Наука, 1964. Т.2. С.5-21.
7. Ж а р и к о в В.А., П е р с и к о в Э.С., Б у х т и я р о в П.Г., и др. Изотермическая (1300°C) растворимость водорода в аль-

- битовом расплаве при высоких давлениях//Докл. АН СССР. 1988.Т.300, № 4.С.953-957.
8. Захарченко А.И. Газово-отвердевшие включения остатков расплавов в гранитах, аплитах и пегматитах и их роль в познании генезиса гранитов и пегматитов//Тр.ВНИИСИМС. 1971. Т.14. С.66-75.
 9. Кадик А.А. Физико-химические условия, определяющие поведение воды и углекислоты в магмах основного и кислого состава при их движении к поверхности Земли: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 1973. 416 с.
 10. Кадик А.А., Жаркова Е.В., Коваленко В.И., Ионов Д.А. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: Экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия)// Геохимия. 1988. № 6. С.783-793.
 11. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 268 с.
 12. Кадик А.А., Луканин О.А. Зависимость дегазации магм от условий массопереноса в вулканическом очаге//Геохимия. 1974. № 5. С.717-728.
 13. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 97 с.
 14. Кадик А.А., Луканин О.А., Лебедев Е.Б. и др. Совместная растворимость воды и углекислоты в расплавах гранитного и базальтового состава при высоких давлениях // Геохимия. 1972. № 12. С.1549-1560.
 15. Кадик А.А., Максимов А.П. Генезис андезитовых магм: Проблема режима воды и температуры //Там же. 1982. № 6. С.797-821.
 16. Кадик А.А., Шилобреева С.Н., Ахманова М.В. и др. Растворимость CO_2 в расплавах кислого состава на примере системы альбит-кремнезем (65:35) // Там же. 1981. № 1. С.63-70.
 17. Кадик А.А., Шилобреева С.Н., Портнягин А.Л. Термодинамическая модель растворения воды и CO_2 в магматических расплавах//Там же. 1982. № 12. С.1660.
 18. Кадик А.А., Эгглер Д.Х. Режим воды и углекислоты при образовании и дегазации кислых магм//Там же. 1976. № 8. С.1167-1175.
 19. Курода У., Сузуоки Т., Матсуро С. Вода в коре и мантии//XIV Тихоокеан. конгр. Секция В У1: Тез. докл. М.: ВНИИТИ, 1979. С.13-14.
 20. Луканин О.А., Кадик А.А., Дмитриев Л.В., Биггар Г.М. Приповерхностная эволюция магм океанических толеитов Атлантики//Геохимия. 1983. № 3. С.382-406.
 21. Максимов А.П., Шилобреева С.Н., Кадик А.А., Коровушкина Э.Е. Некоторые закономерности поверхности насыщения магматических расплавов водой и углекислотой//Там же. 1981. № 12. С.1901.
 22. Наумов В.Б., Поляков А.И. Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород Западной рифтовой зоны Африки//Там же. 1971. № 4. С.379.
 23. Наумов В.Б., Поляков А.И., Романчев Б.П. Условия кристаллизации вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки по данным термобарометрических исследований//Там же. 1972. № 6. С.663.
 24. Нестеренко Г.Б., Сущевская Н.М. Базальтовые стекла скважины 442 В (Фиделинское море)//Там же. 1981. № 9. С.1380-1385.
 25. Орлова Г.П., Рябчиков И.Д. Растворимость углекислоты в алкмосидатных расплавах повышенной щелочности и вопросы происхождения карбонатитовых магм//Изв. АН СССР. Сер.геол. 1977. № 12. С.5-17.

26. Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.
27. Персиков Э.С. Аппаратура и методы работы с водородом и смесями восстановленных газов при высоких температурах и давлениях // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С.139-143.
28. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. Механизм дифференциации магматических расплавов в экспериментах под давлением водорода // Геохимия. 1985. № 6. С.739-746.
29. Рябчиков И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии // Докл. АН СССР. 1983. Т.268, № 3. С.703-706.
30. Рябчиков И.Д. Соединения углерода в условиях верхней мантии // Геохимия. 1988. № II. С. 1539-1546.
31. Рябчиков И.Д., Грин Д.Х., Уолл В.Дж. и др. Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей // Там же. 1981. № 2. С.221-232.
32. Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Ионов Д.А. и др. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранат-шпинелевых перцолитах Монголии // Там же. 1983. № 7. С.967-980.
33. Слуцкий А.Б. Установка для геохимических исследований при сверхвысоких давлениях и повышенных температурах // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С.212-215.
34. Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. 280 с.
35. Шилобреева С.Н. Растворимость двуокиси углерода в расплавах основного и кислого составов и условия ее отделения от магм в вулканических областях: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 209 с.
36. Шилобреева С.Н., Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация магм океанического дна как отражение режима летучих компонентов в области магнообразования // Геохимия. 1983. № 9. С.1257-1274.
37. Шилобреева С.Н., Кадик А.А., Сенин В.Г. и др. Экспериментальное исследование растворимости углерода в кристаллах форстерита и базальтовом расплаве при давлении 25-50 кбар и температуре 1700-1800°С // Там же. 1990. № I.
38. Шилобреева С.Н., Портнягин А.Д. Основные закономерности дегазации магм при их подъеме к поверхности Земли (на примере системы альбит-Н₂O-CO₂) // Эксперимент в минералогии. М.: Наука, 1988. С.75-81.
39. Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. 211 с.
40. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.
41. Aoki K., Ishiwaka K., Kanisawa S. Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic applications // Contrib. Miner. and Petrol. 1981. Vol. 76, N 1. P. 55-59.
42. Arculus R.J., Delano J.W. Intrinsic oxygen fugacity measurements: Techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblage // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45. P. 899-913.
43. Arculus R.J., Dawson J.B., Mitchell R.H. et al. Oxidation states of the upper mantle recorded by megacryst menite in kimberlite and type A and B spinel lherzolites // Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol. 85, N 1. P. 85-94.

44. B r e y G. CO₂ solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high pressures // *Ibid.* 1976. Vol. 57. P. 215-221.
45. B u r n h a m C.W. Water and magmas: A mixing model // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1975. Vol. 39, N 8. P. 1077-1084.
46. B u r n h a m C.W., D a v i s N.F. The role of H₂O in silicate melts. 2. Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi₃O₈-H₂O to 10 kilobars, 700° to 1100°C // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 274, N 8. P. 902-940.
47. B r y a n W.B., M o o r e J.G. Compositional variations of young basalts in the Mid-Atlantic ridge rift valley lat. 36°49'N // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1977. N 4. P. 556-576.
48. B r y a n F.R., N e r m a n J.C. Gas chromatographie identification of major constituents of bubbles in glass // *Anal. Chem.* 1962. Vol. 34, N 2. P. 278-280.
49. B y e r s C.D., C h r i s t i e D.M., M u e n o w D.W. et al. Volatile contents and ferric-ferrous ratios of basalt, ferrobasalt, andesite and rhyodacite glasses from the Galapagos 95.5°W propagating rift // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 11. P. 2239-2245.
50. C r a i g H., L u p t o n J.E. Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1976. Vol. 31, N 3. P. 369-385.
51. D e l a n e y J.R., M u e n o w D.W., G r a h a m D.G. Abundance and distribution of water, carbon and sulphur in glassy rims of submarine pillow basalts // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1978. Vol. 42, N 6. P. 581-594.
52. D u b a A.G., S h a n k l a n d T.J. Free carbon and electrical conductivity in the Earth's mantle // *Geophys. Res. Lett.* 1982. Vol. 9. P. 1271-1274.
53. E g g l e r D.H. Role of CO₂ in melting processes in the mantle // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1973. Vol. 72. P. 457-467.
54. E g g l e r D.H. The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O-CaO-MgO-SiO₂-CO₂ to 35 kbar with analysis of melting in peridotite-H₂O-CO₂ system // *Amer. J. Sci.* 1978. Vol. 278. P. 305-343.
55. E g g l e r D.H., B a k e r D.R. Reduced volatiles in the system C-H-O: Implications to mantle melting, fluid formation and diamond genesis // *High pressure research in geophysics.* Tokyo: Acad. press, 1982. Vol. 12. P. 237-250.
56. E g g l e r D.H., M y s e n B.O., H o e r i n g T.C. et al. The solubility of carbon monoxide in silicate melts at high pressures and its effect on silicate phase relations // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. Vol. 43, N 2. P. 321-330.
57. E g g l e r D.H., M y s e n B.O., H o e r i n g T.C. et al. The solubility of carbon monoxide in silicate melts at high pressures and its effect on silicate phase relations // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. Vol. 43, N 2. P. 321-330.
58. E g g l e r D.H., M y s e n B.O., H o l l o w a y J.R. et al. Fluids in the system C-O in equilibrium with graphite at high pressures: Fluids species, solubilities in silicate melts, and effects on silicate phase relations // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1978. Vol. 77. P. 448-454.
59. E g g l e r D.H., R o s e n h a u e r M. Carbon dioxide in silicate melts. 2. Solubility of CO₂ and H₂O in CaMgSi₂O₆ (diopside) liquids and vapour at pressures to 40 kb // *Amer. J. Sci.* 1978. Vol. 278, N 1. P. 64-94.
60. F a i l e S.P., R o y D.M. Solubilities of Ar, N₂, CO₂ and He in glasses at pressures to 10 kbars // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1966. Vol. 49. P. 638-643.

61. Filleux C., Tombrello T.A., Barnett D.S. Direct measurement of surface carbon concentrations // Proc. VIII Lunar and Planet. sci. conf. Houston, 1977. P. 3755-3772.
62. Fine G., Stolper E. The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses // Contrib. Miner. and Petrol. 1985. Vol. 91, N 2. P. 105-121.
63. Freund F. Mechanism of the water and carbon dioxide solubility in oxides and silicates and the role of O^- // Ibid. 1981. Vol. 76. P. 474-482.
64. Freund F. Hydrogen and carbon in solid solution in oxides and silicates // Phys. and Chem. of Miner. 1987. Vol. 15, N 1. P. 1-18.
65. Freund F., Debras G., Demortier G. Carbon content of magnesium oxide single crystals grown by the arc fusion method // J Cryst. Growth. 1977. Vol. 38. P. 277-280.
66. Freund F., Knebel R., Oberheuser G. et al. Atomic carbon in magnesium oxide. 5. Hydrocarbon evolution // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. P. 1385-1391.
67. Friedmann I. Water and deuterium in pumice from the 1959-60 eruption of Kilauea volcano, Hawaii // Geol. Surv. Prof. Pap. 1967. Vol. 575-B. P. 120-127.
68. Garcia M.O., Liu N.W.K., Muenow D.W. Volatiles in submarine volcanic rocks from the Mariana Island arc and trough // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43, N 3. P. 305-312.
69. Gerlach T.M. Investigation of volcanic gas analyses and magma outgassing from Erta'Ale lava lake, Afar, Ethiopia // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 1980. Vol. 7. P. 415-442.
70. Gerlach T.M. Chemical characteristics of the volcanic gases from Nyiragongo lava lake and the generation of CH_4 -rich fluid inclusions in alkaline rocks // Ibid. 1980. Vol. 8, N 2/4. P. 177-189.
71. Goguel R. Die chemische Zusammensetzung in den mineralen einiger Granite und ihrer pegmatite eingeschlossenen Gase und Helligkeiten // Geochim. et cosmochim. acta. 1963. Vol. 27, N 2. P. 155-181.
72. Harris D.M. The concentration of CO_2 in submarine tholeiitic basalts // J. Geol. 1981. Vol. 89, N 6. P. 689-701.
73. Heming R.F., Carmichael I.S.E. High-temperature pumice flows from the Rabaul Caldera, Papua New Guinea // Contrib. Miner. and Petrol. 1973. Vol. 38. P. 1-20.
74. Holloway J.R. Volatile interaction in magmas // Thermodynamics of minerals and melts. N.Y.: Springer, 1981. P. 273-293.
75. Holloway J.R., Jakobsen S. Volatile solubilities in magmas: Transport of volatiles from mantles to planet surfaces // J. Geophys. Res. 1986. Vol. 91, N B4. P. D505-D508.
76. Kerrick D.M., Jacobs G.K. A modified Redlich-Kwong equation for H_2O , CO_2 and H_2O - CO_2 mixtures at elevated pressures and temperatures // Amer. J. Sci. 1981. Vol. 281, N 6. P. 768-787.
77. Kurkijan C.R., Russell L.E. Solubility of water in molten alkali silicates // J. Soc. Glass Technol. 1958. Vol. 42, N 206. P. 130-144T.
78. Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S. Hydrogen isotope composition of deep-seated water // Contrib. Miner. and Petrol. 1977. Vol. 60. P. 311.

79. Langmuir C.H., Bender J.E., Bence A.E. et al. Petrogenesis of basalts from the famous area - Mid-Atlantic Ridge // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. Vol. 36, N 1. P. 133-156.
80. Mathez E.A., Blacic J.D., Berrly J. et al. Carbon abundances in mantle minerals determined by nuclear reaction analysis // Geophys. Res. Lett. 1984. Vol. 11. P. 947-950.
81. Mathez E.A., Delaney J.R. The nature and distribution of carbon in submarine basalts and peridotite nodules // Earth and Planet. Sci. Lett. 1981. Vol. 56. P. 217-232.
82. Mathez E.A., Dietrich V.J., Irving A.J. The geochemistry of carbon in mantle peridotites // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48. P. 1849-1859.
83. Moore J.G. Petrology of deep-sea basalt near Hawaii // Amer. J. Sci. 1965. Vol. 263, N 1. P. 40-52.
84. Moore J.G. Water content of basalt erupted on the ocean floor // Contrib. Miner. and Petrol. 1970. Vol. 28, N 4. P. 272-279.
85. Moore J.G. Vesicularity and CO₂ in mid-ocean ridge basalt // Nature. 1979. Vol. 282, N 5736. P. 250-253.
86. Moore J.G., Batchelder J.N., Cunningham G.G. CO₂-filled vesicles in mid-ocean basalt // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 1977. Vol. 2. P. 309-327.
87. Muenow D.W., Graham D.G., Liu N.W.K. The abundance of volatiles in Hawaiian tholeiitic submarine basalts // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 42, N 1. P. 71-76.
88. Muenow D.W., Liu N.W.K., Garcia M.G. et al. Volatile in submarine volcanic rocks from spreading axis of the east Scotia back-arc basin // Ibid. 1980. Vol. 47, N 2. P. 272-278.
89. Murck B.W., Burruss R.C., Holister L.S. Phase equilibria in fluid inclusions in ultramafic xenoliths // Amer. Miner. 1978. Vol. 63, N 1/2. P. 40-46.
90. Mysen B.O. The role of volatiles in silicate melts: Solubility of carbon dioxide and water in feldspar, pyroxene and feldspathoid melts to 30 kbar and 1625°C // Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276, N 8. P. 969-996.
91. Mysen B.O. The solubility of H₂O and CO₂ under predicted magma genesis conditions and some petrological and geophysical implications // Rev. Geophys. and Space Phys. 1977. Vol. 15. P. 351-361.
92. Mysen B.O., Arculus R.J., Egglér D.H. Solubility of carbon dioxide in melts of andesite, tholeiite, olivine nephelinite composition to 30 kbar pressure // Contrib. Miner. and Petrol. 1975. Vol. 53, N 4. P. 226-239.
93. Mysen B.O., Boettcher A.L. Melting in a hydrous mantle. 2. Geochemistry of crystals and liquid formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures as a function of controlled activities of water, hydrogen and carbon dioxide // J. Petrol. 1975. Vol. 16. P. 549-593.
94. Mysen B.O., Egglér D.H., Seitz M.G. et al. Carbon dioxide in silicate melts and crystals. 1. Solubility measurements // Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276, N 4. P. 455-479.
95. Mysen B.O., Seitz M.G. Trace element partitioning determined by beta track mapping: An experimental study using carbon and samarium as examples // J. Geophys. Res. 1974. Vol. 80, N 17. P. 2627-2635.
96. Mysen B.O., Virgo D. Solubility mechanisms of carbon dioxide in silicate melts: A Raman spectroscopic study // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 885-899.

97. M y s e n B.O., V i r g o D. The solubility behaviour of CO₂ in melts on the join NaAlSi₃O₈-CaAlSi₂O₈-CO₂ at high pressures and temperatures: A Raman spectroscopic study // *Ibid.* 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 1166-1175.
98. N i c h o l l s J. A simple thermodynamic model for estimating the solubility of H₂O in magmas // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. Vol. 74, N 2. P. 211-220.
99. O b e r h e u s e r G., K a t h r e i n H., D e m o r t i e r G. et al. Carbon in olivine single crystals analysed by the ¹²C(d,p)¹³C method and by photoelectron spectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. Vol. 47. P. 1117-1129.
100. P e a r c e M.L. Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47. P. 342-347.
101. R a i C.S., S h a r m a S.K., M u e n o w D.W. et al. Temperature dependence of CO₂ solubility in high pressure quenched glasses of diopside composition // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. Vol. 47. P. 953-958.
102. R o e d e r E. Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts // *Amer. Miner.* 1965. Vol. 50, N 10. P. 1746-1782.
103. R o s e n h a u e r M., W o e r m a n n E. Der Einfluss der Sauerstoff-Fugazität auf Phasengleichgewichte im System CaO-MgO-SiO₂-C-O₂ unter Temperatur und Drucken des oberen Erdmantels // *Fortschritte der Mineralogie.* Bd. 58 (Beih. 1). S. 111-113.
104. S a t o M. Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas forming elements // *Geophys. Res. Lett.* 1978. Vol. 5, N 6. P. 447-449.
105. S a t o M. A possible role of carbon in characterizing the oxidation state of planetary interior and originating a metallic core // *Proc. IX Lunar and Planet. sci. conf.: Abstracts.* Houston, 1978. P. 990-992.
106. S o m m e r M.A. Volatiles H₂O, CO₂ and CO in silicate-melt inclusions in quartz phenocrysts from the rhyolitic Bandelier air fall and ash flow tuff in New Mexico // *J. Geol.* 1977. Vol. 85, N 4. P. 423.
107. S p e r a F.J. Carbon dioxide in petrogenesis. 3. Role of volatiles in the ascent of alkaline magma with special reference to xenolith-bearing mafic lavas // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1984. Vol. 88, N 3. P. 217-232.
108. S p e r a F.J., B e r g m a n S.C. Carbon dioxide in igneous petrogenesis. 1. Aspects of the dissolution of CO₂ in silicate liquids // *Ibid.* 1980. Vol. 74, N 1. P. 55-66.
109. S t o l p e r E. The speciation of water in silicate melts // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46, N 12. P. 2609-2620.
110. S t o l p e r E. Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982. Vol. 81, N 1. P. 1-29.
111. S t o l p e r E., F i n e G., J o n h n s o n T. et al. The solubility of carbon dioxide in albitic melt // *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72, N 11/12. P. 1071-1085.
112. S t o l p e r E., H o l l o w a y R. Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1988. Vol. 87, N 4. P. 397-408.
113. S w a n s o n D.A., F a b b i B.P. Loss of volatiles during fountain and flowage of basaltic lava at Kilauea volcano, Hawaii // *J. Res. US Geol. Surv.* 1973. Vol. 1, N 6. P. 649-658.

114. T s o n g I.S.T., K n i p p i n g T., L o x t o n C.M. et al. Carbon on surfaces of magnesium oxide and olivine single crystals: Diffusion from the bulk at surface contamination // Phys. and Chem. Miner. 1985. Vol. 12, N 5. P. 261-270.
115. W a t s o n E.B. Immobility of reduced carbon along grain boundaries in dunite // Geophys. Res. Lett. 1986. Vol. 13, N 6. P.529-532.
116. W o l e r y T.J., S l e e p N.H. Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges // J. Roy. Astron. Soc. Geophys. Geol. 1976. Vol. 84. P. 249-275.
117. Y o d e r H.S. (Jr.), S t e w a r t D.B., S m i t h J.R. Tertiary feldspars // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1957. Vol. 56. P. 206-214.

Г л а в а 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В РАВНОВЕСИЯХ С УЧАСТИЕМ ФЛЮИДОВ

Проблема поведения рудного и петрогенного вещества в равновесиях водных флюидов с магматическими расплавами занимает видное место в общей проблематике флюидно-расплавных взаимодействий.

Эта проблема имеет непосредственное отношение к таким ключевым вопросам геохимии, как рудо- и петрогенеза.

Увлечение рудных элементов летучими при "отщеплении" их от магматического очага и выделении в собственную фазу может рассматриваться в качестве одного из механизмов мобилизации рудоносных флюидов и впоследствии - растворов. Вынос петрогенных элементов из расплава флюидной фазой должен играть важную роль в изменении ее состава и вызывать существенные следствия петрологического характера.

Причины, вызывающие отделение летучих, могут быть разными: декомпрессия, имеющая тектоническую природу, подпитка магматического очага летучими из глубинных источников, постепенная кристаллизация магматической интрузии и отгеснение летучих в остаточную часть расплава с насыщением последнего. С другой стороны, внедряющаяся горячая интрузия может "усваивать" летучие (в первую очередь воду) из богатых или вмещающих пород в один период своего развития и затем отдавать в другой период - при кристаллизации.

Явная связь интрузий с рудными месторождениями с одной стороны и признаки водообильности с другой - устанавливаются если не всегда, то достаточно часто, хотя выделить этап первичного акта переноса рудного и петрогенного вещества флюидом из расплава в "чистом" виде, по-видимому, не представляется возможным, поскольку более поздние и многоэтапные процессы взаимодействия летучих с раскристаллизованной интрузией должны достаточно сильно исказить первоначальную картину.

Экспериментальное изучение распределения вещества между фазами в равновесиях флюида с магматическими расплавами - относительно новое направление исследований. Оно стало возможным только благодаря достижению определенного уровня развития аппаратно-методической базы: конструкций аппаратов, позволяющих сочетать высокие параметры, достижений инструментальных методов анализа малых количеств вещества, развития методов радиоактивных индикаторов, окислительно-восстановительных буферов и т.д. Тем не менее объем исследований на сегодня достаточно велик.

Настоящая глава не является полным обзором по всей проблеме. Обзор и критический анализ публикаций до 1983 г. приводится в [17], значительный обзорный материал, касающийся правда в основном рудных элементов, содержится также в [29].

В настоящей главе подводится итог исследований, проведенных за последние 5 лет, с особым вниманием к общим закономерностям в поведении вещества в расплавно-флюидных равновесиях, которые (удается установить как на результатах исследований авторов, так и путем анализа доступного литературного материала. В главе преследуется цель отразить современное состояние изученности проблемы, а также оценить перспективы и задачи дальнейших исследований.

Аппаратура и методика

Аппаратурные и методические особенности исследований равновесий флюид-расплав

В основе методики исследования систем с участием расплавов лежит принцип фиксированного ("замороженного") равновесия, поэтому при их исследовании возникает задача возможно более быстрого охлаждения образцов.

Для исследования флюидно-расплавных равновесий используется два типа аппаратов: с внутренним и внешним нагревом.

Аппараты первого типа представляют собой толстостенные газовые бомбы, содержащие внутренний электронагреватель, питаемый через уплотненные электровводы, и внутреннюю реакционную камеру, сообщаемую с газонаполненной полостью бомбы через уравниватель или сильфон. Таким образом, внутренняя реакционная камера оказывается разгруженной от давления, что позволяет использовать такие камеры при сочетании высоких температур и давлений. Этот тип аппаратов высокого давления описан подробно в монографии [12]. Недостатком их является сложность конструкции и вытекающая отсюда трудность эксплуатации.

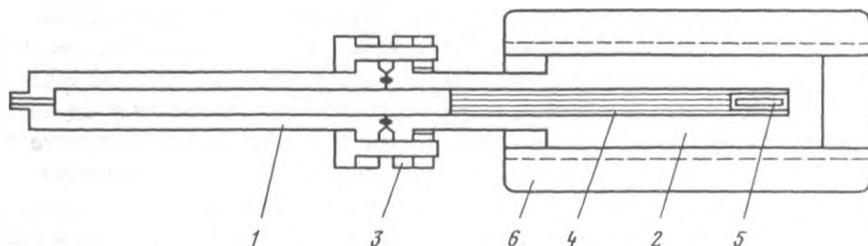
Аппараты с внешним нагревом обычно имеют охлаждаемый затвор и описаны в литературе впервые О.Ф.Таттлом под названием *test tube*. Параметры применения таких аппаратов лимитированы прочностными свойствами материалов в нагретом состоянии. Современные доступные отечественные сплавы позволяют сочетать температуры и давления соответственно 900° и 2-3 кбар.

Если быстрое охлаждение образцов с целью закалки в бомбах с внутренним нагревом достигается эффективно путем простого отключения электропитания нагревателя, поскольку в таких бомбах высоки тепловые потери в связи с особенностями их конструкции, то быстрое охлаждение камер высокого давления с внешним нагревом представляет сложную задачу. При всех способах форсированного охлаждения камер: обдувание воздухом, погружение в воду, скорость охлаждения лимитирована большой теплоемкостью толстостенных сосудов и ограниченной теплопроводностью их материалов. В

то же время повторяющиеся разкие "температурные удары" ослабляют механическую прочность материала камер, сокращают срок их службы и создают взрывоопасную ситуацию.

От указанных недостатков в значительной мере свободна конструкция бомбы с так называемой внутренней системой закалки. Один из вариантов такой конструкции разработан в лаборатории Мантии Земли ГЕОХИ АН СССР и использован авторами в их исследованиях (рис. 2.1).

Бомба состоит из двух камер, одна из которых, рабочая, помещается в печь, другая, расположенная вне печи, охлаждается водой. Ампулы с образцами закрепляются в выемке-держателе на конце специального стержня, который служит для перемещения образцов из одной камеры в другую и одновременно является элементом конструкции, препятствующим конвекции среды, в данном случае воды. Поэтому диаметр стержня подобран так, что он перемещается в горячей камере свободно, но с минимальным зазором.



Р и с. 2.1. Принципиальная схема двухкамерной бомбы высокого давления с быстрой закалкой

1 - "холодная" камера, 2 - "горячая" (рабочая) камера, 3 - соединительный фланец, 4 - подвижный стержень, 5 - ампулы (образцы), 6 - электropечь сопротивления

Опыты проводятся при горизонтальном положении бомбы. По окончании опыта система переводится в вертикальное положение, холодной камерой вниз, в результате чего стержень вместе с образцами быстро перемещается (соскальзывает) из горячей камеры в холодную, чем достигается быстрое, практически мгновенное охлаждение (закалка).

Горизонтальное положение бомбы при опытах более целесообразно, чем вертикальное, поскольку при горизонтальном положении обеспечивается лучший тепловой режим (равномерность теплового поля) рабочей камеры и достигается наибольшая поверхность контакта фаз, расплава и флюида, в ампулах. Это последнее обстоятельство очень важно, поскольку равновесие в такого рода системах достигается медленно. Поэтому длительность опытов оказывается большой: от десятков часов до 3 недель у разных авторов. Нетрудно показать, что при использовании стандартных ампул площадь контакта фаз при горизонтальном положении почти на

порядок больше, чем при вертикальном. Приблизительно в таком же соотношении должна находиться и длительность опытов при равных условиях.

Описанная система закалки оказывается достаточно эффективной, как показали специальные опыты по получению стекол в труднозакаливаемых карбонатных высококальциевых системах.

Установка позволяет проводить закалку практически мгновенно и в изобарическом режиме.

Систематические исследования скоростей достижения равновесия в системах расплав-флюид в зависимости от влияния различных факторов, как нам известно, специально не принимались. Между тем, насколько можно судить на основании опыта собственных исследований и из обзора соответствующей литературы, скорость достижения равновесий в таких системах зависит от многих обстоятельств и кинетика процессов достаточно сложна.

Не будет преувеличением сказать, что достижение равновесия в экспериментах с системами расплав-флюид является одной из центральных проблем. Неопределенность в значениях коэффициентов распределения элементов за счет неравновесности систем может быть настолько велика, что из-за этого нередко приходится ставить под сомнение результаты трудоемких исследований. Главная причина трудности достижения равновесия в таких системах заключается в диффузионном (по преимуществу) характере движения вещества в расплаве. А при высокой, как правило, вязкости расплавов, скорость диффузионных процессов оказывается очень низкой. Автор [31], ссылаясь на значения коэффициентов диффузии окислов в расплавах, по данным [27], для воды и окислов $R_2O + n \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, для $RO - n \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $RO - n \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, оценивают время достижения равновесия в системах расплав-флюид в месяцы и даже годы, тем самым фактически отрицая достижимость равновесий в рядовом эксперименте. Интегральному равновесию авторы работы противопоставляют принцип локального равновесия, под которым подразумевают равновесие между флюидом и ограниченным по глубине слоем расплава, прилегающим к границе раздела фаз. Значения данных локального равновесия принимаются при этом за истинно равновесные.

По нашим наблюдениям, а также по литературным данным можно сделать следующие заключения.

Для скорости обмена элементов имеет значение их природа. Так, петрогенные элементы: Na, K, Ca, Mg, а также, вероятно, редкие и рассеянные обмениваются гораздо быстрее, чем рудные: Zn, Pb, Cu и особенно Mo и W. Если в расплавах гранитного и альбитового составов равновесие реакции $K-Na$ обмена при 800°C достигается за часы, то для реакции распределения Mo при тех же условиях требовались десятки и сотни часов. При этом система может вести себя "асимметрично" в отношении скорости достижения равновесия при различных направлениях процесса: переходит ли элемент из расплава во флюид или обратно. Так, скорость перехода

мо из флюида в расплав приблизительно на порядок больше, чем в обратном направлении. Однако в целом процесс обмена не выглядит таким уж медленным, как полагают авторы [31]. По-видимому, оценки скоростей обмена элементов только по скорости диффузии соответствующих окислов не совсем верны. Достаточный вклад в процесс обмена, вероятно, дает конвекция. Кроме того, улучшению условий достижения равновесия способствуют некоторые приемы конструкции аппаратов и методики проведения исследований (горизонтальное положение ампул).

Влияние температуры на скорость установления равновесия специально не изучалось. Можно, однако, предполагать, что повышение температуры должно ускорять процесс обмена не только в силу ускоряющего влияния температуры как таковой на протекание реакций, но и вследствие существенного уменьшения вязкости расплава. Отсутствуют данные о влиянии на скорости обмена давления, состава расплава, редокс условий и т.д.

На фоне всех этих неопределенностей единственным и вполне надежным критерием равновесности следует считать согласованность результатов изучения распределения элементов при введении их во флюидную и расплавленную фазы. В пределе такие измерения должны давать полное согласие в пределах погрешности экспериментов. Однако и при отсутствии равновесия при таком подходе результаты образуют "вилку", которая также может оказаться приемлемой в зависимости от того, какие требования предъявляются к точности экспериментальных результатов. Достижение равновесия путем движения к нему с одной стороны за счет наращивания длительности экспериментов - путь крайне нежелательный не только в связи с неоправданным износом аппаратуры и возрастающим риском выхода ее из строя во время опыта, но и вследствие возможного протекания в системе сопряженных процессов: утечки водорода через стенки ампул, взаимодействия компонентов системы с материалом ампулы и другие процессы, протекающие во времени. Они приводят к изменению первоначально заданного состава системы и могут создавать ложную картину бесконечно продолжающегося движения системы к равновесию. В связи со всем сказанным следует стремиться к максимальному сокращению длительности опытов.

Растворение некоторых элементов (Fe, Pb, Zn, Cu, Mo, W, PЗЭ) в материале ампул (платине, золоте) создает дополнительные серьезные методические трудности, которые решаются в каждом отдельном случае по-разному.

При недостаточной однородности температурного поля в пределах ампулы градиент температуры появляется опасность переотложения вещества в объеме свободной флюиднофазной части ампулы, что должно приводить к искажениям картины межфазового распределения вещества. Для контроля за этим процессом предложен так называемый метод ловушек [22, 25], заключающийся в том, что в рабочую ампулу вводятся дополнительно перфорированные трубки малого размера, содержащие кварц в качестве ловителя проб флюидной фазы. Они размещаются в различных

частях полости ампулы и анализ проб захваченного ими флюида должен отражать распределение вещества в полости ампулы.

Подготовка вещества (пробы) для опытов

Альмосиликатные фазы, предназначенные для изучения флюидно-расплавных равновесий, готовятся сплавлением либо образцов природных пород и минералов, либо порообразующих окислов, взятых в стехиометрических отношениях. Серьезной проблемой при этом является достижение высокой гомогенности стекла, в том числе и по вводимому элементу. Для лучшей гомогенности стекло перегривают до состояния пудры и после тщательного перемешивания сплавляют вновь, повторяя эту операцию несколько раз. Несмотря на все меры такого рода, в стекле часто фиксируются микроразнообразия неоднородности.

Лучшая гомогенность силикатного материала достигается приготовлением по тельевому методу, суть которого заключается в одновременном осаждении из растворов гидроокисей металлов и кремневой кислоты.

Исследуемые элементы вводятся в стекло либо в виде окислов, либо в виде солей, а во флюид — в виде растворов солей. В некоторых случаях элемент вводится в систему в виде самостоятельной малорастворимой фазы, отделенной от расплава, которая, присутствуя в избытке, обеспечивает постоянную концентрацию элемента при параметрах опыта: Ca° , Ag° [23]. Достоинство этого приема в том, что он позволяет автоматически поддерживать ("буферировать") концентрацию исследуемого элемента в системе; это особенно важно при потерях элемента в процессе эксперимента (например, вследствие растворения элемента в материале ампулы). Однако его возможности ограничиваются только такими твердыми фазами, растворимость которых во флюиде не слишком велика.

При работе с радиоактивными индикаторами последние обычно вводят в систему через флюид, но не расплав, чтобы избежать нежелательной процедуры сплавления, при которой неизбежно улетучивание какого-то количества радиоизотопа. В работах авторов экспериментальная процедура проводилась в таком порядке: сначала исследовали входение радиоактивных индикаторов через флюид, а затем в последующих опытах использовали образцы стекла (при одновременном контроле химического состава) уже зараженные исследуемым изотопом, для исследования перехода его из расплава в флюид, приближаясь к равновесному состоянию системы с двух сторон.

Методы анализа

Выбор аналитического метода при изучении равновесий в системах магматический расплав-флюид определяется некоторыми особенностями этой области исследований.

Ввиду необходимости сочетания высоких параметров, которые отвечали бы условиям сосуществования магматических расплавов и флюидов в при-

роде: $\geq 700^{\circ}\text{C}$ и ≥ 1 кбар, и сред высокой химической активности, каковыми являются вода и водные растворы газов и электролитов при высоких параметрах состояния, для исследований пригоден практически лишь метод герметизированных ампул из благородных металлов, достаточно тонкостенных, чтобы за счет подвижности стенок давление передавалось бы на их содержимое практически без потерь - в режиме сиффона.

Малый объем используемых ампул с содержанием сотен, чаще десятков миллиграммов вещества диктуется не только ограниченностью объемов реакционных сосудов, но и задачей быстрого достижения равновесия ввиду диффузионного по существу характера протекающих процессов. Поэтому при анализе приходится иметь дело с малыми количествами вещества самой навески, в котором исследуемый компонент находится к тому же в сильно разбавленном состоянии. Так, по ряду соображений его содержание в расплаве обычно не превышает десятых долей весовых процентов.

Это относится в первую очередь к "непетрогенным" элементам: их содержание в расплаве не должно сильно превышать их кларки.

При известных составах исходных фаз, используемых в опыте, вообще говоря достаточно было бы проведения после опыта анализа только одной из них, с тем, чтобы по балансу масс рассчитать содержание в другой. Однако практически такой прием может быть использован только для систем, в которых коэффициенты распределения вещества по порядку величин близки к единице. В противном случае, погрешность по закону ошибок становится недопустимо большой. Кроме того, всегда возможны потери исследуемого вещества в процессе опытов, в том числе растворение элемента в материале ампул. В этом случае оценка содержания вещества по балансу масс дает ошибочные результаты. Поэтому во всех случаях желателен параллельный анализ обеих сосуществующих фаз. Такие данные в сочетании с данными анализа исходной фазы позволяют контролировать по балансу масс возможные потери исследуемого вещества и исключать их при расчетах коэффициентов распределения.

Среди методов, наиболее используемых при анализе фаз в равновесиях магматический расплав-флюид, в литературе упоминаются следующие: абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия, колориметрия, нейтронная активация, микрозондирование. Последний метод используется особенно широко, однако почти исключительно для анализа расплава стекла. Правда, описан его вариант, приспособленный для анализа флюидной фазы путем предварительного сплавления сухого остатка раствора с металлом лития, однако он трудоемок и недостаточно точен [32].

Кроме указанных методов следует особо отметить метод радиоактивных изотопов, более подробно описанный ниже на примере определения европия (раздел "Распределение редкоземельных элементов") как наиболее перспективный ввиду его экспрессности и возможности в ряде случаев одновременного определения сразу нескольких элементов. Кроме того, это практически единственный метод, позволяющий количественно оп-

разделять растворенный в материале ампулы компонент. Тем самым метод позволяет сводить полный баланс вещества.

Наконец, этот метод дает дополнительные возможности для контроля за кинетикой распределения вещества.

Физическая химия флюидного состояния

Обсуждение проблемы флюидно-расплавных равновесий требует согласования некоторых понятий. Под флюидами мы в дальнейшем будем понимать водносолевые и водногазосолевые растворы, находящиеся при надкритических по отношению к воде параметрах. При таком определении нередко приходится иметь дело с двухфазовым гетерогенным флюидом, поскольку критические параметры солевых растворов всегда выше, чем у чистой воды ($t_{кр. H_2O} = 374^{\circ}C$, $P_{кр.} = 225$ бар.).

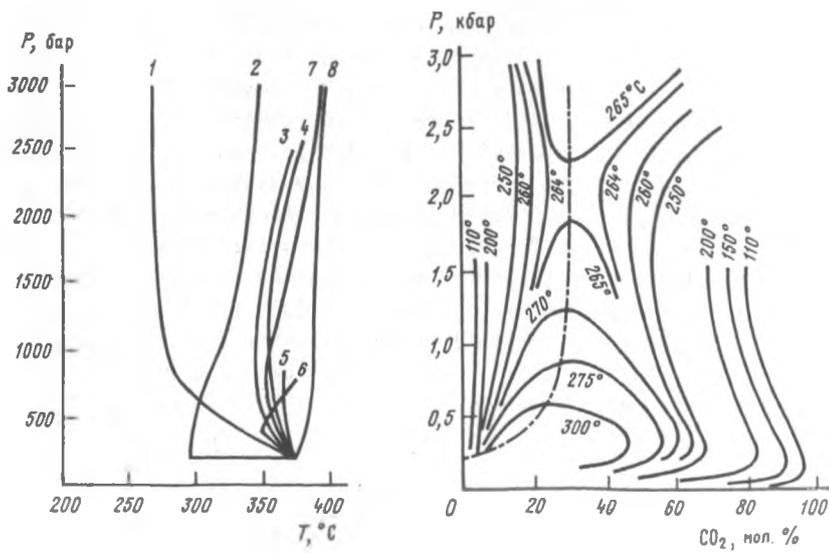
Согласно многочисленным данным изучения состава газовой-жидких включений в составе последних содержится вода, соль и газ.

Среди солей (хлоридов) наиболее распространенным считается NaCl, среди газовых компонент — CO₂. Поэтому моделью природного высокотемпературного флюида принято считать систему H₂O-CO₂-NaCl. Чтобы понять основные закономерности в свойствах этой тройной системы, целесообразно кратко остановиться на рассмотрении свойств бинарных, составляющих ее систем: газ-вода и соль-вода в отдельности.

Система газ-вода

Фазовое состояние этого типа систем изучалось во многих работах и для различных газов. Самой обобщенной характеристикой таких систем является критическая кривая, обозначающая максимальные значения температур гетерогенного двухфазового состояния системы. Критические кривые для ряда систем представлены в координатах P-T на рис.2.2 [45]. По признаку формы критических кривых бинарные системы типа вода-газ подразделяются на два типа: тип первый — с монотонно возрастающей по температуре кривой по мере возрастания давления: H₂O-Ar, и с кривой, проходящей через минимум: H₂O - CO₂, H₂O - CH₄, H₂O - N₂ и др. Во всех случаях кривые начинаются в критической точке воды.

Система CO₂-H₂O принадлежит ко второму типу. Ее диаграмма представлена на рис.2.3, по данным [13, 46, 65]. В целом двухфазовые области диаграмм газ-вода, как видно на рис.2.3 располагаются при температурах, не намного превышающих критическую температуру чистой воды — ниже 400°C, иными словами заведомо ниже температурных условий флюидно-магматических равновесий.



Р и с. 2.2. Критические кривые бинарных систем вода-газ
 1 - CO₂, 2 - C₆H₆, 3 - Xe, 4 - CH₄, 5 - N₂, 6 - n-C₄H₁₀, 7 - C₂H₆,
 8 - Ar [45]

Р и с. 2.3. P-T-X диаграмма бинарной системы H₂O-CO₂, по данным [13,46, 65]

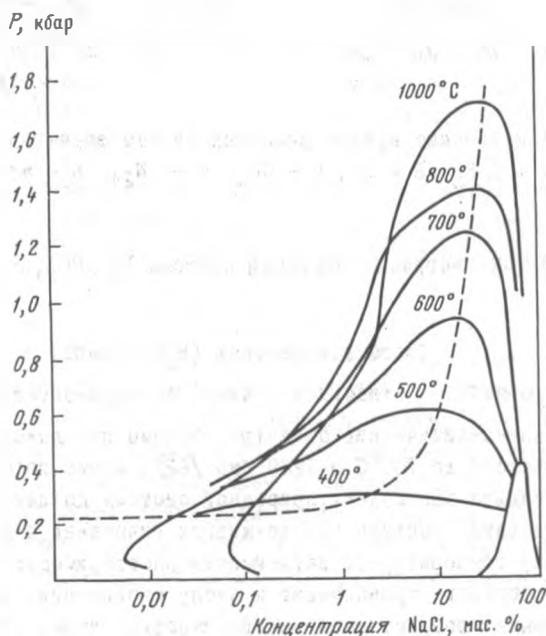
Система вода-соль (H₂O - NaCl)

Система H₂O-NaCl относится к числу экспериментально наиболее изученных. Физико-химические свойства системы прослежены "прямыми" измерениями вплоть до 700°C и 1200 бар [62]. Кроме того, она достаточно представительна как модель природной системы по данным многочисленных исследований состава газовой-жидких включений в минералах.

По признаку температурной зависимости растворимости NaCl, как и большинство хлоридов, принадлежит к числу соединений, характеризующихся непрерывно возрастающей растворимостью, иными словами, положительным температурным коэффициентом растворимости во всем интервале температур: вплоть до температуры плавления индивидуальной соли. Следствием этого является возможность существования при высоких температурах высококонцентрированных растворов NaCl и недостижимость критических переходов в насыщенном флюиде: в присутствии твердой фазы соли может существовать только двухфазовый флюид. По данным [62], с ростом температуры при изобарических условиях наблюдается расширение области двухфазового состояния флюида, давление при изотермических условиях, напротив, оказывает противоположное влияние.

В гетерогенной области системы изменение давления сказывается в первую очередь на плотности паровой фазы, которая составляет величину порядка $0,2 \text{ г/см}^3$ или несколько выше, и в меньшей степени - на плотности жидкой фазы. Если в условиях эксперимента заданная общая концентрация NaCl оказывается под куполом распада, то в системе присутствуют по существу два растворителя с различными плотностями и, следовательно, с различной растворяющей способностью, при этом плотность одной из фаз ("пара") сильно меняется с давлением.

Использование метода искусственных включений позволило расширить область исследования фазовых отношений до 1000° и 1,5 кбар [33], а путем экстраполяции - проследить фазовые отношения до 1,75 кбар [60]. Все упомянутые результаты сведены на диаграмме РТХ (рис.2.4), которая представляет собой проекцию на плоскость "давление-состав".

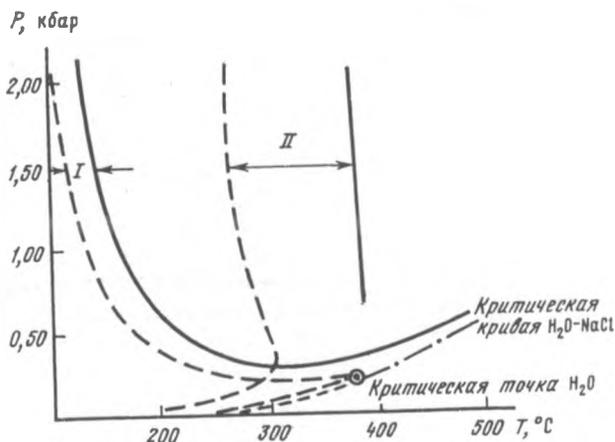


Р и с. 2.4. Р-Т-Х диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, по данным [60]

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 - \text{NaCl}$

Для лучшего понимания свойств этой трехкомпонентной системы целесообразно проследить изменение ее исходной, базовой системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в результате постепенного добавления к ней порций соли (NaCl). При низких температурах добавление в водный раствор газа приводит к уменьшению растворимости последнего. Этот эффект обусловлен электролитическими свойствами солей и давно известен для низких температур как яв-

ление "высаливания", количественно описываемое термодинамическим уравнением (уравнение Сеченова). Позднее исследованиями при повышенных температурах (100° и выше) было показано [13, 15, 16, 42, 66], что эффект высаливания усиливается с температурой, вследствие чего поле гетерогенности расширяется. Прямые экспериментальные исследования фазовых отношений в системе H_2O-CO_2-NaCl до последнего времени были ограничены параметрами 500°С, 3 кбар (рис.2.5) [47].

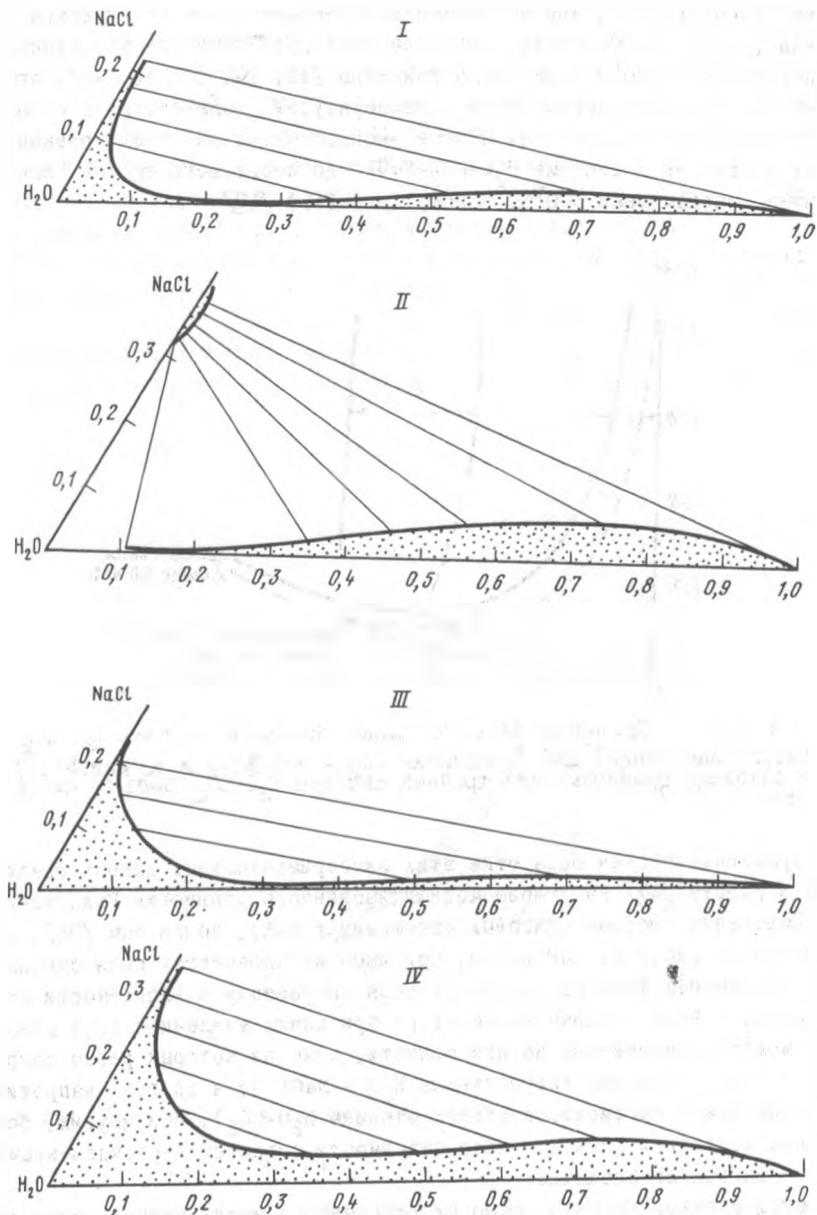


Р и с. 2.5. Сравнение фазовых границ бинарной системы H_2O-CO_2 (штриховые линии) для содержания CO_2 4 мол.%(I) и 48 мол.%(II) с фазовыми границами для тройной системы H_2O-CO_2-NaCl (6 мас. % $NaCl$) [47]

Термодинамическая обработка этих экспериментальных данных предпринята в работе [47] на основе модифицированного уравнения Редлиха-Квонга. Поведение системы (фазовых отношений в ней), по данным [34], представлено на рис.2.6. Как видно, при высоких параметрах поля смесимости с изменением температуры ведут себя по-разному в зависимости от давления. С возрастанием температуры при одних давлениях (0,5 кбар) поле может расчлениваться на две области, одна из которых резко сокращается (вдоль стороны треугольника $H_2O - NaCl$), а другая, напротив, при этом может расширяться (вдоль стороны H_2O-CO_2). При других, более высоких давлениях (2 кбар) поля смесимости остаются нерасчлененными и увеличиваются по площади.

Такой сложный характер фазовых отношений в этой тройной системе определяется тем, что она является как бы результатом суперпозиции двух бинарных систем H_2O-CO_2 и $H_2O - NaCl$, каждая из которых непросто (и в некоторых отношениях противоположным) образом зависит от параметров состояния.

Возрастание температуры, как известно, приводит к возрастанию степени ассоциированности $NaCl$, что в свою очередь должно приводить к

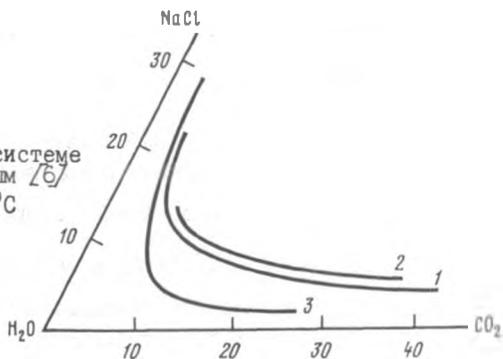


Р и с. 2.6. Фазовые отношения в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 - \text{NaCl}$, по данным [34]

I - 0,5 кбар, 400°C ; II - 0,5 кбар, 550°C , III - 2 кбар, 400°C , IV - 2 кбар, 550°C

уменьшению эффекта высаливания. Поэтому некоторое увеличение полей смешимости при высоких температурах не является неожиданным. Однако, как показано исследованиями фазового состояния системы, при температурах до 700–800°C и давлениях до 2 кбар наблюдается вновь уменьшение поля смешимости [6] (рис.2.7). Правда, сам метод искусственных включений имеет существенный недостаток: при параметрах опытов модельный флюид может растворять в значительных количествах материал кристалла хозяина (кварц), а в результате – изменять свой состав и увеличивать суммарную концентрацию растворенного вещества.

Р и с. 2.7. Фазовые отношения в системе H_2O-CO_2-NaCl при 2 кбар, по данным [6]
1 – 600°C, 2 – 700°C, 3 – 800°C



Однако, как бы то ни было, анализ фазовых отношений в системе H_2O-CO_2-NaCl с полной определенностью показывает, что поле гомогенного состояния тройной системы на диаграмме при высоких температурах в общем достаточно ограничено. При этом несовместимыми являются CO_2 и $NaCl$. "Антагонизм" этих компонентов хорошо прослеживается при анализе природных газаво-жидких включений, а именно, установлено, что концентрированные по солевому компоненту ($NaCl$) растворы содержат мало или практически совсем не содержат CO_2 и, напротив, богатые углекислотой включения (вплоть до образования самостоятельной жидкой фазы) являются бессолевыми.

Анализ фазовых отношений в системе гранит- H_2O-CO_2-NaCl при $P=1$ кбар, проведенный в [27], показывает в соответствии с вышесказанным, что при близких к кларковым соотношениям летучих начало выделения флюидной фазы будет сопровождаться появлением двух несмешивающихся фаз: преимущественно углекислотной и водно-солевой. Гетерогенность флюида служит причиной кислотной дифференциации. В самом деле, даже при низких степенях гидролиза $NaCl$ за счет разницы в летучестях происходит накопление в углекислотной фазе HCl , а в солевой – $NaOH$.

Возможность обогащения жидкости $NaOH$ необходимо учитывать и в системах, свободных от CO_2 , если состав попадает под купол распада.

Особого внимания заслуживает система $NaAlSi_3O_8-Na_2Si_2O_5-H_2O$ [27], где в зависимости от соотношения H_2O и $Na_2Si_2O_5$ наблюдается несколько

ко вариантов кристаллизации альбита. Если количество щелочи в расплаве по сравнению с водой мало, то начинается отделение разбавленного водного раствора (легкой жидкости) по реакции расплав - альбит + легкая жидкость расплав исчерпывается, и в равновесиях с кристаллами альбита остается разбавленный водный флюид (легкая жидкость). По мере увеличения отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, температуры отделения флюида становятся все более низкими, составы расплава и раствора сближаются, появляется возможность постепенного перехода альбитового расплава в разбавленный гидротермальный раствор. Если вода в процессе кристаллизации уходит из системы, то указанный переход возможен и при небольших содержаниях Na_2O в системе. Для начала этого процесса, по-видимому, достаточно, чтобы в системе (скорее в какой-то ее части) концентрация NaOH достигла 0,5-1 мас %.

Таким образом, фазовые равновесия в системе гранит-соль-вода могут быть усложнены по сравнению с модельной системой $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ [2] в результате протекания реакции



Дисиликат натрия, как предполагалось выше, может существенным образом влиять на характер кристаллизации гранита, снижать температуру существования силикатного расплава. В предельном случае появление щелочных силикатов может привести к образованию низкотемпературных расплавов-растворов.

С особенностями фазовых равновесий в системах силикат-вода-соль может быть связано распределение летучих, редких и рудных элементов.

Таким образом, только детальные экспериментальные исследования как в области гомогенного, так и гетерогенного флюида позволят количественно оценить составы сосуществующих фаз и коэффициенты разделения рудных и петрогенных компонентов. Знание фазовых равновесий в силикатных системах с летучими компонентами необходимо и для приложения констант распределения элементов к конкретным магматическим процессам при моделировании последних.

Распределение иона хлора

Хлориды относятся к числу преобладающих и наиболее распространенных компонентов солевого состава минералообразующих растворов. В то же самое время, как показывают сегодня многочисленные экспериментальные исследования, иону хлора принадлежит особая роль в процессах мобилизации элементов из расплава ввиду способности большинства из них к комплексообразованию с Cl^- при высоких параметрах состояния (см. следующие разделы). Поскольку режим Cl^- во флюидно-расплавных равновесиях определяет поведение многих элементов, установление закономерностей распределения Cl^- во флюидно-расплавных системах представляет важнейшую задачу исследований.

Межфазовое распределение Cl^- в системе гранит (Gr)- $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ изучалось в ряде работ [1, 9, 21, 18, 49, 51]. Распределение Cl^- исследовано также в системах альбит (Ab)- $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и альбит (Ab)- $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ [1], альбит (Ab) - нефелин (Ne)- $\text{SiO}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ [14, 40].

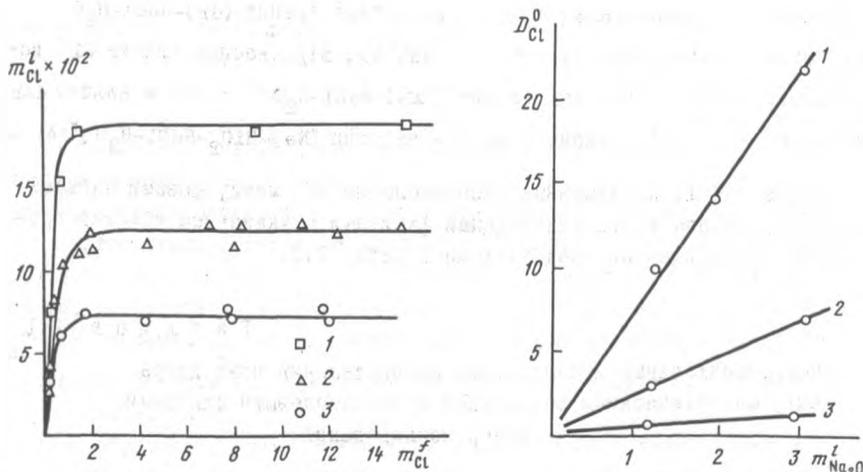
Сводка работ, посвященных распределению Cl^- между фазами магматического расплава и воднохлоридными флюидами с указанием условий проведения экспериментов, представлена в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Экспериментальные исследования распределения иона хлора между магматическими расплавами и водносолевыми флюидами.
Обзор исследований

Состав флюида	Состав расплава	Параметры эксперимента	Литературный источник
0, I-13 m NaCl	Природный гранит	700-900 ⁰ , 2 кбар	[28]
I m NaCl	То же	700 ⁰ , 2-8 кбар	[51]
3-15m NaCl	"	800 ⁰ , 2 кбар	[21]
I-4 m NaCl 1-2 m KCl	Природный гранит, альбит	900 ⁰ , 2 кбар	[9]
0, I -4 m NaCl, KCl	Природный гранит, альбит	900 ⁰ , 3 кбар	[1]
I m NaCl, KCl, HCl	Искусственные стекла состава Gr ₁₆ Ab ₃₄ ⁰ 50, Gr ₂₃ Ab ₅₀ ⁰ 27	800 ⁰ , 0,6-6,8 кбар	[49]
0, I-15 m NaCl	Альбит-нефелин, альбит, альбит- кварц	900 ⁰ (800 ⁰), 0,75-7 кбар	[14, 40]

В общем случае взаимодействие хлоридсодержащих флюидов с алюмосиликатными расплавами сопровождается обменом катионов, что приводит к изменению составов обеих взаимодействующих фаз. Это затрудняет анализ результатов исследования поведения Cl^- в равновесиях. Поэтому целесообразно начать рассмотрение с систем $\text{Ab}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ab}-\text{Ne}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, которые представляют собой простейшие случаи участия одноименного катиона во взаимодействующих фазах (рис. 2.8).



Р и с. 2.8. Распределение Cl^- между флюидом ($\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$) и расплавами различного алюмосиликатного состава

1 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,6\text{SiO}_2$; 2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; 3 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2$, 900°C , 1,5 кбар [14,40]

Р и с. 2.9. Зависимость коэффициента $D_{\text{Cl}}^0 = I/K_{\text{Cl}}^0$ от состава расплава при 900° и различных значениях давления

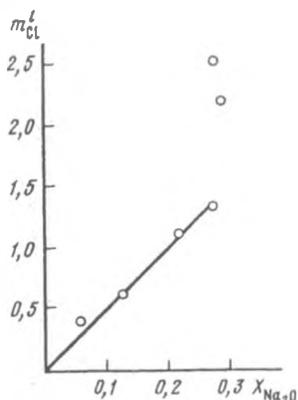
1 - 1,5 кбар, 2-3 кбар, 3 - 7 кбар [14]

Как видно, зависимость межфазового распределения в целом имеет характер кривых насыщения, которые содержат прямолинейные участки вблизи начала координат - в интервале концентраций от нуля до 1-2 моль/кг H_2O во флюидной фазе. Это означает, что коэффициент распределения Cl^- , который определяется как отношение содержаний Cl^- во флюиде и расплаве, или $K_{\text{Cl}} = m_{\text{Cl}}^f / m_{\text{Cl}}^l$ остается постоянным в указанном интервале концентрации. При этом $K_{\text{Cl}} = K_{\text{Cl}}^0 = \text{const}$.

Далее, на рис. 2.8 видно, что наклоны прямолинейных участков кривых распределения, "лучей", меняются в зависимости от состава расплава. Эта зависимость прослежена на рис.2.9, на котором значения $D_{\text{Cl}}^0 = 1/K_{\text{Cl}}^0$, являющиеся величинами, пропорциональными m_{Cl}^1 , отложены против содержания в расплаве Na_2O . Между этими двумя величинами существует линейная зависимость, причем лучи направлены в начало координат, т.е. в точку $m_{\text{Na}_2\text{O}}^1 = 0$.

Сходная закономерность наблюдается также и в аналогичной "сухой" системе. На рис.2.10, по данным [20], представлена растворимость расплавленного NaCl в алюмосиликатных расплавах различного состава: вид-

Р и с. 2.10. Растворимость $\text{Cl}^- (\text{NaCl})$ в расплавах алюмосиликатного состава в зависимости от содержания Na_2O в "сухих" условиях



но, что между растворимостью в расплаве и мольной долей Na_2O имеет место линейная зависимость, при этом луч также направлен в точку начала координат. Такой характер зависимости находится в соответствии с тем, что известно о фазовых отношениях в краевой системе $\text{SiO}_2\text{-NaCl}$, а именно, практически нулевая взаимная растворимость этих компонентов друг в друге в состоянии расплава [7]. При $X_{\text{Na}_2\text{O}} > 0,3$ наступает резкий рост растворимости NaCl . Это также находится в соответствии со свойствами другой краевой системы $\text{Na}_2\text{O-NaCl}$: существование в этой системе неограниченной смесимости.

На рис.2.11 представлено распределение Cl^- между флюидом переменного состава $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ и алюмосиликатным расплавом постоянного состава (Ab-Q) при разных значениях давления.

Обращаясь к области нелинейного характера распределения Cl^- между фазами, отметим, что коэффициент распределения $K_{\text{Cl}}^0 = a_{\text{Cl}}^f / a_{\text{Cl}}^l$ является величиной существенно постоянной. И если принять, что $\gamma_{\text{Cl}}^l \approx 1$, т.е.

$a_{\text{Cl}}^l \approx m_{\text{Cl}}^l$ на том основании, что значения m_{Cl}^l относительно малы:

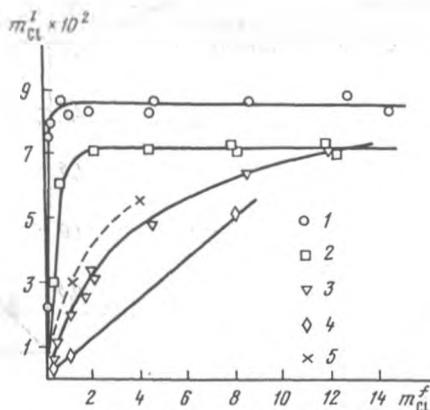
$n \cdot 10^{-2}$ моль/кг расплава, тогда $a_{\text{Cl}}^f = K_{\text{Cl}}^0 m_{\text{Cl}}^l$. При этом

$$K_{\text{Cl}}^0 = \lim(m_{\text{Cl}}^f / m_{\text{Cl}}^l),$$

когда $m_{\text{Cl}}^f \rightarrow 0$.

Таким образом, оказывается возможным из экспериментальных данных распределения Cl^- между фазами в расплавно-флюидных системах количественно оценивать значения активности хлорида или смесей хлоридов в растворах с точностью до погрешности, вытекающей из допущения $\gamma_{\text{Cl}}^l = 1$.

В то время как отклонение кривой распределения Cl^- от линейности является мерой неидеальности водного раствора хлорида, горизон-



Р и с. 2.11. Распределение Cl^- ($NaCl$) между флюидами и расплавами состава $Ab \cdot 4(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2)$ при $900^\circ C$ в зависимости от давления

I - 0,75 кбар, 2 - 1,5, 3 - 3, 4 - 7, 5 - 10 кбар; HCl , $850^\circ C$

[14]

гательные участки отвечают областям распада флюида, причем точки излома на кривых - началу перехода флюида в гетерогенное состояние.

Отклонение раствора $NaCl$ от идеального состояния вплоть до распада по мере снижения давления от 7 до 0,75 кбар прослеживается на рис. 2.11. Видно, как из прямолинейного характера распределения Cl^- между фазами при 7 кбар зависимость постепенно преобразуется в "выпуклую" кривую при 0,75 кбар начиная с концентраций $NaCl$ 0,5-1 моль/кг H_2O . Показательно сопоставление с данными для HCl . При близких значениях параметров P, T и концентраций для растворов HCl кривая распределения хотя и не прямолинейна, но еще достаточно далека от выполаживания, тогда как для раствора $NaCl$ при тех же условиях уже наступает распад. Таким образом, водные растворы HCl ведут себя как более "идеальные", чем растворы $NaCl$ при равных условиях.

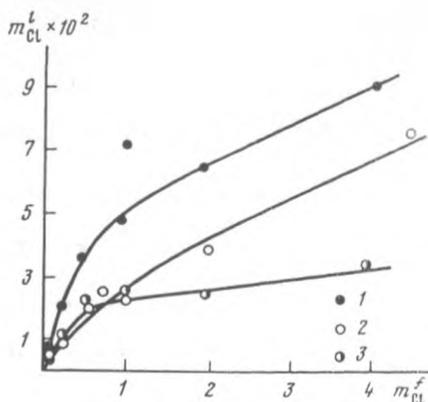
х х х

Поведение Cl^- в системах расплав-флюид подпадает под рассматриваемый в химической термодинамике случай равновесного распределения некоего вещества между двумя несмешивающимися растворами (фазами), с которыми это вещество образует реальные растворы. Если известна зависимость активности от концентрации для одного из растворов, то можно найти соответствующую зависимость для сопряженного раствора. На этом основано определение активности методом расчета по закону распределения [4].

Результаты исследования распределения Cl^- между флюидом и расплавом для систем, содержащих несколько катионов: $Gr - NaCl - H_2O$, $Ab - NaCl - H_2O$, $Ab - KCl - H_2O$ представлена на рис. 2.12.

Р и с. 2. I2. Распределение Cl^- между воднохлоридными флюидами и алюмосиликатными расплавами

1 - гранит - $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, 2 - альбит - $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, 3 - альбит - $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$, 900° , 3 кбар [1]



Предварительный анализ поведения Cl^- во флюидно-расплавных системах с одним катионом позволяет подойти к качественному объяснению его поведения в сложных системах.

Поскольку в системе $\text{Ab} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ происходит катионный обмен: Na^+ на K^+ (подробно вопрос об обмене катионов в системах алюмосиликатный расплав-флюид рассматривается в разделе "Распределение петрогенных элементов"), указанная система приближается по составу к системе ортоклаз (Or)- $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

В самом деле, можно показать, по данным работы [1], что при исходном составе системы: расплав (состава альбита)- флюид (состава 4м KCl) при условиях опытов равновесная система должна иметь следующий состав равновесных фаз: расплава - $\text{Ab} \sim 70\%$, $\text{Or} \sim 30\%$, флюида $\text{KCl} \sim 82\%$, $\text{NaCl} \sim 18\%$. Меньшая крутизна кривой распределения для системы $\text{Ab} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{Ab} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ означает, что раствор $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ближе к распаду, соответственно дальше от идеальности, чем система $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при тех же концентрациях и параметрах состояния. Симбатный характер кривых растворимости для систем $\text{Ab} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gr} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ есть следствие того, что в обеих системах участвует (или преобладает) один и тот же хлорид - NaCl .

Важную дополнительную информацию по вопросу о катионном обмене и растворимости Cl^- в алюмосиликатных расплавах дают исследования "сухих" систем [53], хотя эти исследования относятся к несколько другим условиям: они проводились с расплавами основного состава (толеитовыми базальтами) и расплавами хлоридов: NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 , AlCl_3 в отсутствие воды при 1200°C и 20 кбар (табл. 2.2). Из этих данных следует, что в системе протекают процессы как катионного обмена, так и растворения иона хлора (хлорида). Этот вывод основан на следующих соображениях.

Можно сформулировать на основе баланса масс некоторое обобщающее правило растворения и катионного обмена в системе расплав хлорида-расплав алкмосиликата, а именно, для хлорида с формулой M_eCl_n должно существовать соотношение, $m_{Cl}^1 \leq n \cdot m_{Э^{n+}}^1$, где $\Delta m_{Э^{n+}}^1$ - наблюдаемое в опыте приращение концентрации $Э^{n+}$ в расплаве. В качестве предельного случая: при $m_{Cl}^1 = n \cdot \Delta m_{Э^{n+}}^1$, иными словами при равенстве эквивалентов $Э^{n+}$ и Cl^- , имеет место только растворение $ЭCl_n$ без катионного обмена, при $m_{Cl}^1 < n \cdot m_{Э^{n+}}^1$ катионное замещение без растворения Cl^- . В действительности чаще всего совмещаются оба процесса. В наглядной форме это представлено в табл. 2.3. Нетрудно видеть, что по смыслу в ней m_{Cl}^1 характеризует растворение Cl^- в расплаве, $\alpha \delta = \Delta m_{Э^{n+}}^1 - m_{Cl}^1$ - степень катионного обмена.

Следует особо отметить поведение Mg : с одной стороны, он почти полностью замещает другие катионы, с другой - такой обогащенный магнием расплав почти не растворяет Cl^- .

По данным [3], для "сухих" систем окислы в расплаве можно подразделить по признаку их влияния на растворимость на две группы: положительный вклад в растворимость - Na_2O , K_2O , CaO ; отрицательный вклад: MgO , SiO_2 , Al_2O_3 .

Т а б л и ц а 2.2

Растворимость Cl^- в расплаве толеитового базальта и катионный обмен при взаимодействии расплава базальта с расплавами хлоридов в "сухих" условиях при 1200^0 и 20 кбар, по данным [3]

Хлориды	Состав базальта, мас. %		Концентрация Cl^-
	Исходный	Равновесный	
$NaCl$	Na_2O 2,39	6	3-4
KCl	K_2O 0,86	7	3-4
$CaCl_2$	CaO 11,54	18,8	9
$MgCl_2$	MgO 9,53	17,68	0,5
$FeCl_2$	FeO 9,7	19,5	9
$AlCl_3$	Al_2O_3 13,83	18,48	7,68
	SiO_2 50,97	-	-
	TiO_2 1,01	-	-
	MnO 0,16	-	-

Т а б л и ц а 2.3

Катионный обмен и растворимость Cl^- в расплаве
толеитового базальта при 1200°C и 20 кбар, по данным [3]

Хлориды	Содержание элемента (ме- талла) в ис- ходном рас- плаве: $m_{\text{Э}}$	Изменение содержания элемента (ме- талла) в рас- плаве: $\Delta m_{\text{Э}}$	Содержа- ние Cl^- в расплаве: m_{Cl^-}	$n \cdot \Delta m_{\text{Э}}$	$\delta =$ $n \cdot \Delta m_{\text{Э}} \cdot m_{\text{Cl}}$
NaCl	0,77 Na	1,22	$1,0 \pm 0,1$	1,22	$0,2 \pm 0,1$
KCl	0,13 K	1,3	$1,0 \pm 0,1$	1,3	$0,3 \pm 0,1$
CaCl ₂	2,1 Ca	1,31	2,54	2,61	0,07
MgCl ₂	2,3 Mg	2,0	0,14	4,0	3,86
FeCl ₂	1,2(1,30) Fe	1,36	2,54	2,72	0,18
AlCl ₃	2,71	1,37	2,16	4,71	1,95

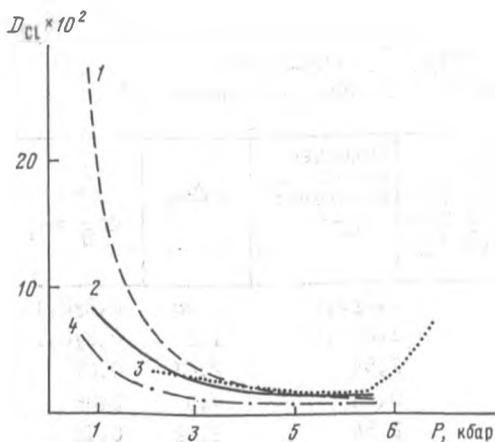
Если эта закономерность сохраняется и для водных систем, то при таком подходе отменяемую на рис. 2.12 более высокую растворимость хлоридов (NaCl) в расплаве гранитного состава по сравнению с альбитовым при тех же параметрах можно попытаться объяснить следующим образом. На том основании, что гранит (эльджуртинский) отличается существенным образом от альбита присутствием окислов K_2O , CaO , MgO , из которых два первые дают положительный вклад в растворимость Cl^- , а третий - отрицательный, следует заключить, что совместный вклад K_2O и CaO должен превосходить вклад MgO в рассматриваемой системе.

Подводя итог анализу поведения Cl^- в системах расплав-флюид в самой общей форме можно сказать, что его поведение определяется рядом факторов: составом магматического расплава, природой флюида и его параметрами состояния (в первую очередь давлением) и обменными катионными реакциями между расплавом и флюидом в тех случаях, когда система имеет сложный состав. Специфическое влияние давления обусловлено высокой сжимаемостью системы за счет ее флюидной фазы.

На рис. 2.13 представлены экспериментальные данные, показывающие влияние давления на распределение NaCl между флюидом и расплавом гранитного состава для 700°C [51] и 800°C [49] и для состава альбит-кварц (Ab-Q) при 900°C [40]. Общие соображения о влиянии давления могут быть высказаны на основании анализа термодинамического уравнения барической зависимости константы реакции.

Для реакции распределения NaCl между NaCl -содержащим флюидом и расплавом $\text{NaCl}^f \rightleftharpoons \text{NaCl}^l$ для случая бесконечно разбавленного флюида имеем

$$\Delta v_{\text{NaCl}}^{l \rightarrow f \infty} = - \frac{\partial RT \ln D^0}{\partial P},$$



Р и с. 2.13. Зависимость коэффициента D_{Cl} (для NaCl) от давления для различных концентраций Cl (NaCl) в флюиде
 1 - 800°C, Im NaCl [49],
 2 - 700°C, Im NaCl [51],
 3 - 900°C, Im NaCl [40],
 4 - 900°C, Em NaCl [40]

где $\Delta v^{l \rightarrow f \infty}$ - объемный эффект процесса при бесконечном разведении.

С другой стороны,

$$\Delta v_{NaCl}^{l \rightarrow f \infty} = \bar{v}_{NaCl}^{l \infty} - \bar{v}_{NaCl}^{f \infty}$$

Поскольку величина $\bar{v}^{l \infty}$ скорее всего невелика и мало зависит от давления (конденсированная фаза), а величина $\bar{v}^{f \infty}$ при умеренных давлениях, напротив, велика по абсолютному значению и отрицательна по знаку, действие давления на систему должно определяться в основном поведением $\bar{v}^{f \infty}$: первоначально высокие значения этого параметра должны уменьшаться с давлением и становиться соизмеримыми со значениями $\bar{v}^{l \infty}$. В соответствии с этим следует ожидать больших положительных значений D^0 при низких давлениях, их сначала резкое а затем постепенное уменьшение с давлением вплоть до некоторого относительно постоянного значения.

В растворах конечных концентраций NaCl величины \bar{v}^f не столь велики по абсолютной величине, как в бесконечно разбавленных, и начальный участок кривой должен лежать гораздо ниже, чем это наблюдается на графике для бесконечно разбавленных растворов.

Как следует из графика рис. 2.13, для концентрации NaCl 3 M 900°C в равновесии с расплавом гранитного состава D меняется от 0,30 до 0,02 в интервале давления от 0,75 до 4,5 кбар.

Возрастание значений D при давлениях выше 7 кбар вызвано повторным возрастанием объемного эффекта. Однако о природе этого явления трудно судить, поскольку система сложна по составу и влияние давления на нее неоднозначно. Например, влияние давления может сказываться на содержании воды в расплаве и т.д.

Распределение петрогенных элементов

Экспериментальное изучение распределения петрогенных элементов при взаимодействии "силикатный расплав-флюид" при параметрах магматических процессов направлено на решение важных геохимических проблем: выяснения роли флюидов в формировании некоторых особенностей химического состава гранитных магм при плавлении коры, вклада флюидов разного состава и происхождения в содержания Na и K гранитных магм, режима привноса-выноса петрогенного вещества в зонах зарождения магм.

Обзор исследований распределения петрогенных элементов между фазами алюмосиликатного расплава и воднохлоридными флюидами представлены в табл.2.4.

Междуфазовое распределение петрогенных элементов (как и катионов вообще) сопровождается реакциями обмена. Для случая K-Na обмена константа реакции выражается следующим образом. Из уравнения реакции катионного обмена



следует уравнение для термодинамической константы

$$K_{K-Na} = \frac{1}{a_K} \frac{a_{KCl}^f}{a_{NaCl}^f} = \frac{\gamma_{KCl}^f \cdot m_{KCl}^f}{\gamma_{NaCl}^f \cdot m_{NaCl}^f} \cdot \frac{\gamma_{Na}^l \cdot m_{Na}^l}{\gamma_K^l \cdot m_K^l}$$

при упрощающих допущениях

$$\frac{\gamma_{KCl}^f}{\gamma_{NaCl}^f} \sim 1 \quad \text{и} \quad \frac{\gamma_{Na}^l}{\gamma_K^l} \sim 1$$

получаем

$$K_{K-Na} = \frac{m_{KCl}^f \cdot m_{Na}^l}{m_{NaCl}^f \cdot m_K^l} \quad (2.1)$$

В "чистом" виде (без участия других петрогенных катионов) K-Na обмен исследован в работах [1,53]. В [53] установлено, что во всем интервал изменения состава алюмосиликатного расплава по K и Na (K/(K+Na)) = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1) в равновесии с 2 М раствором хлоридов натрия и калия переменного соотношения константа реакции обмена выдерживается достаточно устойчиво и составляет $\sim 0,715$.

Изменение содержания кремнезема в расплаве состава $(Ab_{0,7}Or_{0,3})_x SiO_2(1-x)$ в широком интервале x - от 1 до 0,55 - относительно мало влияет на величину константы K-Na обмена: K_{K-Na} меняется, соответственно, от 0,65 до 0,75 (890°D, 2 кбар).

Экспериментальные исследования распределения петрогенных элементов Na, K, Ca, Mg в равновесиях аллюмосиликатный расплав-водносолевой флюид. Обзор исследований

Состав флюида (исходный)	Состав расплава (исходный)	Параметры исследований	Ссылки
2m NaCl, KCl	$Na_X K_{1-X} AlSi_6 O_{14}$ (X меняется от 0 до 1)	800°С, 2 кбар	[37]
1m NaCl, KCl	$(Ab_{70}Or_{30})_X SiO_2 (1-X)$ (меняется от 0 до 0,55)	800°С, 2 кбар	[53]
0,1-4m NaCl, KCl	Природный гранит, альбит	900°С, 3 кбар	[1]
0,5-6m NaCl	Синтетический гранит	770°-880°С 1,4-2,4 кбар	[50]
1-4m NaCl, KCl	Природный гранит примитивный гранит	900°С, 2 кбар	[9]

По данным [1], в равновесии расплава альбита с растворами KCl 2 и 4 M константа близка к $0,80 \pm 0,1$.

Для анализа распределения K и Na в равновесиях с расплавами более сложного катионного состава (граниты) уравнение константы обмена (2.1) удобно представить в виде

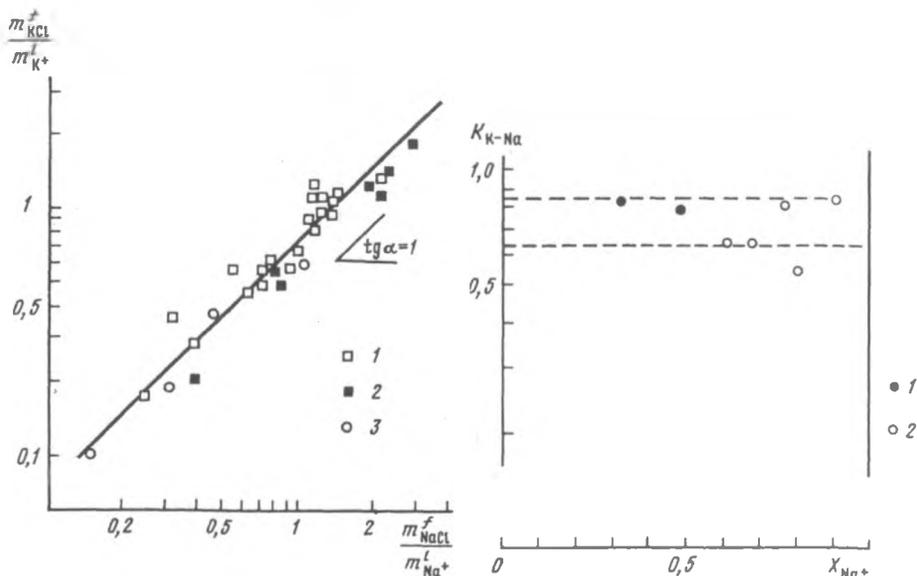
$$\frac{m_{KCl}^f}{m_K} = K_{K-Na} \frac{m_{NaCl}^f}{m_{Na}} \quad (2.2)$$

или $\lg K_K = \lg K_{K-Na} + \lg K_{Na}$;

где K_K и K_{Na} коэффициенты распределения K^+ и Na^+ .

На рис.2.14, на котором сведены экспериментальные данные по K-Na обмену, видно, что для большого массива экспериментальных данных зависимость (2.2) выражена достаточно определенно: она имеет линейный характер и тангенс угла наклона близок к ожидаемому (равному единице), при этом не усматривается значительных различий в пределах ошибок экспериментов для данных различных исследователей, несмотря на различия в параметрах и составе расплавов.

По данным проведенного анализа, усредненная константа реакции K-Na обмена составляет $0,74 \pm 0,10$ для всего интервала магматических пород



Р и с. 2.14. К-На обмен при равновесиях магматических расплавов с флюидами воднохлоридного состава

1 - [50], 2 - [1], 3 - [9]

Р и с. 2.15. Значения константы К -На обмена в зависимости от состава алмосиликатного расплава [1]

1 - альбит-ортоклаз, 2 - гранит

кислой серии и в интервале температур 750-900°C и давлений 1,5-3 кбар.

В качестве иллюстрации на рис. 2.15 представлена зависимость константы К-На обмена от состава алмосиликатной матрицы (Аб, содержащий 0,3 мас. % K_2O и гранит) и суммарной концентрации хлоридов, по данным [1]. (Составы использованных в реальных работах силикатных стекол представлены в табл. 2.5.) Как видно, константы практически совпадают у систем с Аб и Gr и в пределах погрешности измерения не зависят от соотношения К/На в расплаве в интервале от 0,39 до 0,90 атомных долей На и при варьировании концентрации $NaCl + KCl$ от 0,25 до 4 М.

Наконец, по данным [50], для расплавов гранитного состава при 770-880° и 1,4-2,4 кбар $K_{Na} = 0,46 m_{Cl}^f$ и $K_K = 0,336 m_{Cl}^f$, что

дает для константы обмена $K_{K-Na} (= \frac{K_K}{K_{Na}})$ величину - 0,73.

При обмене двухвалентных катионов на одновалентные (Na^+) уравнение реакции обмена имеет вид



и, следуя выводу уравнения (2.2),

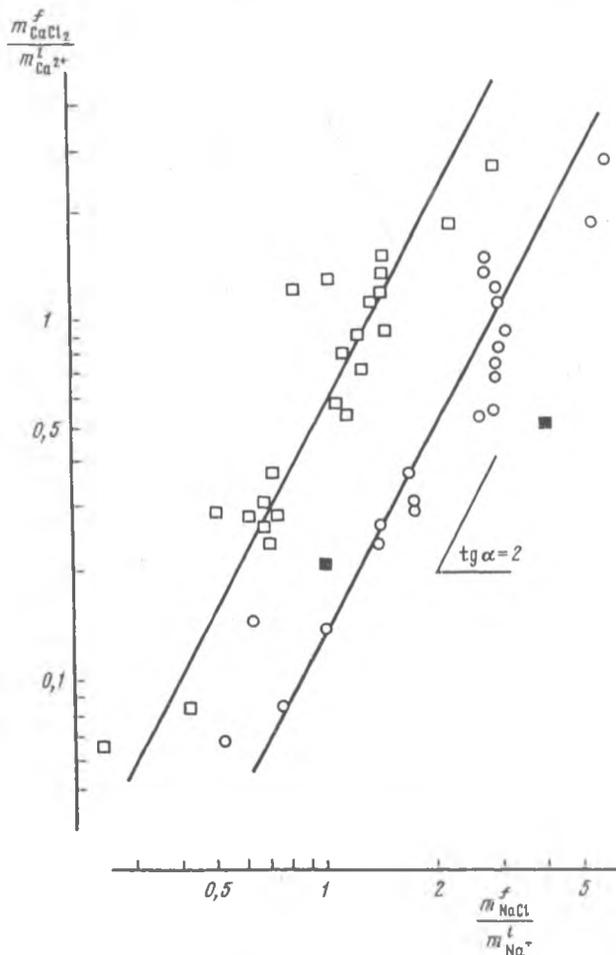
Составе аллюмосиликатных стекол (в мас. %), используемых в экспериментах разных авторов

Оксиды	Природный элажуртин- ский гра- нит /1,2,287	Синтези- ческий гранит /97	Альбит /97	Синтезиче- ский гранит	Обсидиан /267	Природный обвалыг	Синтезиче- ский гра- нит /367	Природные гранит Акчугау /327
SiO ₂	71,40	73,09	69,37	74,89	77,11	52,05	78,29	73,09
Al ₂ O ₃	14,52	15,98	15,66	17,58	12,46	15,16	12,45	13,46
CaO	1,76	1,14	0,50	-	0,37	9,29	0,95	0,98
Na ₂ O	3,97	3,10	10,17	6,19	3,58	2,46	4,45	3,53
K ₂ O	4,49	4,79	0,30	1,84	5,19	0,89	3,08	5,24
FeO+Fe ₂ O ₃	2,52	-	-	-	0,69	5,16+4,48	0,03	3,00
MgO	0,93	0,73	-	-	-	9,49	0,019	0,35
TiO ₂	0,41	-	-	-	-	0,82	-	0,36

$$\frac{\frac{m_{Me}^f}{m_{Me}^l}}{\frac{m_{Me}^f}{m_{Me}^l}} = K_{Me-Na} \left(\frac{m_{Na}^f}{m_{Na}^l} \right)^2. \quad (2.8)$$

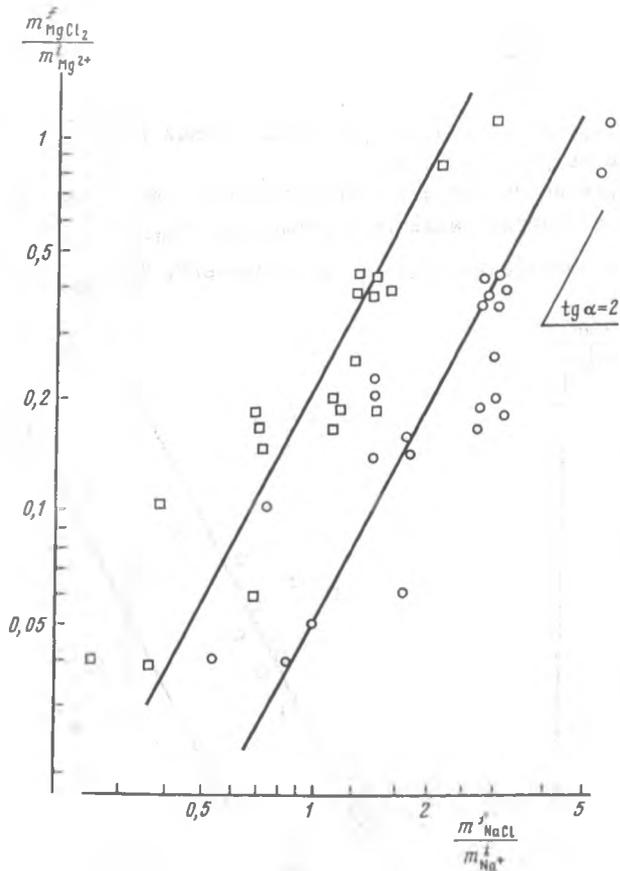
Соответствующие построения по данным разных исследователей [1,9, 50] представлены на рис. 2.16, 2.17.

При выдержанности теоретического наклона прямых ($\text{tg } \alpha = 2$) следует отметить существенные различия в значениях K_{Me-Na} у разных авторов. Обработка экспериментальных данных дает значения $K_{Ca-Na} = 0,57$ [50] и



Р и с.2.16. Ca- Na обмен при равновесиях магматических расплавов с флюидами воднохлоридного состава

Условные обозначения на рис.2.14.



Р и с. 2.17. Mg - Na обмен при равновесиях магматических расплавов с флюидами водно-хлоридного состава

Условные обозначения см. на рис. 2.14

и 0,14 [1,9], $K_{\text{Mg-Na}} = 0,14$ [50] и 0,05 [1]. Т.е. похоже, что константы реакций обмена для Ca^{2+} и Mg^{2+} заметно более "чувствительны" к составу алюмосиликатной матрицы, чем для K^+ .

Возвращаясь к обмену в "сухих" системах в связи с исследованиями растворимости хлоридов в расплавах, отметим, что порядок замещения петрогенных элементов в гранитах для водносолевых систем качественно повторяет порядок для сухих систем, других и по составу и по параметрам (толеитовые базальты, 1200°C, 20 кбар [3]). Таким образом, обменные свойства катионов оказываются достаточно устойчивыми у расплавов различного состава и при существенном разнообразии условий.

Как следствие отмеченного катионного обмена в сложных поликатионных системах, какими являются природные магматические расплавы в рав-

новесии с флюидами воднохлоридного состава, следует ожидать в свою очередь сложных соотношений между концентрациями катионов в равновесных флюидах.

для случая равновесия магматического расплава с раствором в соответствии с уравнением баланса масс имеем вслед за [50]:

$$\sum m_{Cl}^f = m_{Na}^f + \sum_1 m_1^f + 2\sum_j m_j^f, \quad (2.4)$$

где индексы 1 и j относятся соответственно к одно- и двузарядным катионам.

Далее, из уравнений реакции обмена ионов на Na^+ следует

$$m_1^f = K_{1-Na} \frac{m_1^l m_{Na}^f}{m_{Na}^l} \quad (2.5)$$

и

$$m_j^f = K_{j-Na} \frac{m_j^l (m_{Na}^f)^2}{m_{Na}^l}, \quad (2.6)$$

где K_{1-Na} и K_{j-Na} - константы соответствующих реакций обмена.

Комбинируя уравнения (2.4), (2.5) и (2.6) приходим к уравнению

$$m_{Cl}^f = m_{Na}^f \left\{ 1 + \sum_1 K_{1-Na} \frac{m_1^l}{m_{Na}^l} \right\} + 2(m_{Na}^f)^2 \left\{ \sum_j K_{j-Na} \frac{m_j^l}{(m_{Na}^l)^2} \right\}. \quad (2.7)$$

Вводя обозначения

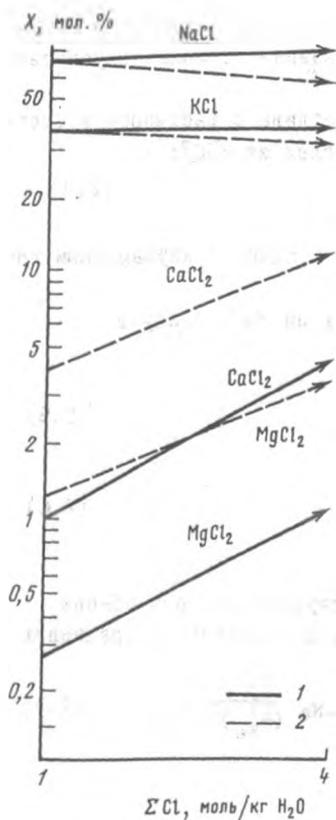
$$1 + \sum_1 K_{1-Na} \frac{m_1^l}{m_{Na}^l} = \beta \quad \text{и} \quad \sum_j K_{j-Na} \frac{m_j^l}{(m_{Na}^l)^2} = \alpha$$

и решая уравнение (2.7) относительно m_{Na}^f , получаем

$$m_{Na}^f = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 4\alpha m_{Cl}^f}}{4\alpha}. \quad (2.8)$$

Комбинированием уравнений (2.5), (2.6) и (2.8) могут быть затем рассчитаны значения m_1 и m_j .

По системе уравнений (2.5), (2.6) и (2.8) был проведен расчет состава флюида, равновесного с расплавом гранита (Эльджургинского, состав - см. табл.2.5). При этом для константы реакции K-Na обмена было принято значение $0,74 \pm 0,05$, для K_{Ca-Na} и K_{Mg-Na} - крайние значения: $0,057 - 0,14$ и $0,14 - 0,5$ соответственно, общая концентрация Cl^- варьировала в интервале от 1 до 4м. Соотношение концентраций катионов во флюиде графически показано на рис.2.18, из которого следует, что Na^+ и K^+ остаются главными компонентами флюида при всех



Р и с. 2.18. Состав гипотетического водно-хлоридного раствора (флюида) в равновесии с гранитным расплавом как функция суммарного Cl^- в системе

1 - $K_{\text{Ca-Na}} = 0,22$; $K_{\text{Mg-Na}} = 0,05$;
 2 - $K_{\text{Ca-Na}} = 0,57$; $K_{\text{Mg-Na}} = 0,14$;
 $K_{\text{K-Na}}$ в обоих случаях принята равной 0,74 [52]

принятых условиях. Кроме того, может быть показано, что устойчивым оказывается значение отношений концентраций во флюиде ионов натрия и калия [52] $m_{\text{Na}^+}/m_{\text{K}^+} = 1,80$.

Таким образом, появляется принципиальная возможность оценки некоего обобщенного состава флюида, равновесного с магматическими расплавами кислой серии пород. В основе такой оценки лежит устойчивость натрий-калиевых отношений, являющихся таким образом индикатором происхождения флюидов для широкого интервала вариации условий.

Состав такого флюида (в мол.%) для общей концентрации Cl^- от 1 до 4 молей/кг H_2O и для температур, близких к кристаллизации расплавов ($700-900^\circ\text{C}$), выражается следующими значениями: $X_{\text{NaCl}} = 55 \div 63\%$, $X_{\text{KCl}} = 31 \div 34\%$, $X_{\text{CaCl}_2} + X_{\text{MgCl}_2} = 1 \div 15\%$, при устойчивом показателе $\text{NaCl}/\text{KCl} = 1,8 \pm 0,1$, несмотря на вариации в составе CaCl_2 и MgCl_2 .

Колебания в натрий-калиевых отношениях определяются неопределенностями в константе обмена $K_{\text{K-Na}} \pm 0,05$.

Указанные признаки могут быть положены в основу критериев минералообразующих флюидов.

Поскольку носителями прямой информации о составе флюидов являются сегодня газо-жидкие включения в минералах, их катионный анализ мог бы дать указание на происхождение флюида. Магматическое происхождение содержимого включений накладывает, как видно, достаточно жесткие ограничения на их состав. К сожалению сегодня мы только в редких случаях располагаем надежными сведениями о катионном составе газо-жидких включений.

Сложный состав флюидов, равновесных с расплавами поликатионного состава, вообще говоря требует отнесения результатов экспериментальных исследований реакций обменных катионных взаимодействий к растворам сложного катионного состава, а не к "чистым" (индивидуальным) растворам (NaCl), как это делается при исследованиях такого рода. Однако, учитывая, что вклад других катионов, кроме K^+ и Na^+ , достаточно мал, имеет смысл считаться только с этими последними катионами, которые находятся в соизмеримых концентрациях во флюидах, равновесных с гранитными расплавами.

Распределение редкоземельных элементов

В связи с широким использованием редкоземельных элементов (РЗЭ) как индикаторов геохимических процессов и развитием математических моделей, оперирующих с коэффициентами распределения редкоземельных элементов между фазами, необходимо знание этих величин в равновесиях: кристалл-флюид, расплав-флюид и кристалл-расплав. В настоящее время изучение поведения РЗЭ в магматических процессах ограничивается почти исключительно равновесием расплав-кристалл [41]. Вместе с тем в условиях плавления коры и мантии флюиды принимают самое активное участие и часто присутствуют в виде самостоятельной фазы. В обзоре [48], где кратко рассматриваются экспериментальные данные для систем с участием флюидов, можно усмотреть целый ряд закономерностей: сильную зависимость $K_{\text{РЗЭ}}$ от давления [56], причем сами величины $K_{\text{РЗЭ}}$ в равновесиях водного пара с различными минералами при возрастании давления от 5 до 20 кбар возрастают на 2-3 порядка, достигая 100-1000 в пользу флюида, а также зависимость от температуры [70], составе флюида [57-70], состава расплава [43].

В табл. 2.6 суммированы условия проведения экспериментов при взаимодействии расплава с флюидами, даны характеристики исходных фаз, а также величины $K_{\text{РЗЭ}}$ по доступным литературным данным. Анализ этих данных, хотя и относящихся к несколько различающимся физико-химическим параметрам и составам равновесных фаз, определенно указывает на важную роль хлора, как комплексообразователя во флюидной фазе, при этом остается неясным вопрос о влиянии двуокси углерода во флюидной фазе на распределение РЗЭ.

Экспериментальные исследования распределения РЗЭ
 между флюидами и силикатными расплавами.
 Обзор исследований

РЗЭ	Состав флюида	Состав расплава	Параметры эксперимента	$K_{РЗЭ}$	Ссылки
Ce Sm Eu	CO ₂	Санидин	1200 ⁰ С, 5 кбар	3,7 0,9 2,8	[70]
Gd*	H ₂ O	Риолитовый обсидиан	900 ⁰ С, 0,5 кбар	0,006	[38]
La, Ce, Nd, Gd, Tb, Yb, Lu Eu	H ₂ O	Обсидиан	850-950 ⁰ С 0,5 кбар	0,009±0,003 0,005±0,003	[39]
Ce Eu Gd Yb	Раствор (Na, K, H)Cl 2:2:1 mCl = 0,9I4	Пегматит	800 ⁰ С, 1,25кбар	0,1687±0,0472 0,1191±0,0298 0,1818±0,0455 0,0835±0,0208	[43]
Ce Eu Gd Yb	mCl = 0,449 -0,9I4	Пегматит	800 ⁰ С, 4кбар	0,03-0,09 0,06-0,28 0,008-0,06 0,17-0,04	
Ce Eu Gd Yb	=0,9I4	75 мас.% жадеит +25 мас.% нефелин	800 ⁰ С +кбар	0,0143±0,0036 0,0172±0,0048 0,0137±0,0034 0,0149±0,0037	

* П р и м е ч а н и е. Значение K_{Gd} оценено из графика.

В табл. 2.7 и на рис. 2.19 представлены экспериментальные значения коэффициентов распределения европия между расплавами гранитного, альбитового и базальтового состава и флюидами, полученные авторами. Выбор европия в качестве объекта экспериментального изучения был обусловлен прежде всего большим объемом информации, чем для других РЗЭ, в частности в отношении вариации состава расплавов, что вместе с новыми данными могло бы дать более полный материал для обобщения. Составы исходных кислых стекол и природного базальта (Киргурич) были приведены ранее в табл. 2.5. Экспериментальная процедура подробно опи-

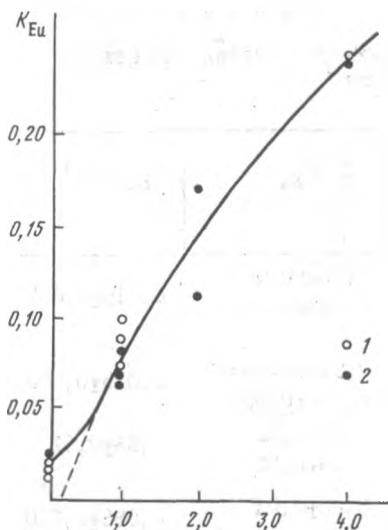
Т а б л и ц а 2.7

Результаты экспериментального изучения разделения Eu между флюидами и расплавами, $f_{O_2} \sim Ni-NiO$ [87]

Состав флюида	Состав расплава	Параметры эксперимента	Способ ввода Eu: f, l число точек	K_{Eu}	K_{Eu} (ср.)
H_2O	Эльд-журтинский гранит	800°C 1,5 кбар	f(3)	0,020±0,005	0,015±0,005
			l(1)	0,010±0,005	
H_2O-CO_2	"	"	f(3)	0,010±0,005	0,015±0,005
			l(2)	0,020±0,005	
			f(3)	0,07±0,02	
			l(1)	0,09±0,02	
1m NaCl-CO ₂	"	"	f(2)	0,08±0,01	0,085±0,010
			l(1)	0,09±0,01	
2m NaCl	"	"	f(2)	0,14±0,03	0,14±0,03
4m NaCl	"	"	f(2)	0,24±0,01	0,24±0,01
1m NaCl	Альбит	800°C, 1 кбар	f(4)	0,022±0,015	0,02±0,01
			l(1)	0,02±0,01	
H_2O	Базальт	1200°C, 2,0 кбар	f(2)	0,015±0,004	0,001-0,015
			l(1)	0,001	
1m NaCl	"	"	f(2)	0,028±0,005	0,004-0,028
			l(1)	0,004	

сана выше в специальном разделе. Углекислоту вводили в систему путем разложения щавелевой кислоты. Мольная доля CO_2 во всех опытах с ее участием составляла $\sim 0,2$. Исследование распределения европия проводилось с помощью радиоактивного изотопа европия ^{152}Eu . Подход к равновесию осуществлялся с двух сторон: путем введения европия во флюидную фазу или соответственно в расплав. Во всех опытах рассчитывали баланс масс Eu введенного и измеренного в двух фазах после опыта, который обычно был не хуже 95%. В среднем аналитические ошибки определения K_{Eu} оцениваются в $\pm 25-30\%$ от указанных в таблице 2.7. Величины K_{Eu} , полученные со стороны обогащенного Eu флюида, не зависят от соотношения фаз и согласуются в пределах ошибки определения с величинами K_{Eu} , полученными со стороны обогащенного элементом расплава, т.е. времени опытов (60-72 час) при 800°C и 1,5 кбар оказывается достаточным для достижения равновесия [87].

Данные табл. 2.7 показывают отсутствие влияния на распределение европия углекислоты как с водой, так и с растворами хлорида натрия.



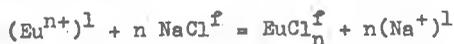
Р и с. 2.19 Зависимость значений коэффициентов распределения Eu (K_{Eu}) между расплавом гранитного состава и растворами NaCl от концентрации хлора во флюиде (m_{Cl}^f)

Условия: 800°C, 1,5 кбар, fO_2

соответствует буферу Ni-NiO [8];

Eu вводился в систему: 1 - через стекло, 2 - через раствор

Далее, результаты свидетельствуют об определяющем влиянии хлора на переход европия во флюидную фазу, что указывает на хлоридные формы Eu во флюиде. Чтобы судить о формах нахождения европия во флюидной фазе необходимо проанализировать зависимость его распределения от концентрации Cl^- в системе. Из уравнения распределения между фазами: водный раствор NaCl - расплав для случая альбитового состава



следует

$$K_{Eu-Na} = \frac{a_{EuCl_n}^f}{a_{Eu^{n+}}^l} \frac{(a_{Na}^l)^n}{(a_{NaCl}^f)^n} = K \frac{(a_{NaCl}^l)^n}{(a_{NaCl}^f)^n}, \quad (2.9)$$

где K_{Eu} - коэффициент распределения европия между фазами. При допущении, что $a_{Cl}^f \approx m_{Cl}^f$ и $a_{Na}^l \approx m_{Na}^l \approx const$ в условиях эксперимента, получаем

$$\lg K_{Eu} = const + n \lg m_{Cl}^f. \quad (2.10)$$

Уравнение (2.10) может служить для установления формы комплекса Eu во флюиде, если располагать набором значений при различных кон-

центрациях NaCl во флюиде. Однако такой набор данных имеется в работе только для систем с расплавами гранитного состава (см. табл. 2.7). Между тем гранитный расплав представляет собой сложную по катионному составу систему, и в равновесиях с его участием происходит обмен катионами между фазами, равновесные флюиды оказываются по составу более сложными, чем исходный раствор NaCl, катионные соотношения в расплаве также смещаются. Правда, обмен имеет существенное значение только для K^+ и Na^+ и в первом приближении можно пренебречь участием в системе других катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...). К тому же константа взаимного обмена K^+ и Na^+ близка к единице (см. раздел "Распределение петрогенных элементов") и поэтому их также можно рассматривать в грубом приближении как катион одного вида. Со всеми указанными оговорками соотношение (2.10) может быть также распространено на расплав гранитного состава.

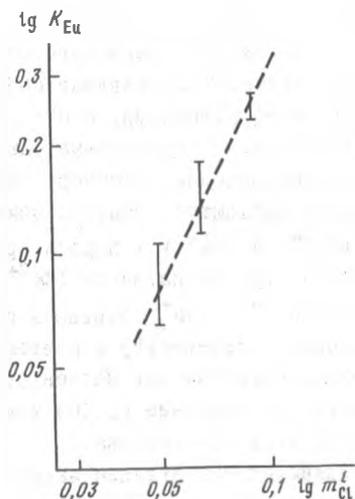
Другая сложность, возникающая при анализе зависимости распределения элемента как функции содержания в системе хлора, заключается в том, что при концентрациях во флюиде NaCl (и вообще хлоридов), превышающих 0,5-1 моль, необходимо считаться с отклонением раствора от идеальности (см. раздел "Распределение иона хлора").

Отсутствие данных для активности NaCl во флюидной фазе делает необходимым поиски "обходных путей". Так, подставляя значения a_{Cl}^f из уравнения $K_{Cl}^0 = a_{Cl}^f / m_{Cl}^1$, основанного на приближении $a_{Cl}^1 \approx m_{Cl}^1$, получаем

$$\lg K_{Eu} = const + n \cdot \lg m_{Cl}^1. \quad (2.11)$$

Авторы лишены возможности корректной проверки соотношения (2.11), поскольку не располагают данными распределения Cl^- между фазами, в точности соответствующими условиям опытов: 800°C и 1,5 кбар, поэтому приходится воспользоваться данными распределения хлора для несколько других параметров: 900°C, 3 кбар [1], рис. 2.12.

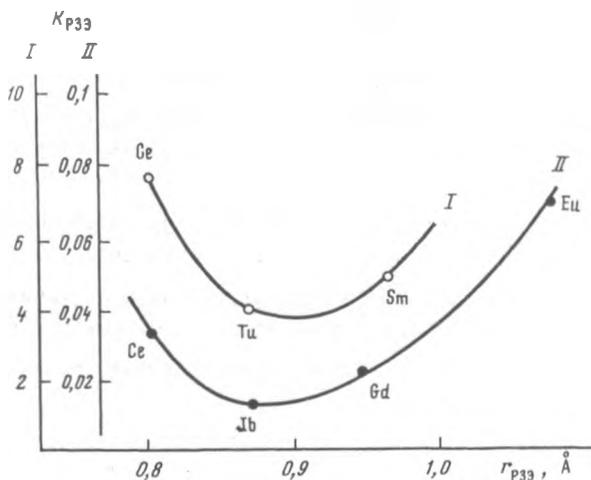
Графически снятые с кривых распределения хлора значения m_{Cl}^1 , отвечающие концентрации NaCl 1,2 и 4м, отложены на оси абсцисс против значений K_{Eu} в логарифмическом масштабе (рис. 2.20). Значение тангенса угла наклона, отвечающее по физическому смыслу n , находится между тремя и двумя, что указывает скорее всего на двух- или трехвалентное состояние Eu в этих условиях. Сделать более определенный вывод о валентном состоянии Eu на основе такой оценки не представляется возможным. В работе [43] указывается, что во флюидной фазе присутствует смесь хлоридов двух- и трехвалентных форм. Попутно отметим, что прямые данные [58] свидетельствуют о преимущественно 3-валентном состоянии Eu в расплавах состава жадеит-анортит-диопсид-



Р и с. 2.20. Распределение Eu в системе расплав гранитного состава-флюид, представленное в виде зависимости коэффициента распределения от концентрации Cl в расплаве

кварц для широкого интервала f_{O_2} : от атмосферного до отвечающего бу-
феру кварц-фаялит.

Сравнивая значения K_{Eu} , полученные в [43], с данными авторов при близких условиях: $800^\circ C$; 1,25 кбар; $m_{Cl} = 0,925$; $K_{Eu} = 0,1191 \pm 0,0298$ и $800^\circ C$; 1,5 кбар; $m_{Cl} = 1$; $K_{Eu} = 0,08 \pm 0,02$ отметим их хорошее согласие. Увеличение давления от 1,25 до 4 кбар приводит согласно [43] к уменьшению коэффициентов распределения РЗЭ и, следовательно, к увеличению растворимости РЗЭ в расплаве. Одно из возможных объяснений влияния давления - изменение структуры расплава, его деполимеризация вследствие увеличения содержания воды с ростом давления. Согласно существующим представлениям при этом увеличивается количество благоприятных позиций для вхождения РЗЭ в расплав за счет увеличения числа октаэдрически координированных катионов. Такой механизм замещения аналогичен вхождению изоморфных примесей РЗЭ в кристаллическую решетку, при этом размер позиции, которую может занять РЗЭ, является определяющим фактором. Зависимость $K_{РЗЭ}$ от размера ионного радиуса для октаэдрической позиции можно проследить на рис.2.21, построенном по данным [43] ($m_{Cl} = 0,86$; 4,0 кбар, $800^\circ C$). Рисунок напоминает известную (перевернутую) диаграмму Онума, причем минимум ее отвечает размеру позиции, наиболее благоприятной для вхождения РЗЭ. Кривая одинаково удовлетворяет как Eu^{3+} так и смеси Eu^{3+} и Eu^{2+} . Размер наиболее благоприятной позиции оказывается близкой к ионным радиусам кальция и натрия - несколько меньше 1,0 Å [61].



Р и с. 2.21. Зависимость K_{P33} от величины ионного радиуса P33 для U1 координации [61]

I - 20 кбар, 1075°C, II - 4 кбар, 800°C

Имеющиеся литературные данные для коэффициентов распределения P33 при 20 кбар и 1075°C в равновесии силикатный расплав-вода: $K_{Ce} = 7,8$; $K_{Sm} = 4,8$; $K_{Tu} = 4,0$ [39], также нанесены на график зависимости K_{P33} от ионных радиусов (см. рис.2.21). Видно, что минимум K_{P33} совпадает с полученным ранее для других условий (кривая I).

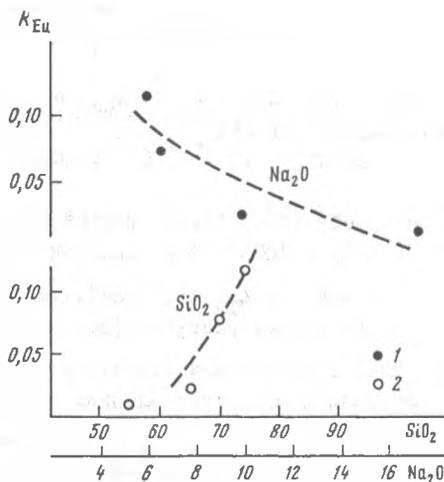
Переходя к вопросу о влиянии состава расплава на величину K_{P33} , и прежде всего европия, и сравнивая значения K_{Eu} (см. табл.2.7) для гранитного и альбитового расплава отметим, что при переходе от первого ко второму K_{Eu} уменьшается более, чем в 2 раза. Сходный эффект наблюдается при сравнении данных, представленных в табл.2.6[43] для пегматитового и жадеит-нефелинового составов расплава: $K_{Eu} = 0,28$ и $0,017$ соответственно (800°C, 4 кбар, $m_{Cl} = 0,914$). Авторы [43] связывают эти различия, прежде всего, с разным содержанием H_2O в расплавах, что должно в свою очередь, по их мнению, приводить к различиям в степенях полимеризации и, соответственно, к отличиям в структуре расплавов. Менее полимеризованный жадеит-нефелиновый расплав содержит меньше тетраэдрических координированных катионов и больше октаэдрических позиций, которые обычно занимают P33, поэтому растворимость P33 в таких расплавах сравнительно выше, а значения K_{P33} соответственно меньше. В этой же работе предложен ряд уравнений, устанавливающих связь между содержанием H_2O (молярностью OH) и величиной K_{P33} . Для системы пегматитовый расплав-флюид экспериментальные данные

хорошо описываются с помощью такого подхода, однако для системы жадеит-нефелин такого соответствия не наблюдается. По-видимому, вхождение РЗЭ в расплав контролируется не только водой.

На рис.2.22 сделана попытка связать величины K_{Eu} , полученные авторами и известные в литературе, с составом расплава. Такая корреляция устанавливается с содержанием в расплаве Na_2O и SiO_2 . Видно, что величина K_{Eu} закономерно увеличивается с уменьшением содержания Na_2O и увеличением SiO_2 . Соответственно растворимость Eu в расплаве увеличивается с возрастанием содержания Na_2O и уменьшением SiO_2 . Такая закономерность была отмечена авторами ранее в отношении $NaCl$, причем не только для водных, но и для "сухих" систем (см. раздел "Распределение иона хлора").

Р и с. 2.22. Корреляция между величиной K_{Eu} и составом расплава (концентрацией Na_2O и SiO_2)

1 - Na_2O , 2 - SiO_2 [8]



Экспериментальные данные, полученные авторами (табл.2.7) для распределения европия между флюидом (1м $NaCl$) и расплавом базальтового состава, несмотря на большой разброс значений K_{Eu} , отвечают закономерностям, установленным для гранитной системы: K_{Eu} оказывается примерно в 2 раза выше в системе с хлоридом натрия. Сама величина K_{Eu} между флюидом и базальтовым расплавом существенно меньше, чем для Eu в гранитной системе. Такое уменьшение коэффициента распределения европия может быть связано как с влиянием температуры ($1200^{\circ}C$ в опытах с базальтом), так и с влиянием состава расплава. Согласно модели Бэрнема [35], базальтовые расплавы должны иметь больше октаэдрических позиций, чем гранитные и андезитовые, поэтому РЗЭ, занимающие преимущественно октаэдрические позиции, должны иметь большую растворимость в базальтовых расплавах (и меньше значения K_{Eu}), что и соответствует

Косвенное подтверждение этому вытекает из сопоставления данных о распределении РЗЭ в равновесиях: минерал-базальтовый расплав (стекло); тот же минерал - андезитовый расплав-стекло [59]. В первом случае $K_{PZЭ}$ оказываются ниже, чем во втором, и различия в величинах $K_{PZЭ}$ связаны с составом расплава.

Экспериментальные исследования распределения редких земель при ликвидации высокофтористого базитового расплава на фазу, обогащенную Mg, Ca, Ti, P, и фазу, в которой концентрируется Si, Al, K, показывают накопление РЗЭ в более основном расплаве [10]. Об этом же говорят экспериментальные данные о распределении Sm, La, Lu между несмесимыми базальтовым и кислым расплавами в системе $K_2O-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ [69]. $K_{PZЭ}$ во всех случаях больше единицы в пользу базальтового расплава и увеличиваются с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

Сейчас не представляется возможным однозначно определить влияние температуры на разделение РЗЭ при взаимодействии расплав-флюид, однако есть основания считать, что это влияние невелико.

Суммируя вышесказанное, можно выделить ряд основных параметров, определяющих распределение РЗЭ между водно-солевым флюидом и силикатным расплавом. Присутствие хлора во флюиде и увеличение его концентрации приводит к возрастанию $K_{PZЭ}$. РЗЭ существуют во флюиде в форме хлоридных комплексов. Состав расплава во многом определяет величину $K_{PZЭ}$. Увеличение концентрации SiO_2 и уменьшение Na_2O приводит к уменьшению растворимости РЗЭ в расплаве и увеличению $K_{PZЭ}$. Увеличение давления приводит к уменьшению $K_{PZЭ}$, также как и K_{Cl} (до 7 кбар). Фракционирование РЗЭ между собой связано в первую очередь с размерным параметром - соответствием ионного радиуса РЗЭ размеру октаэдрических позиций в расплаве. Двуокись углерода в условиях наших экспериментов не оказывает заметного влияния на величину $K_{PZЭ}$. Однако это заключение требует дополнительной проверки, так как значения $K_{Cl, Sm, Lu}$, полученные по распределению их между CO_2 и расплавом (сухая система) при $1200^\circ C$, 5 кбар, оказываются больше единицы [70].

Распределение рудных элементов Mo, W, Zn, Pb, Cu

Исследование процессов формирования рудных месторождений во многом связано с получением надежной термодинамической информации по распределению рудных компонентов между фазами в магматических и постмагматических системах. Для Mo, W, Zn, Pb и Cu установлена генетическая связь между рудными месторождениями и кислыми интрузиями, поэтому очевидна необходимость экспериментального исследования распределения этих элементов при равновесии расплав-флюид, контролирующего отделение от магматического субстрата рудного вещества.

В табл. 2.8-2.10, составленных по данным различных авторов, показаны условия и результаты экспериментального исследования распределения

Т а б л и ц а 2.8

Экспериментальные исследования разделения молибдена
между магматическими расплавами и водносолевыми флюидами
Обзор исследований

Состав флюида	Состав расплава	Параметры эксперимента	Способ ввода Mo	K _{Mo}	Литература
H ₂ O	Упрощенный гранит	750°; 1,5 кбар	f	3-5	[25]
1m NaCl	То же	То же	f	12	
1m NaCl	Природный эльджуртинский гранит	700-900°; 2 кбар	f	0,09-0,12	[28]
1m NaHCO ₃	То же	То же	f	0,20-0,57	
Смешанные растворы	Синтетический гранит	750°; 1,4 кбар	f	2,5±1,6	[36]
0,5m NaCl	Природный гранит	750°, 1,5 кбар	l	0,022	[32]
H ₂ O	Акчагау	—	l	0,0002	"
0,5m NaOH	То же	То же	l	0,16	"
1m NaCl	Обсидиан	800°, 1,5 кбар	l f	0,01-0,85 1,20-8,00	[26]
1m NaCl	Альбит	800°С, 1,5 кбар	l	7,20	Данные
H ₂ O	Природный эльджуртинский гранит	800°С, 1,5 кбар	l	7,83	авторов
		"	l	0,22	То же
1m NaCl		"	f	0,68	
	То же	"	l	0,09-0,17	
		"	f	0,85	
1m NaCl	Упрощенный гранит	800°, 1,5 кбар	l	0,56	
			f	13,40	

молибдена и вольфрама между алмосиликатными расплавами кислого состава и водно-солевыми флюидами. Из таблиц видно, что хотя P-T условия экспериментальных исследований относительно близки, а составы расплавов ограничены кислой серией, интервал вариации коэффициентов распределения достаточно велик - достигает двух порядков.

В методическом отношении все работы относительно единообразны. Элементы вводятся в систему либо в составе расплава (стекла, предварительно обогащенные MoO₃ и WO₃), либо в составе флюида. Одна из при-

Т а б л и ц а 2.9

Результаты экспериментального изучения разделения Mo металлами
и расплавами разного состава при 800°C; 1,5 кбар, $r_{O_2} \sim Ni-NiO [52]$

Состав флюида	Состав силиката	Способ ввода Mo: f, l	Концентрация Mo после опытов, мас. %		K _{Mo}	Диапазон значений
			l	l		
1m NaCl	Обсидиан	f	1,55	0,33	4,21	4,21-0,01
	"	l	0,003-0,02	0,28-0,33	0,01-0,06	
1m NaCl	Альбит	f	0,13	0,019	7,15	7,15-7,30
	"	l	0,22	0,03	7,30	
H ₂ O	Природный эльджуртин-ский гранит	f	0,07	0,11	0,68	0,68-0,22
		l	0,08	0,35	0,22	
1m NaCl	"	f	0,06	0,08	0,75	0,75-0,09
	"	l	0,06	0,36	0,17	
	"	l	0,03	0,31	0,09	
1m NaCl	Синтетический гранит	f	0,22	0,007	31,40	31,40-0,17
	с избытком	l	0,06	0,36	0,17	
	"	l	0,20	0,36	0,56	

Экспериментальные исследования разделения вольфрама между магматическими расплавами и флюидами.

Обзор работ

Состав флюида	Состав расплава	Параметры эксперимента	Способ ввода W: f, 1	K_W	Литература
H ₂ O	Синтетический состав Ab·Or·Q	800°; 1,0 кбар	-	0,11	[54,55]
1m NaCl	То же	"	-	1,9	-
1m NaF	"	"	-	0,58	-
1m Na ₃ PO ₄	"	"	-	2,7	-
1m Na ₂ CO ₃	"	"	-	0,59	-
1m NaCl или	-	750°, 1,5 кбар	f	0,10	[19]
1m NaCl- 1m KCl	-	800°, 1,5 кбар	f	1,4	-
	-	850°, 1,5 кбар	f	3,1	-
H ₂ O	Природный гранит Акчатау	750°, 1,0 кбар	1	0,0002	[32]
0,5m NaCl	"	"	1	0,046	-
1m NaCl-0,1m HCl	"	"	1	0,04	-

чин большого разброса значений коэффициентов распределения Mo и W может быть связана со способом введения элемента, или, в конечном счете со степенью достижения равновесия, поскольку скорость достижения равновесия зависит от способа введения элемента. В работе [32] было высказано предположение о том, что расхождение в значениях K_{Mo} вызвано неравносностью экспериментальных данных, обусловленных чрезвычайно малыми коэффициентами диффузии Mo в силикатном расплаве.

В работе [26], предпринятой специально для выявления влияния различных факторов на величину K_{Mo} , установлено, что вариации в значениях коэффициентов распределения Mo между силикатным расплавом и флюидом связаны не с различиями в экспериментальных процедурах, или методах отбора и анализа сосуществующих фаз, а прежде всего, с разной степенью приближения к равновесному состоянию. При этом величины K_{Mo} , полученные при экстрагировании элемента флюидом из Mo-содержащего расплава в опытах ограниченной длительности, сильно занижены. В таких опытах лимитирующей стадией является диффузия молибдена к поверхности раздела расплав-флюид. И хотя валентное состояние Mo в расплаве точно не установлено, по-видимому, можно исходить приблизительно из скорости диффузии молибдена с валентностью VI, равной $2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$

[27] при 1000°C и 0,5 кбар. Если длительность опытов невелика, как в [32], то во флюид переходит лишь незначительное количество рудного компонента. Напротив, величины K_{Mo} , полученные путем перехода элемента из флюида в расплав, близки к равновесным, но могут быть несколько завышенными. Как показали опыты [26] при 800°C и 1,5 кбар, рудный компонент относительно быстро переходит из флюида в сосуществующий расплав, причем концентрация в расплаве достигает 0,4-0,5 мас. % MoO_3 , что, по данным [30], близко к концентрации насыщения при данных условиях. Превышение концентрации насыщения должно приводить к обособлению самостоятельных Mo-содержащих фаз. Авторы [26], обсуждая причины, приводящие к большому разбросу величин K_{Mo} (от 1,2 до 8) при вводе молибдена через флюид (с использованием избыточной фазы MoO_3) приходят к выводу, что равновесное значение K_{Mo} между обсидиановым расплавом и 1 М раствором NaCl лежит в интервале 1,2-2,3. Это значение хорошо согласуется со значением $K_{\text{Mo}}=2,5 \pm 1,6$ [36], хотя прямое сравнение затруднительно из-за некоторого различия в составе расплава (см. табл. 2.5) и условиях опытов.

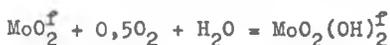
Отмеченные выше особенности кинетики процесса распределения молибдена между фазами подтверждаются и результатами экспериментального исследования, проведенного авторами табл. 2.9. В таблице приведены концентрации молибдена во флюидной и силикатной фазах, определенные методом атомно-абсорбционного и микрозондового анализа, при взаимодействии кислых расплавов различного состава с H_2O или 1 М раствором NaCl при 800°C и 1,5 кбар. Видно, что величина K_{Mo} также оказывается связанной со способом введения Mo в систему. Сопоставляя данные этой таблицы, относящиеся к системе "эльджуртинский гранитный расплав-1 М раствор NaCl " с данными для той же системы, полученными ранее [28], отметим очень хорошее согласие, если подходить к равновесию со стороны расплава: 0,09-0,17 и 0,09-0,12 соответственно. Однако эти величины следует считать заниженными. Равновесная величина K_{Mo} близка к 0,6-0,8, что отвечает значениям, полученным при подходе к равновесию со стороны флюида. Величины коэффициентов распределения Mo и W, приведенные в [32], оказываются сильно заниженными по сравнению с данными всех авторов [26, 36], в том числе и с данными [28] и объясняются явным недостижением равновесия при 750°C , 1 кбар и продолжительности опытов 24 ч.

Исследование распределения Mo между силикатным расплавом и флюидом при переменных концентрациях хлора во флюиде (от $0,05$ до $4,6 \text{ моль } \text{Cl}^{-}$) показывает существенную независимость от содержания хлора [31]. Отсутствие связи K_{Mo} с хлором также установлено авторами на основании изучения систем: "расплав эльджуртинского гранита- H_2O " и тот же расплав в равновесии с 1 М раствором NaCl (см. табл. 2.9).

В [36] для объяснения механизма распределения Mo между силикатным расплавом и водным флюидом предложено уравнение реакции



Выбор шестивалентного состояния Мо в условиях опытов требует обоснования. Оценивая отношение фугитивности $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ к газовой фазе при 1000К 500 бар ($f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{2,6}$ кбар), $f_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ в равновесии



как 10^{12} , авторы [36] тем самым доказывают, что Mo^{6+} более вероятен, чем Mo^{4+} .

Несмотря на то, что в исследовании [25] при 750°C и 1,5 кбар в качестве меры, которая должна была обеспечить нахождение молибдена в состоянии валентности 4+, в систему вводили металлический Мо, можно отметить хорошее согласие величин K_{Mo} для системы "силикатный расплав-вода" с результатами [36], где предполагается шестивалентная форма молибдена. Вариации окислительно-восстановительных условий, по данным [36], не приводят к существенному изменению K_{Mo} . Необходимо заметить, что при летучести кислорода, отвечающей буферу Ni-NiO и 1000К, устойчива кристаллическая форма MoO_2 . С другой стороны, расчеты, проведенные для Mo^{4+} [17], показали, что при кларковых содержаниях Мо расплавы близки к насыщению в отношении Мо. Отсутствие заметного влияния серы на распределение Мо при содержаниях, намного превышающих кларковые, указывает на то, что молибден в условиях экспериментов находился в шестивалентном состоянии.

Эксперименты по плавлению в присутствии воды 4-х синтетических стекол состава: "гранит + 1% MoS_2 ", "гранит + 1% MoS_2 + 0,5% F", "гранит + 1% MoO_3 ", "гранит + 1% MoO_3 + 0,5% F" при 1000°C под давлением H_2O (100 МПа) в течение двух суток показали, что молибден распределяется в пользу паровой фазы, а присутствие фтора и серы не оказывает влияния на перенос молибдена [67].

Таким образом, сделать однозначный вывод о валентном состоянии молибдена в расплаве и растворе пока не представляется возможным.

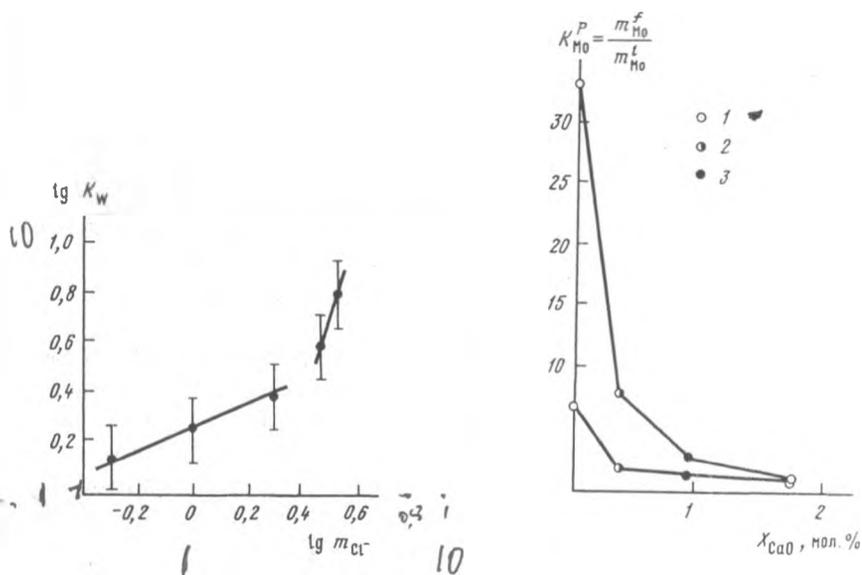
Среди других ожидаемых комплексов молибдена в природных растворах наибольший интерес представляют фториды, учитывая тот факт, что молибденовое оруденение сопровождается, как правило, присутствием флюорита и топаза. Ранее цитированные данные [67] свидетельствуют об отсутствии влияния фтора на K_{Mo} . Аналогичная независимость K_{Mo} от концентрации фтора в расплаве установлена в [36] вплоть до величины 1,7%, однако интерпретация этих данных неоднозначна ввиду больших погрешностей эксперимента.

В отличие от молибдена вольфрам обнаруживает четкую связь коэффициентов распределения с содержанием хлора в системе (см. табл.2.10). Из данных [54, 55] видно, что различия в величинах K_{W} , полученных при

взаимодействии расплава с водой или 1 М раствором NaCl , , составляют почти порядок. На рис. 2.23, построенном на основе экспериментальных результатов [54, 55], показана зависимость концентрации вольфрама во флюиде от концентрации хлора. Выделяются два участка: в области низких концентраций хлора во флюиде вероятны комплексы с высоким отношением W/Cl , при увеличении концентрации хлора более вероятными, по-видимому, становятся формы с низким отношением W/Cl .

Анализируя данные табл. 2.10, можно с определенной уверенностью говорить о предпочтительном распределении вольфрама в пользу хлоридного флюида при параметрах магматического процесса, а из возможных комплексов, кроме хлоридных, в которых может осуществляться перенос вольфрама, можно выделить еще и фосфатные.

Данные по высокотемпературной растворимости минералов вольфрама (ше-



Р и с. 2.23. Изменения коэффициентов распределения вольфрама с концентрацией хлора в растворе [54]

Р и с. 2.24. Зависимость K_{Mg} от содержания CaO в расплаве, по данным 1 - [26], 2 - [32], 3 - [36].

елита) [11,44] оказываются существенно ниже, чем содержания вольфрама во флюиде, установленные в [19], где при 850°C и 1,5 кбар они достигают 15 г/кг. Близкие по порядку величины содержания вольфрама установлены во включениях на стадии рудоотложения (22-53 г/л) и в магматическом дистилляте, законсервированном в виде сопутствующих флюидных включений в магматогенном кварце для рудоносных интрузий (21-45 г/л) [247].

Следующий вопрос, на котором следует остановиться - влияние состава расплава на распределение молибдена и вольфрама. Из табл. 2.9 видно, что максимальные значения $K_{Mo} = 31,4$ и $7,3$ наблюдаются в системах, включающих силикатные расплавы с большим содержанием Al_2O_3 . Аналогичная картина влияния Al_2O_3 на распределение Zn и Pb установлена в работе [68] (см. далее в этом же разделе): коэффициенты распределения Zn и Pb возрастают более чем на порядок в экспериментах по взаимодействию хлоридных флюидов с кислым расплавом, обогащенным Al_2O_3 .

Это явление, по-видимому, можно связать с различием структур силикатных расплавов с разным содержанием Al_2O_3 .

Выявление количественной связи величин коэффициентов распределения Mo с составом алмосиликатной матрицы затрудняется ограниченным количеством экспериментальных точек и большой величиной "вилки" значений K_{Mo} . Однако некая корреляционная связь может быть установлена между величиной коэффициентов распределения молибдена и содержанием в расплаве CaO (рис. 2.24). Распределение Mo в пользу расплава возрастает с увеличением в расплаве концентрации CaO.

Противоположный вывод о характере влияния CaO на распределение W между флюидом и магматическим расплавом сделан в работе [19]: установлено понижение растворимости вольфрамсодержащих фаз ($CaWO_4$) в расплаве при введении в систему CaO. В указанной работе исследовалось распределение вольфрама в системе $CaWO_4$ - гранитный расплав-водно-солевой флюид. Отмеченному эффекту можно дать, вероятно, такое объяснение.

Повышение содержания CaO в расплаве должно приводить к увеличению Ca^{2+} в равновесной флюидной фазе в результате обмена Ca^{2+} в расплаве на Na^+ . В свою очередь возрастание концентрации Ca^{2+} во флюиде должно подавлять содержание W во флюиде в присутствии твердой фазы $CaWO_4$ (действие общего иона), а это, в свою очередь, повлечет за собой уменьшение содержания W в расплаве вследствие перехода во флюид. Иными словами Ca^{2+} во флюиде связывает WO_4^{2-} из расплава в твердую фазу $CaWO_4$.

Таким образом, содержание CaO в системе может быть одним из факторов, приводящих к разделению молибдена и вольфрама.

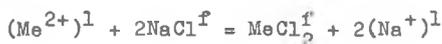
Фундаментальное различие в поведении Mo и W в равновесиях силикатный раствор-флюид, связанное с разным влиянием хлора на их распределение, дает достаточное основание для того, чтобы предположить разделения их на магматическо-гидротермальной стадии. Начальная концентрация хлора в магматической системе и его поведение в ходе магматической эволюции могут явиться важными факторами, контролирующими Mo/W отношения в магматических водных флюидах.

Авторы [63, 64], исходя из результатов опытов о пределах растворимости MoO_3 и WO_3 в силикатных гранитных расплавах (1,5 и 2,5%, соответственно) при $1600^\circ C$ и 1 атм делают предположение о возможном

пневматолитовом механизме отделения рудных компонентов от силикатного расплава. Ими показано существование стабильной несмешиваемости между силикатными расплавами и щелочными молибдатами. Линейная экстраполяция этих данных к геологически реальным условиям не представляется возможной, но очевидно, что содержание MoO_3 в расплаве может быть намного выше, чем среднее содержание в кислых изверженных породах. Такие элементы как Mo и W могут аккумулироваться в щелочных, богатых кремнием, остаточных расплавах гранитов в случае их глубокой фракционной дифференциации. Эта гипотеза может объяснить сосуществование Mo отложений с зонами повышенной щелочности и содержания кремнезема, которые часто сопровождают последние дифференциаты рудоносных плутонов.

Для Zn, Pb и Cu условия проведения экспериментов приведены в табл.2.II.

Для двухвалентных элементов (Zn, Pb) можно ожидать следующую реакцию взаимодействия с Cl^-



откуда

$$K_{\text{Me-Na}} = \frac{a_{\text{MeCl}_2}^f (a_{\text{Na}^+}^1)^2}{a_{\text{Me}^{2+}}^1 (a_{\text{NaCl}}^f)^2}$$

$$K_{\text{Me}} = \frac{K_{\text{Me-Na}}}{(a_{\text{Na}^+}^1)^2} (a_{\text{NaCl}}^f)^2 \approx \text{const} (m_{\text{Cl}}^f)^2, \quad (2.12)$$

принимая

$$a_{\text{Na}^+}^1 \approx \text{const} \quad \text{и} \quad a_{\text{NaCl}}^f \approx m_{\text{Cl}}^f.$$

Значения коэффициентов распределения для Zn и Pb представлены на рис. 2.25, 2.26. Несмотря на то, что данные различных авторов отличаются по параметрам, условиям проведения опытов, составу расплавов, можно усмотреть определенный тренд с тангенсом угла наклона, отвечающим в грубом приближении двум, что соответствует принятому гипотетическому уравнению реакции распределения элемента.

Кислотность флюида в общем не очень существенно влияет на распределение, о чем говорят данные рис.2.25, 2.26.

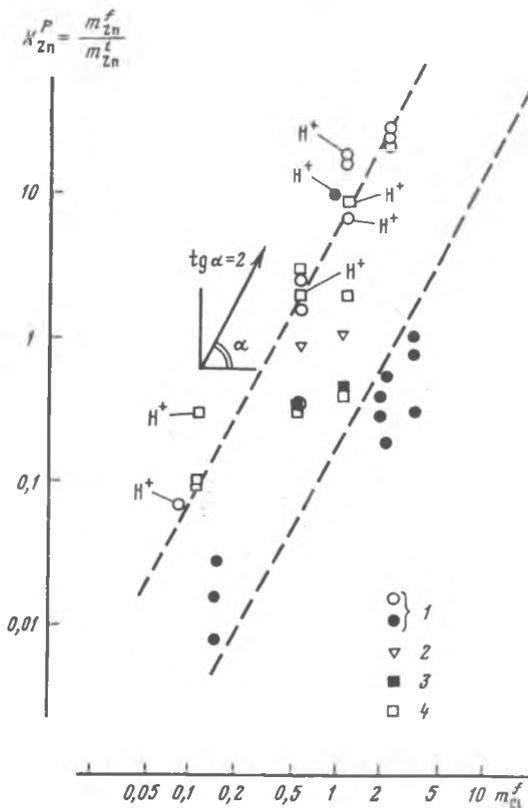
Реакция обмена скорее всего протекает по общей схеме катионного обмена

Экспериментальные исследования распределения Zn, Pb
и Cu между магматическими расплавами и водносолевыми флюидами.
Обзор исследований

Состав флюида	Состав расплава	Параметры экспериментов	Способ введения элемента, f, l	Литература
0,1-13m NaCl	Zn Природный гранит	700-900°C, 2 кбар	1	[28]
0,5-6m NaCl	Синтетический гранит	770-880°C, 1,4-2,4 кбар	f	[50]
1-3m NaCl 0,14-1,0 m HCl	Синтетический гранит: стекла № I и № 2*	800°C, 3,5±0,25 кбар	1	[68]
0,5-1m NaCl, 0,1-0,5m HCl, 0,1-0,5m NaOH, 0,1-0,5m HF Смешанные растворы NaCl-HCl, NaCl-NaOH	Природный гранит	750°C, 1 кбар	1 " " "	[29]
0,1-13m NaCl	Pb Природный гранит	700-900°C, 2 кбар	1	[28]
1-3m NaCl 0,14-1,0m HCl	Синтетический гранит	800°C, 3,5±0,25 кбар	f	[68]
0,5-1,0m NaCl, 0,1-0,5m HCl, 0,1-0,5m NaOH, 0,1-0,5m HF Смешанные растворы: NaCl-HCl, NaCl-NaOH	Природный гранит	750°C, 1 кбар	1 " " "	[29]
0,1-1,0m NaCl	Cu Природный гранит	700-900°C, 2 кбар	1	[7]
0,05-7,0m NaCl		750°C, 1,4 кбар		[36]
1,0m NaCl, KCl	Упрощенный гранит	750°C, 1,5 кбар Избыточная фаза Cu, буфер Ni-NiO	f	[22]

П р и м е ч а н и е *

	Состав гранитных стекол						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Стекло № I	80	11,62	0,08	0,02	0,0	4,51	3,76
Стекло № 2	78,86	12,54	0,03	0,02	0,96	4,48	3,10



Р и с. 2.25. Распределение Zn в равновесиях расплав-флюид в зависимости от концентрации Cl⁻ во флюиде, по данным:

1 - [68], 2 - /50, 3 - [28], 4 - [29]

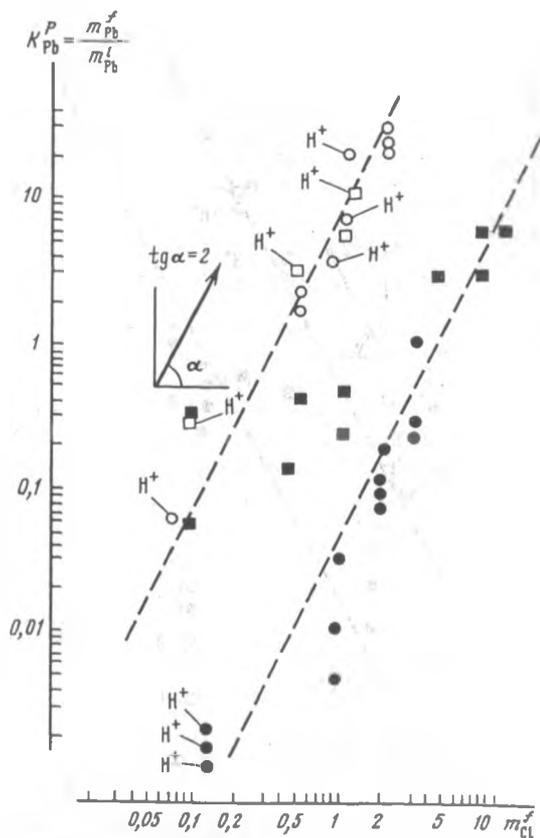


или



Напротив, щелочная реакция существенно подавляет переход Zn и Pb во флюидную фазу, вероятно, за счет гидролиза хлоридов [50]. Неожиданным оказывается существование среди данных [68] двух групп точек, отвечающих двум составам стекол: 1 и 2 (см. табл. 2.11).

Выраженные в терминах миналов составы стекол отличаются небольшим избытком воластонита в стекле 1 и корунда в стекле 2. На этом основании автор [68] обозначает стекло 1 как "слегка щелочное", а стекло 2 как "слегка глиноземистое". Различия в значениях коэффициентов распределения для разных стекол достигают двух порядков:



Р и с. 2.26. Распределение Pb в равновесиях расплав-флюид в зависимости от концентрации Cl⁻ во флюиде
Условные обозначения см. на рис. 2.25

$$K_{Zn} = 0,0833(m_{Cl}^f)^2; \quad K_{Pb} = 0,0474(m_{Cl}^f)^2 \quad \text{для стекла 1 и} \\ 9,40 \text{ и } 2,26 \quad \text{соответственно} \quad \text{для стекла 2}$$

Этому различию в составе автор [68] приписывает различия в величинах коэффициентов распределения металлов и на нем же основывает концепцию рудной продуктивности гранитов, которую формулирует следующим образом: "только глиноземистые граниты способны продуцировать гидротермальные флюиды, которые содержат значительные количества рудных металлов".

Распределение меди характеризуется некоторыми особенностями. Прежде всего медь относится к числу элементов переменной валентности и для надежной стабилизации ее валентных форм требуется кислородный буфер. Кроме того, медь в отличие от Zn и Pb образует устойчивый при высоких температурах сульфид, поэтому присутствие в системе даже

небольших количествах серы должно выводить медь из расплава в самостоятельную сульфидную фазу.

Данные для меди представлены на рис. 2.27.

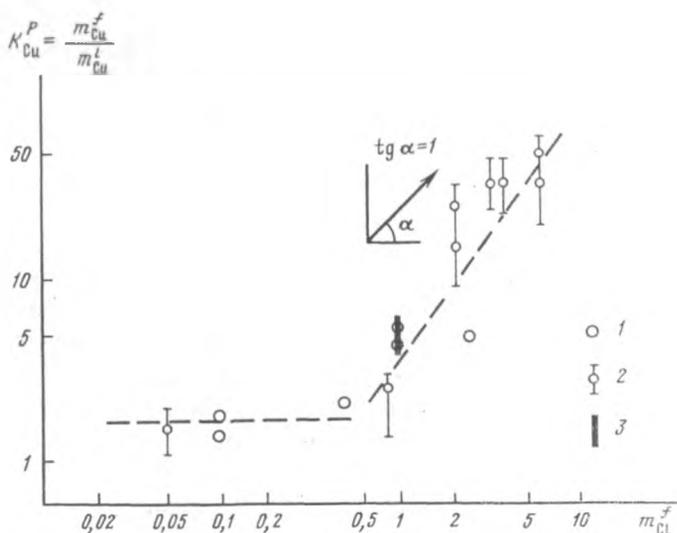
Как видно, на участке концентраций Cl^- от 0 до 0,5-1 моля/кг H_2O распределение меди не зависит от концентрации Cl^- , поэтому ее распределение должно описываться реакцией



При более высоких концентрациях, по характеру зависимости от концентрации Cl^- : наклон близок к единице по реакции



в связи с тем, что медь принадлежит к элементам переменной валентности со сменой валентных состояний как раз при параметрах природного магматизма (что проявляется в многообразии ее природных валентных форм - от самородной до +2-валентной). Вопросу поведения разных валентных форм меди посвящены специальные исследования [6, 8]. Установлено, что растворимость самородной меди в водонасыщенных расплавах кислого состава (не содержащих серы) устанавливается на уровне 10^{-2} .



Р и с. 2.27. Распределение Cu в равновесиях расплав-флюид в зависимости от концентрации Cl^- во флюиде, по данным:

1 - [9], 2 - [36], 3 - [22]

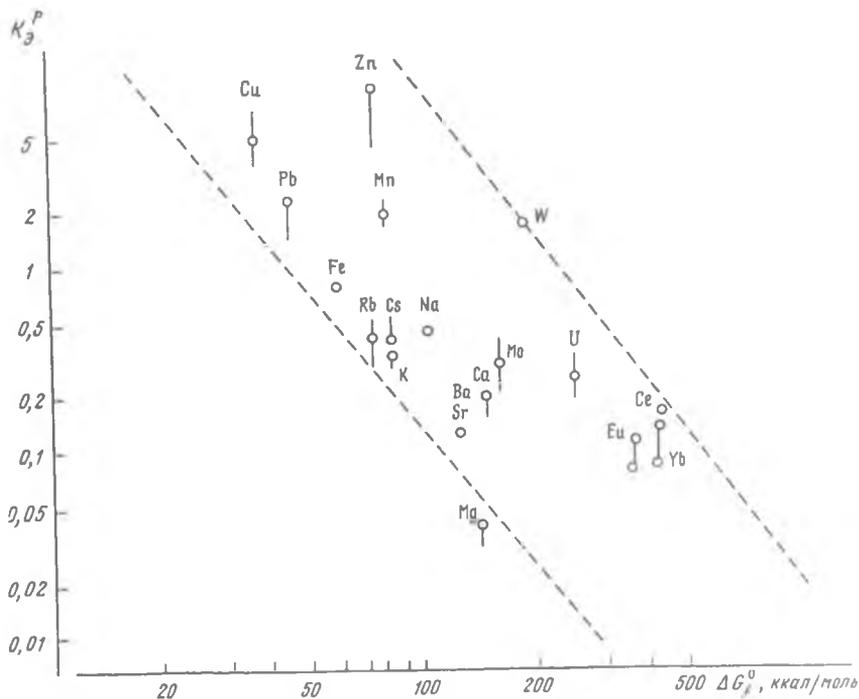
10^{-3} мас.%. Растворимость увеличивается с возрастанием окислительных условий. В области устойчивости окислов меди (Cu_2O , CuO) растворение происходит в форме Cu^+ и Cu^{2+} . В реальных условиях магматизма в интервале f_{O_2} между буферами Ni-NiO и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ концентрации меди в расплаве отвечают насыщению расплава сульфидом меди.

В серии опытов [28] было исследовано влияние элементарной серы на распределение Zn , Pb , Cu между флюидами состава $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ расплавами гранитного состава. В условиях эксперимента $700\text{-}900^\circ\text{C}$ и 3 кбар элементарная сера взаимодействует с водой по реакции диспропорционирования, образуя SO_2 и H_2S . Установлено, что присутствие сероводорода не влияет практически на поведение Zn и Pb . Напротив, содержание Cu во флюидной фазе сильно уменьшается. Это может означать, что Zn и Pb не образуют в условиях опытов устойчивых сульфидов (и это находит подтверждение в природных наблюдениях: сульфиды свинца и цинка магматического происхождения неизвестны). Медь, напротив, скорее всего образует в условиях экспериментов устойчивые сульфидные фазы.

Заключение

Накопленный в настоящее время обширный материал, относящийся к распределению элементов, трудно сопоставим из-за различий в параметрах опытов, в составе расплавов, методик эксперимента и т.д. у разных авторов. Многие исследования ограничены только отдельными результатами и это также затрудняет их анализ. Некоторые обобщения могут быть сделаны на основе корреляционного подхода, например [17]. На рис. 2.28 представлены значения K_D для различных элементов, приведенные к концентрации $\text{NaCl} = 1 \text{ M}$. Они расположены в порядке возрастания свободных энергий образования их оксидов при стандартных условиях. Как видно, наблюдается некоторая корреляционная зависимость. Она позволяет оценивать, хотя и очень приблизительно, значения коэффициентов распределения для неисследованных элементов в равновесиях алюмо-силикатный' расплав-флюид состава 1 M NaCl . Такая априорная информация может быть полезна в отдельных случаях. В пределах отдельных групп элементов указанная корреляция проявляется более определенно [29, 32].

По данным диаграммы рис. 2.28 элементы могут быть разделены на две группы: концентрирующиеся по преимуществу в расплаве - $K_D < 1$, и во флюиде - $K_D > 1$. Конечно, такое деление чрезвычайно условно, поскольку, как уже было показано, различные факторы могут совершенно искажать картину распределения. Зависимости K многофакторны и недостаточно изучены. Именно многофакторность природных флюидно-магматических равновесий (зависимость от параметров, химического состава флюидов и



Р и с. 2.28. Зависимость коэффициентов распределения элементов (K^P) от величин свободных энергий образования соответствующих оксидов (ΔG_f^0 ,) ккал/моль, [18]

расплавов и т.д.) ставит перед исследователями ряд кардинальных вопросов относительно эффективности и соотношения вкладов влияния отдельных факторов.

Если на некоторые вопросы можно уже сегодня ответить более или менее определенно, на уровне количественных оценок, то на другие – только на уровне прогнозирования тенденций, наконец, третьи – пока остаются без ответа.

К о н ц е н т р а ц и я Cl^- . Для многих элементов (точнее для большинства) Cl^- является важнейшим агентом мобилизации вещества из расплава во флюидную фазу, что обусловлено образованием устойчивых хлоридных комплексов (ассоциатов). По самым общим оценкам, изменение концентраций Cl^- во флюиде от десятых до целых молей на кг H_2O может приводить к изменению константы коэффициента распределения на полтора-два порядка, что принципиальным образом повлияет на режим элемента во флюидно-расплавных равновесиях, переводя элемент из категории "малоподвижных" в "хорошоподвижные", и, наоборот, – при уменьшении в системе

концентрации хлоридов. Для другой группы элементов (молибден) режим хлора оказывается "безразличным".

Вследствие отклонения растворов хлоридов от идеального состояния в области концентраций, превышающих некоторые предельные значения, которые зависят от давления, при анализе форм нахождения элемента во флюиде требуется использовать активность хлоридов вместо концентраций во всех тех случаях, когда концентрации Cl^- во флюиде превышают эти значения. Использование концентраций вместо активностей за пределами этих значений приводит во всех случаях к заниженным (против действительных) значениям наклона логарифмической зависимости активности элемента и хлорида во флюидной фазе, что в конечном счете должно приводить к ошибочным выводам о формах растворенных веществ во флюиде. На природу выполаживания кривых распределения как результат неидеальности растворов хлоридов в области высоких концентраций обращал внимание И.Д.Рябчиков [21]. Если руководствоваться величинами концентраций Cl^- , вместо активностей пришлось бы для многих элементов предполагать образование гидроксохлоридов, в то время как в действительности эти элементы образуют "полные" хлориды (ZnCl_2^0 , PbCl_2^0). И при этом из-за выполаживания кривых распределения нужно было бы допустить образования все более гидроокисных форм по мере нарастания концентраций хлоридов, что противоречит принципу закона действующих масс.

На примере распределения цинка и свинца (см. рис.2.25, 2.26), отметим, что заниженный (против теоретически ожидаемого) наклон в области высоких концентраций NaCl , по данным [8] должен возрасти, т.е. измениться в "благоприятную" сторону, если заменить при больших концентрациях m_{NaCl} на a_{NaCl} . К сожалению, не располагая на сегодня надежными количественными данными для активности NaCl в указанных условиях, мы вынуждены ограничиться обсуждением этого вопроса только на качественном уровне. Вообще, возможности физико-химической интерпретации результатов экспериментальных исследований распределения элементов в равновесных магматических расплав-флюид сегодня во многом ограничены отсутствием данных для активности хлоридов (в первую очередь NaCl) в водных флюидах при высоких параметрах.

Д а в л е н и е. Влияние давления в общем случае определяется знаком и величиной объемного эффекта реакции распределения вещества. Оценить эти величины априорно сегодня не представляется возможным ввиду отсутствия соответствующих характеристик для растворов при высоких параметрах, уже не говоря о магматических расплавах.

Более или менее систематические данные по влиянию давления на межфазовое распределение имеются только для Cl^- . В общем при параметрах кислого магматизма (в интервале давлений от нескольких сот до первых тысяч бар) коэффициент распределения Cl^- может изменяться до 1-2 порядков. Как уже говорилось выше, такое резкое изменение коэффициента распределения обусловлено высокой сжимаемостью флюидов при

этих условиях, и в конечном счете, определяется поведением мольного объема NaCl в растворе. Прямым следствием такого поведения Cl^- во флюидно-магматических системах должен быть сложный режим хлоридов при кристаллизации магм, декомпрессии и других процессах преобразования магматических очагов (масс). Проследить качественно режим Cl^- в таких процессах возможно на основе анализа физико-химических моделей закрытых или открытых систем, для чего в свси очередь требуется привлечение математического аппарата. Эта задача важна, поскольку с режимом хлоридов, как уже отмечалось выше, связано поведение элементов, образующих с Cl^- устойчивые комплексы (ассоциаты). В свою очередь непосредственное влияние давления на поведение этой группы элементов определяется объемным эффектом реакции обмена, которая с некоторыми упрощениями может быть записана в следующей форме



откуда

$$\sum V = \bar{V}_{MeCl_n}^f - n\bar{V}_{NaCl}^f + n\bar{V}_{Na}^1 - \bar{V}_{Me}^1.$$

Термы, относящиеся к расплавной фазе, сравнительно невелики и могут считаться постоянными, поскольку расплав - конденсируемая мало-сжимаемая фаза. Поведение Me будет определяться соотношением двух первых термов, но прогнозировать это соотношение пока не представляется возможным.

Еще меньше известно также и относительно области существенно высоких давлений (>4-5 кбар): когда давления столь высоки, что парциальные мольные объемы хлоридов в расплаве и флюиде становятся соизмеримыми, а затем и "обращаются" по величине. Возрастание значений ρ при $P > 6$ кбар (см. рис. 2.13), видимо как раз отвечает этой ситуации.

Т е м п е р а т у р а. Имеющихся данных по влиянию температуры на распределение элементов недостаточно для того, чтобы уверенно оценивать такое влияние. Во всяком случае, влияние температуры не очень велико в интервале 750-900° и чаще всего находится в пределах погрешности измерений. Указанный интервал температур наиболее "интересный", поскольку он тяготеет к температурам становления гранитных интрузий. Однако исследования в условиях базальтового магматизма, 1200°C и выше, могут дать иную картину распределения за счет температурных условий, а также и за счет иных составов матрицы.

Г а з о в ы й с о с т а в ф л ю и д о в. Как показано специальными исследованиями [8], влияние углекислоты на распределение Na, K, Ba практически не заметно при умеренных ее содержаниях ($X_{CO_2} < 0,1-0,2$). Эти содержания отвечают гомогенному состоянию флюида. При гетерогенном состоянии флюида влияние может оказаться заметным. Однако без знания рас-

пределения вещества между фазами гетерогенного флюида ничего определенного об этом эффекте пока сказать нельзя.

С о с т а в р а с п л а в а. Влияние состава алюмосиликатной матрицы на распределение элементов изучено сегодня наиболее полно для Cl^- . Как было показано в разделе "Распределение иона хлора", наблюдается прямая и обратная корреляционные связи "растворяющей способности" расплава по отношению к Cl^- (NaCl) и содержанием в расплаве соответственно Na_2O и SiO_2 . В результате коэффициент распределения Cl^- в расплавах кислого кварц-альбит-нефелинового состава может меняться на порядок только за счет вариаций соотношений Na_2O и SiO_2 (см. рис. 2.9). При этом с переходом от "сухих" систем к "водосодержащим" как бы сохраняется преемственность свойств. Иными словами, свойства сухих систем могут быть с некоторыми приближениями служить моделями водных.

Сходный характер имеет корреляционная зависимость для европия: так, K_{Eu} возрастает на порядок при увеличении содержания SiO_2 от 55 до 75 мол.% или при уменьшении Na_2O от 17 до 4 мол.%.

Молибден, на распределение которого не влияет содержание Cl^- в системе, показывает, напротив, очень сильную зависимость распределения от состава расплава. Вариации K_{Mo} в зависимости от состава расплава (предположительно содержания CaO) достигают 1-2 порядков. Не исключено, что такая высокая "чувствительность" поведения молибдена в отношении состава расплавной матрицы является одной из причин плохой воспроизводимости коэффициента распределения для Mo у разных авторов.

Неожиданно сильной оказывается зависимость распределения цинка и свинца от состава алюмосиликатной матрицы: изменение в составе в пользу глинозема (до 2.42 мас.%) и столь же небольшое уменьшение волластонитовой молекулы (от 1,84% до 0) приводит, по данным [68], к возрастанию K для цинка и свинца на один-полтора порядка.

Все эти результаты дают основание рассматривать состав матрицы в качестве одного из важнейших, а может быть и самого главного фактора рудоносной способности магматического расплава. При этом следует иметь в виду, что отмеченные закономерности относятся только к кислой серии расплавов. Для основных серий (базальтоиды) сведения такого рода практически полностью отсутствуют.

К числу обменных реакций, константы которых в противоположность рассматриваемым выше примерам оказываются весьма устойчивыми по отношению к составу алюмосиликатного расплава, а также к параметрам состояния, концентрации хлоридов во флюидной фазе и т.д., оказывается реакция калий-натриевого обмена. Как было показано анализом данных различных исследований, константа реакции K-Na обмена близка к $0,74 \pm 0,10$ в широком интервале составов расплавов кислой серии, что имеет важное геохимическое значение: это постоянство позволяет сфор-

мулировать критерии магматического происхождения растворов (флюидов) по признаку K/Na отношений в газовой-жидких включениях.

Попытки прямого использования величин коэффициентов распределения для оценки рудогенерирующей способности магм делались неоднократно [17, 21, 29]. Они основаны на предельно упрощенных моделях, а именно, оценивалась доля рудных элементов, отторгающихся с растворенной в магме водой (вследствие декомпрессии, кристаллизацией или других причин) от магматического очага гранитоидного состава, в свою очередь содержащего первоначально кларковые концентрации элементов. Общий вывод, следующий из этих оценок, сводится к тому, что для формирования рудного месторождения "среднего" размера в предположении о питающем магматическом очаге "разумного" объема достаточно кларковых содержаний элементов, иными словами, для формирования месторождений нет необходимости в металлогенической специализации магм. Этот вывод распространяется на такие рудные элементы, как Zn , Pb , Cu , Mo . Однако к подобным оценкам следует относиться с осторожностью. Формирование месторождений происходит без сомнения по более сложным схемам. Трудно себе представить реальную ситуацию, при которой отделяющиеся от магматического очага флюиды целиком, не рассеиваясь, локализовались бы в ограниченном объеме и при этом также целиком отдавали бы рудное вещество, т.е. скорее всего продуктивной оказывается лишь незначительная доля отторгающегося флюида. С другой стороны, процессы взаимодействия флюидов с расплавами могут быть многоактными, и тогда относительно малые порции флюидов в состоянии вынести из магматического очага и переотложить достаточно большие порции рудного вещества даже при невысоких коэффициентах распределения. Кроме того, как отмечалось выше, коэффициенты распределения могут сильно варьировать по величине в зависимости от многих, в том числе и не учтенных факторов.

Поэтому коэффициенты распределения следует рассматривать как необходимые, хотя и недостаточные компоненты информации при решении вопросов рудогенеза. Решение конкретных вопросов рудогенеза лежит на пути построения моделей, учитывающих более полно и более адекватно природные процессы, и сравнении результатов модельного анализа с реальными объектами.

Но сегодня крайне важно выявить более полно связь межфазового распределения элементов с параметрами процесса, составом летучих и магматических расплавов, а также другими факторами флюидно-расплавных взаимодействий. Такая информатика уже сама по себе может дать много для иного взгляда на вероятные механизмы процессов мобилизации рудного вещества, форм переноса элементов и т.п.

Литература

1. Д е л ь б о в Ф., Л е б е д е в Е.Б., М а л и н и н С.Д. Поведение иона хлора и катионный обмен в системе магматический расплав-флюид//Геохимия. 1986. № II. С.1550-1558.

2. Жариков В.А., Алехин К.В., Шмудович К.И. Свойства и эволюция высокотемпературных флюидных систем// УІ симпоз. МАГРМ по генезису руд. месторождений: Тез. докл. Тбилиси, 1982. С.279-280.
3. Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Косяков А.В. Растворимость Cl^- в расплавах основного состава// Второй всесоюз. симпоз. Магма и магматические флюиды: Тез. докл. Изд.ИЭМ АН СССР, Черногловка, 1985. С.69.
4. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
5. Коротаев М.К., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидрогермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Препринт. Черногловка, 1985. 62 с.
6. Котельников В.А. Исследование фазового состава минералообразующих флюидов методом синтетических включений: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1987. 16 с.
7. Котлова А.Г., Ольшанский Я.И., Цветков А.И. Некоторые закономерности расщавивания в двойных силикатных и боратных системах//Тр. Ин-та геологии и геохимии АН СССР. 1960. Вып. 42. С.3.
8. Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Варезкина Н.С. Экспериментальное исследование распределения европия между силикатным расплавом и флюидом при 800°С и 1,5 кбар//Геохимия.1989. № 12. С.1771-1781.
9. Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Дорфман А.М. и др. Экспериментальное исследование распределения петрогенных элементов между силикатным расплавом и флюидом при 900°С и 2 кбар// Там же. 1987. № 2. С.192-201.
10. Кривенко А.П., Пономарчук В.А., Скрипченко Б.А. Распределение редкоземельных элементов при ликвации базитового расплава с высоким содержанием фтора//ДАН СССР. 1984. Т.275. № 2. С.468.
11. Куровская Н.А., Малинин С.Д., Шумская Т.В. Экспериментальное изучение растворимости шеелита в хлоридных растворах при высоких параметрах состояния//Информация о новых экспериментальных работах в области геохимии глубинных процессов: Тез. докл. М., 1988. Ч.1. С.38.
12. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М.: Наука, 1979. 200 с.
13. Малинин С.Д. Система H_2O-CO_2 при высоких температурах и давлениях//Геохимия. 1959. № 3. С.235-245.
14. Малинин С.Д., Кравчук И.Ф., Дельбов Ф. Распределение иона хлора между фазами в водных и "сухих" системах типа хлорид-алюмосиликатный расплав в зависимости от состава фаз// Там же. 1989. № 1. С.36-42.
15. Малинин С.Д., Куровская Н.А. Исследование растворимости CO_2 в родных растворах хлоридов при повышенных температурах и давлениях//Там же. 1975. № 4. С.547-550.
16. Малинин С.Д., Савельева Н.И. Экспериментальное исследование растворимости CO_2 в растворах $NaCl$ и $CaCl_2$ при температурах 25, 50 и 75°С//Там же. 1972. № 6. С.643-653.
17. Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав-флюид//Там же. 1984. № 2. С.183-196.
18. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходяковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
19. Орлова Г.П., Лапин А.А., Рябчиков И.Д. Экспериментальное изучение равновесий в системе "шеелит-гранит-флюид" при

параметрах гипабиссального магматизма//Геология руд. месторождений, 1987. № 4. С.107-110.

20. Р я б ч и к о в И.Д. Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами//ДАН СССР. 1963. Т.149, № 5. С.1174-1177.
21. Р я б ч и к о в И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
22. Р я б ч и к о в И.Д., О р л о в а Г.П., Е ф и м о в Л.С. и др. Медь в системе гранит-флюид//Геохимия. 1980. № 9. С.1320-1327.
23. Р я б ч и к о в И.Д., О р л о в а Г.П., М и н е е в а Р.М. и др. Медь и серебро в гранитном расплаве (по экспериментальным данным) //Там же. 1984. № 8. С.1181-1191.
24. Р я б ч и к о в И.Д., Р е и ф ф.Г., О р л о в а Г.П. и др. О металлогенности палеогидротерм в связи с результатами лазерно-спектрального анализа флюидных включений //Там же. 1985. № 1. С.102-105.
- У 25. Р я б ч и к о в И.Д., Р е х а р с к и й В.И., К у д р и н А.В. Мобилизация молибдена магматическими флюидами в ходе кристаллизации гранитных расплавов//Там же. 1981. № 8. С.1243-1246.
26. С а л о в а Т.И., О р л о в а Г.П., К р а в ч у к И.Ф. и др. К вопросу экспериментального определения коэффициентов распределения молибдена между силикатным расплавом и водно-солевым флюидом//Там же. 1989. № 2. С.25-30.
27. Х а н с е н М. Структура бинарных сплавов. М.; Л.: Госмехтеоретиздат, 1941. 870 с.
28. Х и т а р о в Н.И., М а л и н и н С.Д., Л е б е д е в Б.Б. и др. Распределение Zn, Cu, Pb и Mo между флюидной фазой и силикатным расплавом гранитного состава при высоких температурах и давлениях//Геохимия. 1982. № 8. С.1094-1107.
29. Ч е в ч е л о в В.К., Э п е л ь б а у м М.Б. Распределение Pb, Zn и петрогенных компонентов в системе гранитный расплав-флюид//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып.13. С.120-136.
30. Ч е х м и р А.С. Экспресс-метод определения коэффициентов распределения элементов в системе расплав-флюид//Геохимия. 1988. № 8. С.1221.
31. Э п е л ь б а у м М.Б. Методические особенности эксперимента во флюидно-магматических системах//Там же. 1988. № 6. С.748-755.
32. Э п е л ь б а у м М.Б., С а л о в а Т.И. Распределение Mo и W между гранитным расплавом и флюидом//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып.13. С.137-151.
33. В о д н а р R.J., В у р н х а м C.W., S t e r n e r S.M. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. 3. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 9. P. 1855-1867.
34. В о w e r s T.S., Н e l g e s o n H.C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures // Ibid. 1983. Vol. 47, N 7. P. 1247-1275.
35. В у р н х а м C.W. Water and magmas: A mixing model // Ibid. 1975. Vol. 39, N 8. P. 1077-1084.
- У 36. С а n d e l a P.A., H o l l a n d H.D. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids // Ibid. 1984. Vol. 48, N 2. P. 373-380.
37. С a r r o n J.-P., L a g a c h e M. Etude experimentale du fractionnement des elements Rb, Cs, Sr et Ba entre feldspaths alcalins, solutions hydrothermales et liquides silicates dans le sys-

- teme Q.Ab.Or.H₂O a 2 kbar entre 700 et 800°C // Bull. Miner. 1980. Vol. 103. P. 571-578.
38. Cullers R.L., Medoris L.G., Haskin L.A. Godalium: distribution between aqueous and silicate phases // Science. 1970.Vol. 169. P. 580-583.
 39. Cullers R.L., Medoris L.G., Haskin L.A. Experimental studies of the distribution of rare-earths as trace elements among silicate minerals and water // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. Vol. 37, N 6. P. 1499-1512.
 40. Delbove F., Lebedev E.B. Influence of concentration and temperature on the partition of chlorine between NaAlSi₃O₈, H₂O liquids and H₂O-NaCl fluids // Hydrothermal reactions. Therth International Sympos.; Frunze, Kirgizic USSR, Sept. 12-15, 1989; Thesis: Moscow, Nauka, 1989. P. 29.
 41. Duchsne J.-C. The lantanides as geochemical traces of igneous processes: An introduction // Systematics and the properties of the properties of the lantanides: Dordrecht, 1983. P. 543-560.
 42. Ellis A.J., Golding R.M. The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions // Amer. J. Sci. 1963. Vol. 261. P. 47-60.
 43. Flynn R.T., Burnham C.W. An experimental determination of rare partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42, N 6. P. 685-701.
 44. Foster R.P. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions // Chem. Geol. 1977. Vol. 20. P. 27-44.
 45. Franck E.U., Lentz H., Welsch H. The system water-xenon at high pressures and temperatures // Ztschr. Phys. und Chem. N.F. 1974. Bd. 93. S. 95-108.
 46. Franck E.U., Töddheide K. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar // Ztschr. Phys. und Chem. 1963. Bd. 37. S. 287-301.
 47. Gerig M. Phasengleichgewichte und PVT Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxide und Natrium-Chlorid bis 3 kbar und 550°C: Dr. Diss. Karlsruhe, 1980.
 48. Hanson G.N. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 1980. Vol. 8. P. 371-406.
 49. Hiroshi Shinohara, Iean Toshimishi Iiyama, Sadao Matsuo. Comportement du chlore dans le système magma-granitic-eau // C.r. Acad. sci. B. 1984. Vol.298, N 17. P. 741-743.
 50. Holland H.D. Granites, solutions and base metal deposits // Econ. Geol. 1972.Vol. 67, N 3. P. 281-301.
 51. Kilinc I.A., Burnham C.W. Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous fluids from 2 to 8 kbars // Ibid. 1972. Vol. 47, N 2. P. 231-235.
 52. Kravchuk I.F., Malinin S.D. Behaviour of some petrogenic and ore elements by the interaction of fluid and silicate melts // Terra cognita. 1988. Vol. 8, N 2. P. 186.
 53. Lagache M., Carron J.-P. Influence de la quantité de silica le partage des éléments Na, K, Cs et Sr entre liquides silicates et solutions hydrothermales dans le système quartz-albite-orthose-H₂O a 800°C et 2 kbar // C.r. Acad. sci. B. 1981. Vol.292. P. 1273-1276.
 54. Manning D.A.C. Volatile control of tungsten partitioning in granitic melt-vapour systems // Trans. Inst. Mining and Met. B. 1984. Vol. 93. P. 185-189.

55. Manning D.A.C., Henderson P. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems // Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol. 86. P. 286-293.
56. Mysen B.O. Experimental determination of crystal-vapour partition coefficients for rare earth elements to 30 kbar pressure // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1978. Vol. 77. P. 689-695.
57. Mysen B.O. Rare earth element partitioning between H_2O+CO_2 and upper mantle minerals: Experimental data bearing on the conditions of alcaali basalt and kimberlite // Neues Jb. Miner. Abh. 1983. Bd. 146. S. 41-65.
58. Mysen B.O., Virgo D., Hoover J., Sharma S.K. Experimental data bearing on Eu^{2+}/Eu^{3+} in silicate melts and crystals // Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. 1978. Vol. 77. P. 677-682.
59. Nagasawa H., Schmetzler C.C. Partitioning of rare earth, alkali and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma // Geochim. et cosmochim. acta. 1971. Vol. 35, N 9. P. 953-968.
60. Pitzer K.S., Pabalan R.T. Thermodynamics of NaCl in steam // Ibid. 1986. Vol. 50, N 7. P. 1445-1454.
61. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radius in oxides and fluorides // Acta crystallogr. A. 1976. Vol. 32. P. 751.
62. Sourirajan S., Kennedy G.C. The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1962. Vol. 260. P. 115-141.
63. Stemprok M., Voldan J. Rozpustnost oxidu wolframového v zúlavich taveninach // Vestn. ústred. ústavu. geol. 1982. Sv. 57, N 6. S. 329-340.
64. Stemprok M., Voldan J. Solubility of molybdenum oxide in granite melts // Ibid. 1983. Sv. 58. S. 79-89.
65. Takenouchi S., Kennedy G.C. The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1964. Vol. 262. P. 1055-1074.
66. Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures // Ibid. 1965. Vol. 263. P. 445-454.
67. Tingler T.N., Fenn Ph.M. Transport and concentration of molybdenum in granite molybdenite systems // Geology. 1984. Vol. 12, P. 156-158.
68. Urabe T. The effect of pressure on the partitioning ratios of lead and zinc between vapor and rhyolite melts // Econ. Geol. 1987. Vol. 82. P. 1051-1052.
69. Watson E.B. Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications // Contrib. Miner. and Petrol. 1976. Vol. 56, N 1. P. 119-134.
70. Wendlandt R.F., Harrison W.J. Rare earth element partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO_2 vapor: Results and implications for the formation of light rare earth enriched rock // Ibid. 1979. Vol. 69, N 4. P. 409-419.

Г л а в а 3. ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И ДАВЛЕНИЯ НА РЕДОКС РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Понимание законов зависимости редокс реакций с участием элементов переменной валентности от температуры, давления, летучести кислорода и состава расплава имеет большое значение для петрологии. С одной стороны, особенности фракционирования этих элементов при образовании и кристаллизации магматических расплавов должны определяться преобладанием той или иной валентной формы данных элементов при данных условиях. С другой стороны, эти редокс отношения могут быть полезными при реконструкции окислительно-восстановительного режима, присущего расплавам в областях частичного плавления и в приповерхностных магматических очагах.

Область летучести кислорода, характерной для земного магматизма, является предметом дискуссии [16, 17, 21-23, 45-47, 85, 88]. Однако даже самые широкие оценки не выходят обычно за рамки интервала между буферными равновесиями гематит-магнетит и железо-вюстит. В данном интервале f_{O_2} нами экспериментально изучено влияние летучести кислорода на соотношение разновалентных форм хрома, ванадия, никеля и меди при 1 атм общего давления [5-7]. Выбор элементов обусловлен их геохимической значимостью [65, 91, 101], а также основанным на литературных данных предположении, что в указанном интервале f_{O_2} соотношение разновалентных форм этих элементов (за исключением никеля) должно существенно меняться [53, 94].

Изучение валентного состояния переходных элементов в силикатных расплавах при 1 атм общего давления потребовало создания специальной установки, в рабочей камере которой может задаваться и в течение длительного времени поддерживаться требуемая летучесть кислорода [8].

Исследование проведено на примере модельного состава $40\text{Ab}20\text{An}40\text{Di}$ (мол%) - безжелезистого аналога базальтов, что вызвано в первую очередь отсутствием в настоящее время методов анализа, позволяющих определять в природных железосодержащих расплавах концентрации разновалентных форм элементов переменной валентности. Но даже в безжелезистых составах определение искоемых концентраций представляет серьезные трудности и требует привлечения специальных физических или химических методов исследования. Нами в качестве такового выбран метод ЭПР.

Другим фактором, который был включен в экспериментальное изучение окислительно-восстановительных реакций, явилось давление. Его привлечение для анализа представляется естественным, поскольку магматические расплавы формируются в широкой области давлений и, кроме того, при своем подъеме испытывают существенную в ряде случаев декомпрессию. Пионерские работы Мисена с соавторами [71, 73] показали, что повышение давления может вызывать восстановление определенной доли исходного трехвалентного железа до двухвалентного по крайней мере в простых модельных системах. Значимость явления потребовало своей проверки на природных базальтовых расплавах [9, 15]. Подобные эксперименты проведены также с модельным хромсодержащим расплавом [6] с целью выяснения, является ли эффект, обнаруженный Мисеном с соавторами для Fe, характерным для редокс реакций с участием других элементов переменной валентности.

С целью распространения на широкий класс природных объектов экспериментальных результатов по влиянию давления на валентное состояние железа и легучести кислорода на валентное состояние хрома, предпринят термодинамический анализ зависимости редокс реакций с участием этих элементов от параметров магмообразования [3, 9].

Основные закономерности редокс реакций в расплавах с участием элементов переменной валентности

Как было впервые предложено Джонстоном [53], взаимодействие в расплаве разновалентных форм элемента M может быть описано следующей реакцией:



с константой равновесия реакции

$$K = \frac{a_M^{(m+n)+} (a_{O^{2-}})^{n/2}}{a_M^{n+} (a_{O_2})^{n/4}} = \frac{M^{(m+n)+} \gamma_M^{(m+n)+} (a_{O^{2-}})^{n/2}}{M^{n+} \gamma_M^{n+} (f_{O_2})^{n/4}}, \quad (3.2)$$

где M_i , a_i и γ_i — соответственно мольная доля, активность и коэффициент активности i -го компонента и f_{O_2} — фугитивность кислорода. Принимая за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор при давлении 1 атм и температуре 1 К, имеем

$$-RT \ln K = \Delta G_{1,T} = \Delta H - T \Delta S, \quad (3.3)$$

где ΔG , ΔH и ΔS — соответственно изменение свободной энергии

Гиббса, энтальпии и энтропии в реакции (3.1) и R- универсальная газовая постоянная. Комбинацией уравнений (3.2) и (3.3) получим

$$\lg \frac{M^{(m+n)+}}{M^{m+}} = \frac{n}{4} \lg f_{O_2} - \frac{\Delta H}{2,303RT} + \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{n}{2} \lg a_{O_2} - \lg \frac{\gamma_{M^{(m+n)+}}}{\gamma_{M^{m+}}} \quad (3.4)$$

Таким образом, при 1 атм общего давления соотношение разновалентных форм элемента M в расплаве является функцией летучести кислорода, температуры и состава расплава, обобщенной характеристикой которого служит a_{O_2} .

Различными исследователями в простых модельных системах и в базальтовых расплавах с различной степенью подробности изучено влияние вышеприведенных факторов на реакции типа (3.1).

Влияние летучести кислорода

При фиксированной температуре для исследованных до сих пор редокс пар справедливо эмпирическое уравнение

$$\lg \frac{M^{(m+n)+}}{M^{m+}} = k \lg f_{O_2} + A_T \quad (3.5)$$

где A_T - константа, зависящая от температуры и состава расплава и k - константа, зависящая от вида редокс пар. Уравнение (3.5) может быть получено из уравнения (3.4) при условии, что в исследуемом интервале f_{O_2} остается справедливым

$$\lg \frac{(a_{O_2})^{n/2} M^{(m+n)+}}{\gamma_{M^{m+}}} = \text{const.} \quad (3.6)$$

При этом становится очевидным, что

$$k = n/4, \quad (3.7)$$

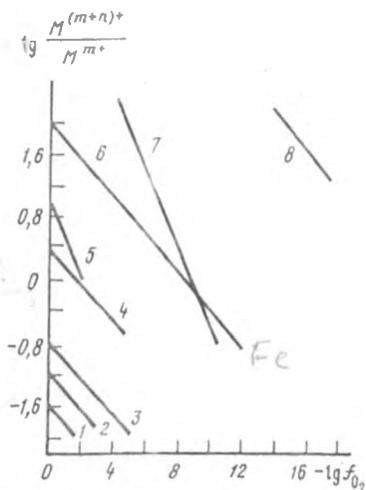
где n - количество электронов, участвующих в редокс обмене, и

$$A_T = -\frac{\Delta H}{2,303RT} + \frac{\Delta S}{2,303R} - \lg \frac{(a_{O_2})^{n/2} \gamma_{M^{(m+n)+}}}{\gamma_{M^{m+}}} \quad (3.8)$$

Исследования расплавов различного состава с малыми (первые проценты) добавками элементов переменной валентности [52-54, 89] показывают хорошее совпадение углового коэффициента k экспериментальных прямых с теоретическим (рис.3.1). для железа в природных базальтовых расплавах справедливость уравнения (3.5) сохраняется, но при этом для различных составов несколько варьирует, составляя в среднем 0,22 [42,48].

Р и с. 3.1. Зависимость соотношения разновалентных форм элементов переменной валентности от легучести кислорода в расплаве дисиликата натрия при 1085°C, по данным [53]

Цифрами обозначены редокс равновесия: 1 - Ni^{3+}/Ni^{2+} , 2 - Co^{3+}/Co^{2+} , 3 - Mn^{3+}/Mn^{2+} , 4 - Ce^{4+}/Ce^{3+} , 5 - Sb^{5+}/Sb^{3+} , 6 - Fe^{3+}/Fe^{2+} , 7 - Sn^{4+}/Sn^{2+} , 8 - Tl^{4+}/Tl^{3+}



Влияние температуры расплава

При фиксированной легучести кислорода соотношение разновалентных форм M при изменении температуры изменяется в соответствии со следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg \frac{M^{(m+n)+}}{M^{n+}} = h/T K + S_{f_{O_2}}, \quad (3.9)$$

где h и $S_{f_{O_2}}$ - константы, зависящие от состава расплава, вида редокс пары, а $S_{f_{O_2}}$ также и от легучести кислорода. Если допустить, что при изменении температуры остается справедливым условие (3.6), то сравнение уравнений (3.4) и (3.9) позволяет найти "кажущуюся" энтальпию реакции (3.1)

$$\Delta H = -2,303Rh. \quad (3.10)$$

Для исследованных до сих пор редокс пар в любых расплавах $\Delta H < 0$. Следовательно, реакции типа (3.1) являются экзотермическими, т.е. при понижении температуры расплава при фиксированной легучести кислорода происходит окисление части M^{n+} до $M^{(m+n)+}$. Характерные величины

ΔH приведены в табл.3.1.

Выбор нами обозначения h для константы в уравнении (3.9) призван подчеркнуть пропорциональность этой величины реальной ΔH . Вместе с тем необходимо понимать, что h включает в себя также температурную зависимость a_{O_2} и $f_{M^{(m+n)+}}/f_{M^{n+}}$, что вызывает сильное влия-

Характерные значения ΔH окислительно-восстановительных реакций в силикатных расплавах

№ п/п	Редокс пара	Состав расплава	$-\Delta H (\times 10^5$ Дж/моль)	Литература
1	Sb ⁵⁺ /Sb ³⁺	Сложный алюмосиликат	1,75	[56]
2	То же	Na ₂ Si ₂ O ₅	2,20	[53]
3	Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	То же	3,56	[53]
4	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	"	1,15	[52]
5	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	"	1,20	[53]
6	Co ³⁺ /Co ²⁺	"	0,21	[53]
7	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	"	0,58	[53]
8	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	"	0,33	[53]
9	То же	3K ₂ O·7SiO ₂	1,30	[81]
10	"	3Na ₂ O·7SiO ₂	1,00	[81]
11	"	3Li ₂ O·7SiO ₂	0,75	[81]
12	Eu ³⁺ /Eu ²⁺	CaMgSi ₂ O ₆	1,05±0,38	[68]
13	То же	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (10 ⁻⁵ атм)	0,71±0,42	[68]
14	"	То же (10 ⁻⁸ атм)	1,00±0,38	[68]
15	"	" (10 ^{-10,5} атм)	1,38±0,38	[68]
16	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	Алюмосиликат Ca и Mg	1,59±0,84	[94]

*13-15 - в скобках приведены значения летучести кислорода в расплаве на величину наклона \ln . Этот вопрос подробно рассмотрен Борисовым в работе [4].

Морис с соавторами [68] обнаружили также некоторое изменение энтропии для пары Eu³⁺/Eu²⁺ при различных значениях летучести кислорода, однако, найденные ими различия лежат в пределах экспериментальных ошибок (см. табл. 3.1).

Влияние состава расплава

Из уравнения (3.4) следует, что при постоянных температуре расплава и фугтивности кислорода выполняется условие

$$\lg \frac{M^{(m+n)+}}{M^{m+}} = -\frac{n}{2} \lg a_{O_2} + C, \quad (3.11)$$

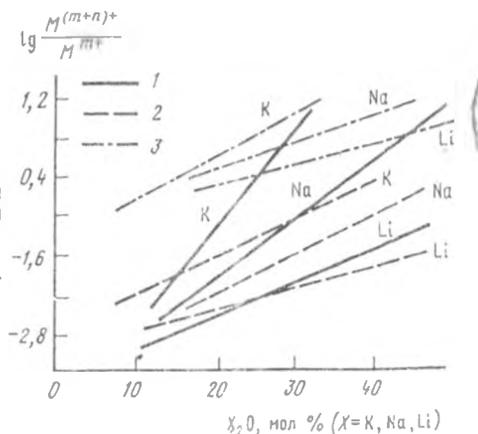
где C - const. Таким образом, при изменении состава расплава, обобщенной характеристикой которого может служить активность иона кислорода в нем (a_{O_2}), - должно наблюдаться изменение соотношения разновалентных

формы элемента M , причем чем больше количество электронов n , участвующих в окислительно-восстановительной реакции, тем сильнее изменение данного отношения при одинаковом изменении a_0^{2-} .

Зависимость соотношений разновалентных форм железа, церия и хрома экспериментально изучена Дугласом с соавторами [37] в простых системах $X_2O \cdot SiO_2$ ($X=K, Na, Li$). Обнаружено, что повышение концентрации щелочей вызывает увеличение доли окисленной формы элементов переменной валентности (рис.3.2), причем в соответствии с уравнением (3.11) соотношение Cr^{6+}/Cr^{3+} ($n=3$) гораздо резче возрастает при одинаковом повышении концентрации щелочей, чем соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} и Ce^{4+}/Ce^{3+} ($n=1$). Авторами показано, что все экспериментальные данные могут быть сведены к единой зависимости типа

$$\lg(M^{(m+n)+}/M^{n+})^{1/n} = (1-d)\lg P - \lg C, \quad (3.12)$$

где $C = const$, P - соотношение мостикового и немостикового кислорода в расплаве ($P=1/2 \lg(-O-) - \lg(-O^-)$) и d - эмпирический коэффициент, зависящий от вида щелочного металла и от вида элемента переменной валентности. Этот пример указывает на то, что в настоящее время невозможно корректное описание зависимости соотношения разновалентных форм элементов переменной валентности без привлечения эмпирических параметров (в данном случае d), т.е. предсказание величины этого соотношения в расплаве наперед заданного состава.



Р и с. 3.2. Зависимость соотношения разновалентных форм хрома (1), церия (2) и железа (3) от концентрации щелочей в бинарных щелочно-силикатных расплавах при 1400°C по данным [37]

Наконец, необходимо отметить основное противоречие, с которым сталкиваются авторы подобных работ. Увеличение концентрации ионов-модификаторов (например, щелочей) должно приводить к возрастанию a_0^{2-} и, следовательно, согласно уравнению (3.11), к уменьшению доли окисленной формы элемента M , что не соответствует экспериментальным данным (см. рис.3.2). Одним из объяснений этого противоречия (в частности, для европия) является предположение Фрейзера [41], что трехвалентный

европий существует в расплаве не в виде Eu^{3+} , а преимущественно в виде комплекса EuO_2^- . В этом случае, в соответствии с уравнением



увеличение основности расплава должно стабилизировать трехвалентный европий, что и наблюдается в эксперименте [61].

Взаимное влияние элементов переменной валентности

Взаимодействие различных редокс пар, одновременно присутствующих в силикатном расплаве, хорошо известно и широко используется в промышленном стекловарении (например, применение окислов мышьяка или церия для окисления FeO в стекольных расплавах с целью устранения нежелательной окраски). Характер взаимодействия каких-либо двух редокс пар может быть предсказан при сопоставлении их стандартных электродных потенциалов в водных растворах (табл. 3.2). Любой окисел в этой таблице будет окисляться любым другим, расположенным выше, причем, чем больше разница в E_0 , тем сильнее взаимодействие между этими редокс парами. Экспериментальные исследования в силикатных расплавах [82], в общем, подтверждают эту зависимость.

Т а б л и ц а 3.2

Стандартные окислительные потенциалы в растворах*

Электродный процесс	E^0 , В
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,808
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Eu}^{3+} + e = \text{Eu}^{2+}$	-0,429

Данные взяты из работы [13, табл.25].

Необходимо отметить, однако, что несмотря на активное изучение взаимодействия различных редокс пар в широком спектре составов [20,59, 93, 95-97], не существует единого мнения о механизме этого взаимодействия

и об адекватности редокс отношений в расплавах и соответствующих стеклах. Шрайбер с соавторами [95, 97] считает, что соотношение различных форм переходных элементов, одновременно присутствующих в стекле, отражает то взаимное влияние этих редокс пар, которое осуществляется в расплаве при температуре опыта. По мнению Гола [80], во время эксперимента в каждой редокс паре независимо друг от друга устанавливается равновесие с атмосферой печи, соответствующее температуре расплава. Во время закалки образца, вследствие того, что диффузия кислорода в расплаве является чрезвычайно медленным процессом, равновесие с атмосферой печи нарушается. Происходит взаимное окисление-восстановление элементов переменной валентности, обладающих различным средством к кислороду, в условиях его дефицита.

Используя аналогичный подход, Лахири с соавторами [59] сумел количественно рассчитать взаимное влияние пар $Mn^{3+}/Mn^{2+} - Ae^{5+}/Ae^{3+}$ и $Mn^{3+}/Mn^{2+} - Ce^{4+}/Ce^{3+}$ при охлаждении боросиликатного стекла от $1000^{\circ}C$ до комнатной температуры. Показана хорошая сходимость расчетных данных с экспериментом.

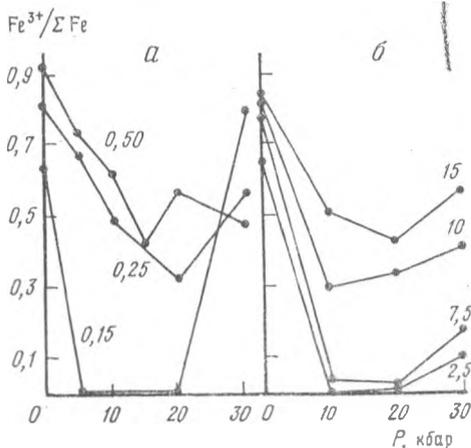
Влияние давления

До сих пор мы рассматривали влияние различных факторов на окислительно-восстановительное состояние элементов переменной валентности в расплавах при 1 атм общего давления.

Влияние давления на окислительно-восстановительные реакции типа (3.1) практически не изучено в связи с экспериментальными трудностями фиксации при изменении давления других параметров.

Мо с соавторами [66], изучая плотность силикатных многокомпонентных расплавов в интервале температур $1220-1560^{\circ}C$, обнаружил, что парциальный мольный объем FeO значительно меньше, чем парциальный мольный объем Fe_2O_3 . Следовательно, увеличение давления в этих расплавах при постоянстве других параметров должно способствовать восстановлению Fe_2O_3 до FeO . По расчетам авторов, для сохранения исходного соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в изотермических условиях необходимо увеличение f_{O_2} на 1-1,5 порядка в зависимости от температуры при возрастании давления от 1 атм до 10 кбар. И хотя в работе Ланге и Кармайкла [60] экспериментальные данные [66] уточнены и дополнены другими, оценки Мо с соавторами в общем остаются справедливыми.

В 1978 г. Мисен и Бирго [73] при экспериментальном изучении расплавов системы жадеит-аквит в запаянных ампулах обнаружили значительное уменьшение величины $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ при повышении давления от 1 атм до 10-20 кбар (рис. 3.3, а). При больших давлениях после прохождения минимума снова наблюдается увеличение соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Была также показана значительная зависимость степени восстановления Fe^{3+} от валовой концентрации железа в расплаве. Первоначально авторы полагали, что восстановление трехвалентного железа связано с деполимеризацией расплавов при



Р и с. 5.3. Зависимость валентного состава железа от давления в расплавах жадеит-акмита (а) и дисиликата натрия-окись железа (б) при температуре соответственно 1450° и 1400°С, по данным [71,73]

Цифры означают мольную долю акмита (а) и процентное содержание Fe_2O_3 (б) в соответствующем исходном расплаве

увеличении давления, и что деполимеризация вызывается переходом алюминия из тетраэдрической координации в октаэдрическую. Позднее было показано, что восстановление железа происходит и в безалюминистой системе [71]. Это позволяет предположить, что восстановление Fe^{3+} скорее всего связано с различной устойчивостью при высоких давлениях комплексов двух- и трехвалентного железа.

х х х

Из всего изложенного можно сделать следующие выводы относительно общих законов влияния на соотношение редокс форм элементов переменной валентности интенсивных и экстенсивных параметров.

1. Зависимость логарифма соотношения концентраций двух разновалентных форм элементов переменной валентности от логарифма летучести кислорода подчиняется уравнению (3.5) и представляет собой прямую с угловым коэффициентом $n/4$, где n — количество электронов, участвующих в редокс обмене. Этот факт хочется подчеркнуть особо, поскольку в дальнейшем он будет использован нами для оценки по кривым зависимости относительных концентраций Cu^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+} и Su^{2+} от $lg fO_2$ абсолютных концентраций всех разновалентных форм изученных элементов.

2. Окислительно-восстановительные реакции типа (3.1) являются экзотермическими, т.е. повышение температуры вызывает увеличение, а понижение температуры — уменьшение в расплавах доли восстановленной формы элементов переменной валентности.

3. При рассмотрении зависимости валентного состояния элементов от состава расплава, по-видимому, недостаточно формальных описаний реакций типа (3.1). Необходимо учитывать, в какой координации, т.е. в виде каких комплексов присутствуют в расплаве разновалентные ионы данного элемента.

4. Во время закалки силикатных расплавов вследствие отсутствия равновесия с газовой фазой и разной степенью сродства к кислороду редокс

пар, одновременно присутствующих в расплаве, возможно их взаимное окисление-восстановление.

5. Повышение дзделения в закрытой системе вызывает восстановление определенной части исходного трехвалентного железа в модельных силикатных расплавах, причем восстановление тем сильнее, чем меньше в расплаве валовая концентрация железа.

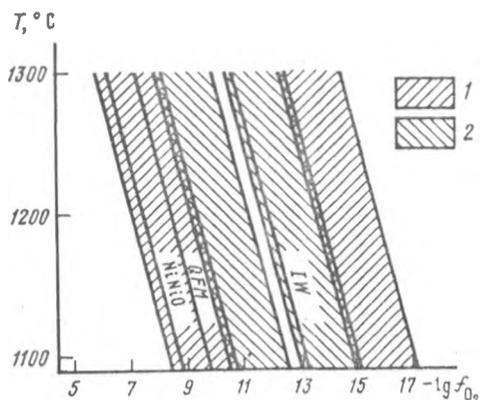
Влияние фугитивности кислорода на валентное состояние хрома, ванадия, никеля и меди в силикатных расплавах при 1 атм общего давления

В данном разделе рассматриваются результаты экспериментального определения влияния летучести кислорода на соотношение разновалентных форм никеля, хрома, ванадия и меди при 1 атм общего давления. Главной целью исследований является определение областей f_{O_2} , в которых может преобладать та или иная валентная форма изученных элементов. Подобные определения представляются важными для оценки роли окислительно-восстановительного режима на фракционирование этих элементов при образовании или кристаллизации магмы, поскольку изменение валентного состояния, а следовательно, заряда и радиуса иона, приводит обычно к полнейшему изменению геохимических особенностей данного элемента.

Эксперименты при нормальном давлении не позволяют охарактеризовать возможное влияние летучести кислорода во всем интервале P-T условий формирования базальтов. Однако они, по-видимому, являются достаточно хорошим приближением для характеристики окислительно-восстановительных реакций в магматических расплавах приповерхностных магматических камер.

Методика экспериментов

Эксперименты при 1 атм. общего давления велись методом петли на высокотемпературной установке с регулируемой летучестью кислорода [8]. На нашей установке требуемая f_{O_2} задается пропусканием через рабочую зону печи смеси газов H_2 и CO_2 . Смесь готовится с помощью смесителя, принцип работы которого основан на точном измерении с помощью простейшего водного манометра скорости потока каждого из газов, проходящих через специально подобранные капилляры. В настоящее время откалибровано две пары капилляров для водорода и углекислоты и собрано два смесителя. Интервал задаваемой фугитивности кислорода в атмосфере печи с помощью газовой смеси H_2/CO_2 превышает 8 порядков (рис. 2.4). С учетом использования в качестве атмосферы печи воздуха и чистой углекислоты этот интервал расширяется еще на 5-8 порядков. Суммарная расчетная ошибка задаваемой фугитивности кислорода (в единицах $lg f_{O_2}$), включающая в себя погрешность калибровочных кривых используемых капилляров и возможную ошибку в половину цены деления на каждом колене манометра, не превышает $\pm 0,3$.



Р и с.3.4. Интервал летучести кислорода, задаваемый газовой смесью H_2-CO_2 с помощью смесителей I и 2

Ошибка в определении температуры в экспериментах с помощью термпары типа ТП, калиброванной по точке плавления золота, составляет $\pm 2^\circ C$.

Для экспериментов была выбрана модельная система альбит-анортит-диопсид (состав $40Ab20An40Di$, мол.%), которая в первом приближении может рассматриваться как безжелезистый аналог базальтовых расплавов [69].

Учитывая вариации природных базальтов, отметим, что наш состав соизмерим с ними по концентрации SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и суммарному содержанию щелочей. По своим структурным характеристикам ($NBO/T=0,8$) он также сопоставим с природными базальтами ($NBO/T=0,6-0,9$ [77]).

Смесь готовилась путем механического смешения в шимовой ступке под действием окислов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и карбонатов Na_2CO_3 и $CaCO_3$ в соответствующих пропорциях (суммарным весом 1-2 г) в течение нескольких часов. После прокаливаний в муфеле при температуре $600^\circ C$ и разложения карбонатов добавлялся изучаемый элемент переменной валентности ($CuO - 1,00$; $NiO - 1,13$; $V_2O_4 - 0,75$; $Cr_2O_3 - 0,12$ мас.%); полученный состав вновь перемешивался в течение нескольких часов. Тщательно выполненный микрондовый анализ матрицы экспериментальных образцов с ванадием (табл.3.3) показывает, что выбранная процедура гарантирует сходимость содержания петрогенных элементов (за исключением Na_2O , потеря которого из образцов обсуждается ниже) во всех образцах серии и тем более гомогенность в пределах каждого образца.

Для всех экспериментов была выбрана температура около $1300^\circ C$. С одной стороны, она более реальна для магматических расплавов, чем $1400-1500^\circ C$, часто используемая экспериментаторами [62, 63, 79, 81, 84, 92, 94, 97, 106, 107], с другой стороны, гарантирует достаточно быстрое достижение равновесия между валентными формами изучаемых элементов. Так, Килик с соавторами [55] показал, что при $1350^\circ C$ в андезитовом расплаве равновесие Fe^{3+}/Fe^{2+} достигается менее, чем за 5 ч, а Преснелл [83] нашел, что в системе $Fe-Di-Fe-O$ для равновесия

Т а б л и ц а 3.3.

данные микрозондового анализа матрицы образцов
с добавкой ванадия, мас. %

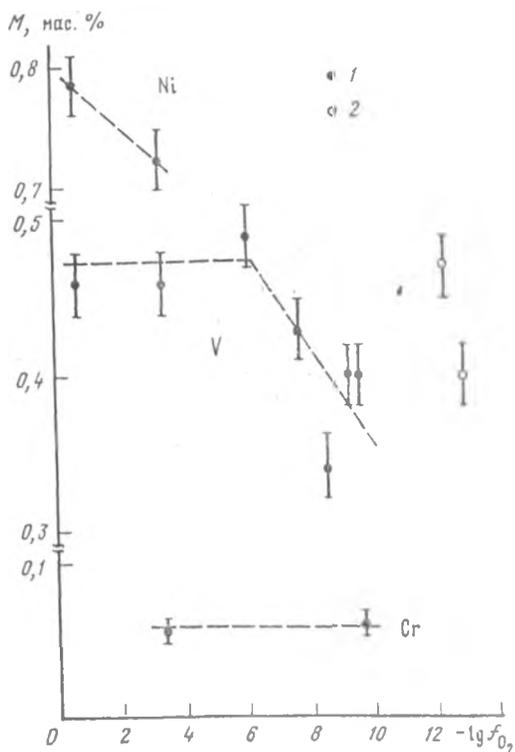
$N - \lg f_{O_2}$	№ ан.	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Сумма
0,68	1	5,00	6,67	13,04	59,50	15,49	99,70
	2	4,91	6,84	12,62	59,58	15,15	99,10
	3	4,96	6,75	12,73	60,57	15,23	100,26
	ср.(3)	4,95	6,76	12,80	59,69	15,29	99,69
3,4	1	4,84	6,85	12,83	60,06	15,23	99,81
	2	4,94	6,82	12,82	60,14	14,90	99,62
	3	4,85	6,85	12,86	60,05	15,48	100,09
	4	4,89	6,79	12,58	59,45	15,05	98,78
	ср.(4)	4,88	6,83	12,77	59,92	15,17	99,57
6,1	ср.(3)	4,81	6,65	12,62	59,51	14,99	98,78
7,7	ср.(4)	4,36	6,76	12,69	60,15	15,23	99,39
8,5	ср.(5)	3,08	6,82	12,80	59,80	15,19	97,69
9,3	ср.(12)	2,76	6,97	13,04	61,31	15,34	99,42
9,7	ср.(2)	3,74	7,00	12,63	59,90	14,20	97,47
12,5	ср.(6)	0,53	7,23	13,32	61,95	15,77	98,80
13,0	ср.(3)	0,40	7,59	13,18	62,36	16,23	99,76

при $1300^\circ C$ достаточно 3 ч. Наши кинетические исследования с расплавом высокоглиноземистого базальта при $1295^\circ C$ и $f_{O_2} = 10^{-3,4}$ атм показывают, что при $\tau > 1$ ч соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в пределах ошибки химического титрования остается постоянным. Кроме того, выполненные нами опыты с медью при $f_{O_2} = 10^{-6}$ атм, т.е. в области преимущественного существования в расплаве одновалентной меди, показали, что образцы с $\tau = 1$, и 3 ч уже не дадут линии Cu^{2+} на спектрах ЭПР.

Итак, мы полагаем, что редокс равновесие в нашей системе при температуре $1300^\circ C$ достигается за несколько часов. Большинство опытов проведено с выдержкой 12-16 ч, и лишь единичные опыты с ванадием выполнены с $\tau = 6$ ч.

Одним из преимуществ метода петли является уменьшение диффузии переходных элементов из расплава в платину за счет резкого снижения отношения образец/контейнер. Тем не менее, определенные потери переходных элементов наблюдаются и при этой методике, особенно при низких значениях летучести кислорода (рис.3.5).

Сравнение данных по концентрации в образцах различных переходных элементов показывает, что увеличение потерь никеля с уменьшением f_{O_2} наблюдается уже в наиболее окислительных условиях, уход ванадия резко



Р и с.3.5. Концентрация никеля, ванадия, хрома в экспериментальных стеклах в зависимости от летучести кислорода и времени выдержки

1 - 12-16 ч, 2 - 6 ч

возрастает при $f_{O_2} < 10^{-6}$ атм, а концентрация хрома в стекле не меняется в широком интервале летучести кислорода. Эти различия могут быть объяснены следующим образом. По мнению Дональдсона [35], потеря железа в платину контейнера связана с реакцией типа

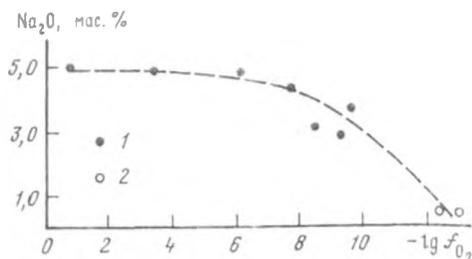


Аналогичные реакции могут быть написаны и для других элементов переменной валентности. Очевидно, что чем больше в расплаве доля восстановленной формы переходного элемента, тем выше должны быть потери этого элемента в платину. Позднее нами будет показано, что никель в расплаве находится в двухвалентной форме даже в наиболее окислительных условиях (Ni^{3+} практически отсутствует), доля восстановленных форм ванадия (V^{4+} и V^{5+}) резко увеличивается при $f_{O_2} < 10^{-6}$ атм, а хром даже в восстановительных условиях остается преимущественно трехвалентным ($Cr^{2+} < 40\%$). Именно с этим связан, по-видимому, различный характер ухода в платину никеля, ванадия и хрома.

Отрицательной чертой метода петли является вынос определенной доли щелочей из образца газовым потоком буферизирующей смеси [33, 35, 36]. Как показывают наши эксперименты (рис.3.6), потеря натрия из образца при $f_{O_2} > 10^{-6}$ атм не превышает 3% от его исходной концентрации. В на-

Р и с.3.6. Концентрация Na_2O в экспериментальных стеклах в зависимости от летучести кислорода и времени выдержки

1 - 12-16 ч, 2 - 6 ч



в более восстановительных условиях, даже несмотря на относительно короткое время выдержки, теряется около 90% исходного Na_2O .

Таким образом, методические исследования позволяют заключить, что при проведении экспериментов методом петли на высокотемпературной установке с регулируемой летучестью кислорода 12-16-ти часовой выдержки при 1300°C достаточно для достижения равновесного соотношения разновалентных форм никеля, хрома, ванадия и меди в модельном расплаве. При этом вплоть до летучести кислорода, соответствующей буферу NiNiO потери натрия, хрома, никеля и ванадия из образцов незначительны.

Определение соотношения концентраций разновалентных форм элементов переменной валентности методом ЭПР

Электронный парамагнитный резонанс, открытый Л.К.Завойским в 1944г., в настоящее время чаще всего используется для качественного или полуколичественного определения валентного состояния парамагнитных примесей, типа химической связи, структуры радиационных электронно-дырочных центров в минералах различного генезиса. Его применение для количественных оценок концентраций разновалентных форм элементов переменной валентности в стеклах и кристаллах еще не получило широкого распространения, хотя примеры подобных исследований уже имеются [67, 68, 94, 97].

Прежде, чем перейти к описанию полученных спектров, изложим коротко сущность метода ЭПР.

Пусть в какой-либо матрице (кристалл, стекло, раствор) присутствуют молекулы или ионы, имеющие один или несколько неспаренных S-электронов. В отсутствие внешнего магнитного поля спины электронов не ориентированы и энергия электрона двукратно вырождена по спину. Наложение постоянного магнитного поля H_0 снимает спиновое вырождение, т.е. электрон имеет два значения энергии в соответствии со спиновыми квантовыми числами $M_s = +1/2$ и $-1/2$. Разность энергий между спиновыми подуровнями определяется выражением

$$\Delta E = g\mu H_0, \quad (3.15)$$

где g - фактор спектроскопического расщепления (g -фактор), μ - магнетон Бора, H_0 - напряженность магнитного поля. При тепловом равновесии нижнее состояние заселено электронами несколько больше верхнего.

Если образец облучать высокочастотным магнитным полем H с перпендикулярной к H_0 ориентацией магнитного вектора, то при определенной частоте ν этого поля происходит резонансное поглощение энергии, которое и фиксируется в виде спектра ЭПР на осциллографе или самописце. В современных спектрометрах используется постоянная частота ν высокочастотного магнитного поля H ($\nu \sim 9500$ МГц - X-диапазон, $\nu \sim 36000$ МГц - Q-диапазон), а напряженность внешнего магнитного поля H_0 плавно изменяется. Из условия резонанса

$$h\nu = g\beta H_0, \quad (3.16)$$

где h - постоянная Планка, находим выражение для g -фактора, служащего характеристикой данного вида иона в данной матрице

$$g = h\nu / \beta H_0. \quad (3.17)$$

В простейшем случае для изолированной молекулы с одним неспаренным электроном $g = 2,0023$, однако, на практике встречаются более сложные случаи:

1. Наблюдаемая величина g -фактора часто отличается от теоретического значения для свободного электрона, равного 2,0023. Такое отклонение может быть объяснено вкладом в магнетизм орбитальной составляющей.

2. При исследовании ориентированных монокристаллов можно наблюдать явление магнитной анизотропии. Наличие анизотропии означает, что величина g -фактора, а следовательно и резонансная частота, зависят от ориентации кристалла по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Величину g -фактора в каком-либо произвольно выбранном направлении можно выразить в виде результирующего тензора, составляющими которого являются главные значения тензора g_x, g_y, g_z в направлении трех взаимно перпендикулярных осей. В ряде случаев два главных значения g_x и g_y равны между собой. Тогда говорят об аксиальной симметрии и значения компонент g -тензора обозначают как g_{\parallel} и g_{\perp} - компоненты в направлениях соответственно параллельном и перпендикулярном магнитному полю.

3. Слабое магнитное поле атомного ядра может вызывать расщепление линий спектров ЭПР, т.е. появление так называемой сверхтонкой структуры (СТС) спектра.

Исследуемые нами ионы имеют следующие электронные конфигурации:



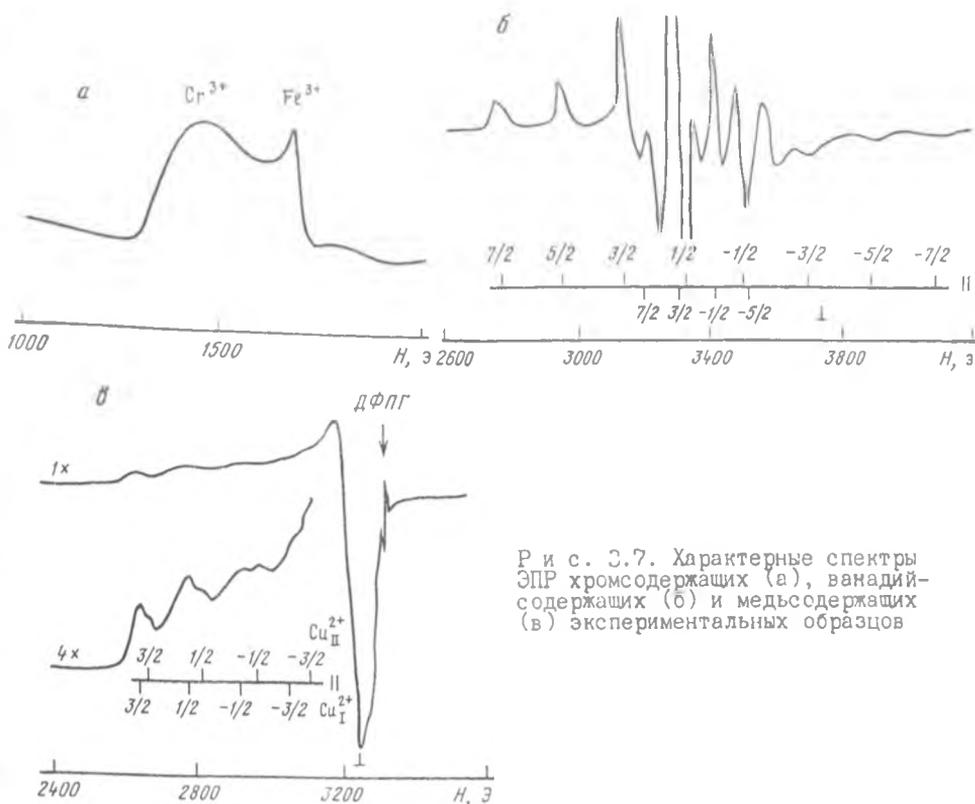
Запись спектров ЭПР образцов, содержащих перечисленные ионы, проводили с помощью спектрометров РЭ-1306 и "Radiopan" "9E/X-2542 в X-диапазоне при комнатной температуре. В качестве стандарта развертки магнитного поля использовали Mn^{2+} в MgO . Метка поля служит ради-

кал дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) с известным $g=2,0086$. Образцы в виде преимущественно целых капель (булек) или кусочков размером 1-3 мм помещались в кварцевую трубку диаметром 3 мм. Особенности полученных спектров приводятся ниже.

Стекла, содержащие никель. В настоящее время данные по спектроскопии ЭПР силикатных стекол, содержащих Ni^{3+} , отсутствуют. Однако известна работа [10] по спектроскопии халькогенидных стекол, содержащих малые добавки никеля. Съемка спектров ЭПР проводилась на приборе РЭ-1306 в X-диапазоне при температурах 77-470 К. Соотношение $Ni^{3+}/\Sigma Ni$ оценено в 10^{-3} . Показано, что сигнал Ni^{3+} представляет собой одиночную, слегка асимметричную линию с $g_{ср.} = 2,102 \pm 0,05$, причем параметры спектров не меняются при изменении концентрации никеля в стекле, температуры съемки и, что особенно важно, состава стекла. Следовательно, мы можем предположить, что при переходе к силикатным стеклам параметры спектров Ni^{3+} не должны существенно изменяться. Съемка наших образцов на аналогичном приборе при температурах 77 и $300^{\circ}K$ показала отсутствие линии с $g \approx 2$. Таким образом, даже в наиболее окисленных наших образцах, содержащих никель, концентрация Ni^{3+} , по-видимому, пренебрежимо мала.

Стекла, содержащие хром и микропримесь железа. Трехвалентный хром в образцах идентифицируется как слабо асимметричная линия с $g = 5,08 \pm 0,10$. Присутствие в исходной смеси микропримеси парамагнитных ионов Fe^{3+} ($g = 4,38 \pm 0,10$) делает невозможным определение амплитуды линии Cr^{3+} в наиболее окисленном образце ($f_{O_2} = 0,21$ атм). Образцы после опытов в восстановительных условиях на спектрах ЭПР дают хорошо разрешающиеся линии трехвалентных желез и хрома (рис.3.7,в). Полученные нами значения g -фактора с учетом ошибок близки к литературным данным: 5,25 для Cr^{3+} [94] и 4,27 для Fe^{3+} ([1], приложение ПБ).

Стекла, содержащие ванадий. Характерный для исследуемых образцов спектр со сверхтонкой структурой (СТС) от ядер $51V$ представлен на рис. 3.7,б. Параметры спин-гамильтониана полученных спектров: $g_{н.} = 1,937 \pm 0,001$; $A_{н.} = (162 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $g_1 = 1,964 \pm 0,001$; $A_1 = (48 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ - очень хорошо согласуются с параметрами спектров ванадия-иона (V^{2+}) в силикатных стеклах различного состава ([1], приложение ПБ): $g_{н.} = 1,94-1,95$; $A_{н.} = (159-170) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $g_1 = 1,98-1,99$; $A_1 = (50-65) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Относительная концентрация четырехвалентного ванадия в образцах определялась преимущественно по интенсивности компонент СТС, соответствующих проекции ядерного спина $m_y = 7/2$ и $5/2$ параллельной ориентации, поскольку они не перекрываются другими компонентами СТС спектров ванадия. Сравнение спектров показало, что интенсивность всех без исключения компонент СТС, показанных на рис.3.7,б, изменяется пропорционально от образца к образцу. Поэтому в случаях, когда интенсивность пиков $m_y = 7/2$ и $5/2$ параллельной ориен-



Р и с. 3.7. Характерные спектры ЭПР хромсодержащих (а), ванадийсодержащих (б) и медьсодержащих (в) экспериментальных образцов

тации была невелика, сравнение образцов проводилось и по другим линиям спектра.

Стекла, содержащие медь. Характерный спектр образцов, содержащих двухвалентную медь, показан на рис.3.7,в и имеет следующие параметры: $g_{II} = 2,34 \pm 0,01$; $A_{II} = (143 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $g_I = 2,05 \pm 0,01$. Наши данные совпадают в пределах ошибки с параметрами меди в синтетических гранитных стеклах [24]: $g_{II} = 2,37 \pm 0,2$; $A_{II} = (140 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $g_I = 2,06 \pm 0,1$; $A_I = (26 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, однако в нашем случае условия съемки не позволили получить расщепление линии g_I . Данные параметры спектров ЭПР характерны для ионов Cu^{2+} , находящиеся в октаэдрическом окружении, слегка вытянутом по одной из осей 4-го порядка [24]. Относительная концентрация двухвалентной меди в образцах определялась по интенсивности линии g_I . Необходимо отметить, что спектр Cu^{2+} осложняется наличием дополнительных линий с $g_{II} = 2,31 \pm 0,02$ и $A_{II} = (160 \pm 10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (см. рис.3.7,в). По-видимому, это связано с тем, что помимо основной формы (Cu_I^{2+}) незначительная часть меди (Cu_{II}^{2+}) находится в несколько ином кислородном окружении. Хосонэ с соавторами [497] в натрий-силикатном стекле также обнаружили двухвалентную медь в

разном координационном окружении: Cu_I с $g_{II} = 2,29$ и $A_{II} = 160 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и Cu_{II} с $g_{II} = 2,23$ и $A_{II} = 160 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Авторы показали, что форма Cu_I представляет собой Cu^{2+} в октаэдрическом окружении, вытянутом вдоль оси z , а Cu_{II} - Cu^{2+} в микрокластерах (звездочках) ортосиликата. Хотя приведенные цифры несколько отличаются от полученных нами, Δg_{II} и ΔA_{II} между Cu_I^{2+} и Cu_{II}^{2+} совпадают в обоих случаях. Кроме того, наш состав потенциально содержит диопсид. Поэтому можно предположить, что и в нашем случае Cu_{II}^{2+} представляет собой медь в микрокластерах диопсида.

Принципы определения концентрации разновалентных форм элементов переменной валентности. Концентрация парамагнитных частиц пропорциональна площади под кривой поглощения спектра ЭПР $I \propto (\Delta H)^2$, где I и ΔH - соответственно амплитуда и ширина линии. Если состав матрицы, содержащий какой-либо неизменный парамагнитный ион и концентрация этих ионов достаточно мала, то ширина линии остается постоянной. Морис и Хаскин [67] показали это экспериментально для Ca^{3+} и Eu^{2+} в стеклах анортитового состава, а Шрайбер с соавторами [97] для Ti^{3+} , Eu^{2+} и Cr^{3+} в стеклах состава форстерит-анортит-диопсид и форстерит-анортит-кварц. Ими также найдена строгая пропорциональность амплитуды соответствующей линии на спектрах ЭПР и концентрации в стекле соответствующего иона.

Во всех сериях наших экспериментов ширина линии зависит от фугитивности кислорода и, следовательно, мы можем принять, что концентрация соответствующего иона в каждом образце серии пропорциональна амплитуде линии на спектрограмме. Таким образом, для каждой серии экспериментов, приводя интенсивность линии на спектрограмме соответствующего образца к единице веса валовой концентрации данного элемента в образце, мы можем найти зависимость относительной концентрации определяемой валентной формы этого элемента в образцах от фугитивности кислорода. Многократная съемка спектров в разные дни и на разных спектрометрах показала, что воспроизводимость соотношения интенсивности линий двух любых образцов серии обычно не хуже 10 отн.%. Точность взвешивания образцов не менее 0,5%. Точность определения валовой концентрации элементов (микроспектральный анализ) составляет около 10 отн. % для Cr и 5 отн. % для V , Cu и Ni . Таким образом, с ошибкой, не превышающей обычно 15-20%, мы можем найти зависимость изменения относительной концентрации определенной валентной формы элемента от фугитивности кислорода.

Переход к абсолютным концентрациям разновалентных форм элементов переменной валентности встречает определенные трудности, главным образом, в связи с необходимостью наличия эталона с известной концентрацией определяемого иона и учета погрешностей, возникающих при сравнении площадей под кривыми поглощения на спектрах ЭПР эталона и образца [18]. Это приводит к отказу некоторых авторов от использования эталонов как таковых и применением ими предварительной калибровки относительной интенсивности сигнала изучаемого иона на спектрах ЭПР от его концентрации,

найденной каким-либо другим методом, например, с помощью редокс титрования [97]. Нами использован иной подход. Все наши эксперименты выполнены при различных значениях летучести кислорода, но в изотермических условиях и с расплавом одного состава. А в этом случае, как уже отмечалось, зависимость соотношения разновалентных форм элементов переменной валентности от f_{O_2} подчиняется уравнению (3.5). Покажем, каким образом этот факт может быть использован для перехода от относительной концентрации в образцах серии какой-либо одной валентной формы к абсолютным концентрациям всех валентных форм в каждом образце серии. Проанализируем отдельно два варианта: возможность сосуществования в расплаве двух и трех разновалентных форм элементов переменной валентности.

Сосуществование двух валентных форм. Рассмотрим для определенности случай, когда $n = 1$, т.е.

$$\lg \frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}} = \frac{1}{4} \lg f_{O_2} + A. \quad (3.18)$$

Пусть ЭПР позволяет нам определять относительную концентрацию $M^{(m+1)+}$. Тогда в образце после эксперимента в наиболее окислительных условиях $(\lg f_{O_2})_0$ концентрация $M^{(m+1)+}$ максимальная. В более восстановительных условиях при $(\lg f_{O_2})_1$ концентрация $M^{(m+1)+}$ падает. Сравнивая уравнение (3.18) для этих значений f_{O_2} , имеем

$$\lg \left(\frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}} \right)_1 = \lg \left(\frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}} \right)_0 + \frac{1}{4} [(\lg f_{O_2})_1 - (\lg f_{O_2})_0]. \quad (3.19)$$

Тогда уже сама форма кривой зависимости $\frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}}$ от $\Delta \lg f_{O_2}$ (рис.3.8) позволяет оценить $\lg \left(\frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}} \right)_0$ и найти параметр A согласно уравнению

$$A = \lg \left(\frac{M^{(m+1)+}}{M^{m+}} \right)_0 - \frac{1}{4} (\lg f_{O_2})_0. \quad (3.20)$$

Знание параметра A позволяет по уравнению (3.18) рассчитать соотношение разновалентных форм M во всем интервале f_{O_2} .

Предложенный формализм использован нами для определения соотношений Cr^{3+}/Cr^{2+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^{+} .

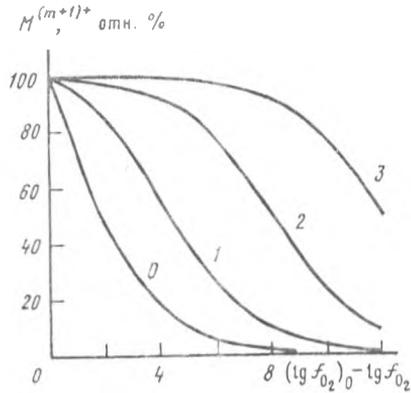
Сосуществование трех валентных форм. В расплаве могут одновременно присутствовать и три валентные формы элемента $M: M^{k+}$, M^{l+} и M^{m+} .

Пусть для определенности $l = k - 1 = m + 1$.

Тогда справедливы уравнения

$$\lg \left(\frac{M^{k+}}{M^{l+}} \right) = A_1 + \frac{1}{4} \lg f_{O_2}, \quad (3.21)$$

Р и с. 3.8. Теоретический вид зависимости относительной концентрации $M^{(m+1)+}$ от летучести кислорода в случае сосуществования в расплаве двух валентных форм M для различных значений $\lg(M^{(m+1)+}) / M^{(m+)+}$ (цифры у кривых)



$$\lg(M^{1+}/M^{m+}) = A_2 + \frac{1}{4} \lg f_{O_2}, \quad (3.22)$$

$$\lg(M^{k+}/M^{m+}) = (A_1 + A_2) + \frac{1}{2} \lg f_{O_2}. \quad (3.23)$$

Два из них независимы, а третье может быть получено комбинацией остальных. Пусть ЭПР позволяет определять относительную концентрацию M в промежуточной степени окисления. Решая совместно уравнения (3.21) и (3.22) и принимая сумму валентных форм M за единицу, находим долю M в промежуточной степени окисления

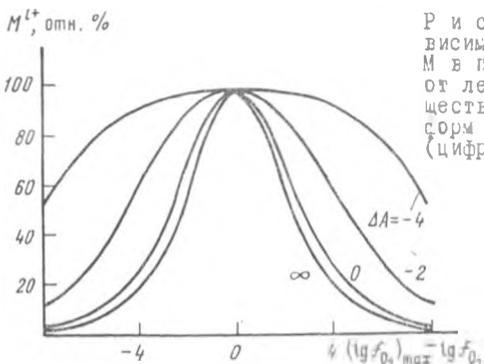
$$M^{1+} = [1 + 10^{(A_1 + \frac{1}{4} \lg f_{O_2})} + 10^{-(A_2 + \frac{1}{4} \lg f_{O_2})}]^{-1}. \quad (3.24)$$

Кривая зависимости M^{1+} от $\lg f_{O_2}$ имеет максимум, который характеризуется параметрами

$$M_{\max}^{1+} = [1 + 2 \cdot 10^{0,5(A_1 - A_2)}]^{-1}, \quad (3.25)$$

$$(\lg f_{O_2})_{\max} = -2(A_1 + A_2). \quad (3.26)$$

На рис.3.9 представлена зависимость M^{1+}/M_{\max}^{1+} от фугитивности кислорода. Нетрудно видеть, что положение максимума на оси $\lg f_{O_2}$ определяется суммой параметров $A_1 + A_2$, а характер кривой — разностью этих параметров. Следовательно, мы можем оценить значения A_1 и A_2 и определить соотношение всех валентных форм M во всем интервале f_{O_2} .



Р и с. 3.9. Теоретический вид зависимости относительной концентрации M в промежуточной степени окисления от летучести кислорода в случае сосуществования в расплаве трехвалентных форм M для различных значений ΔA (цифры у кривых)

Этот формализм использован нами для определения концентрации трех-, четырех- и пятивалентного ванадия в экспериментальных стеклах.

Итак, нами разработана методика определения соотношения разновалентных форм элементов переменной валентности в экспериментальных образцах на основании термодинамических представлений о характере зависимости искомого соотношения в силикатных расплавах от летучести кислорода и результатов ЭПР-спектроскопии данных образцов по изменению относительной концентрации одной из валентных форм исследуемых элементов.

Результаты экспериментальных исследований

Валентное состояние никеля. Экспериментальные стекла, содержащие никель, — прозрачные и однородные. Образцы после опытов при $f_{O_2} = 0,21$ и $10^{-3,4}$ атм имеют одинаковый темно-коричневый цвет.

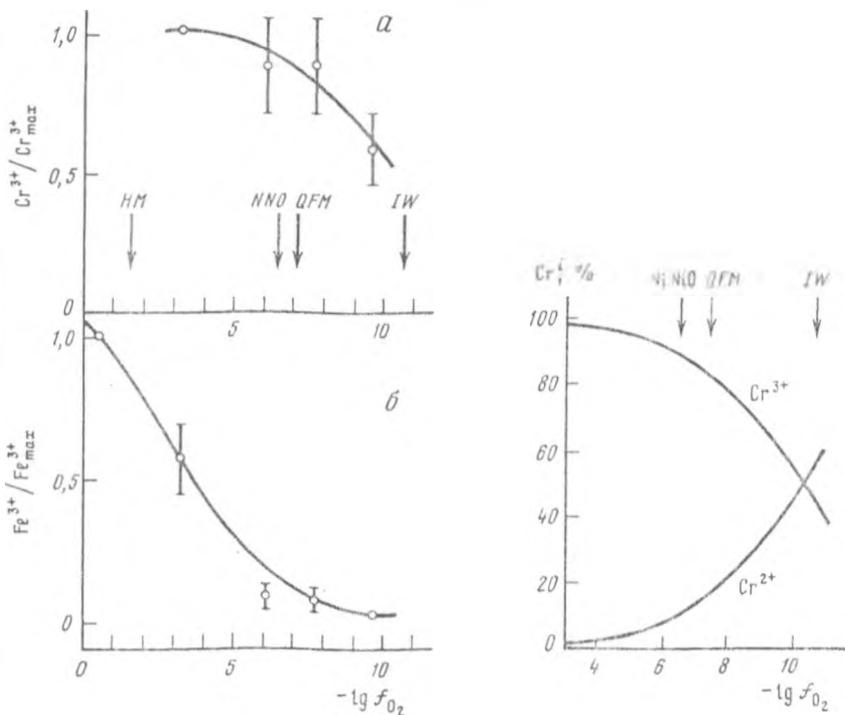
Отсутствие линии Ni^{3+} на спектрах ЭПР позволяет предположить, что в расплаве данного состава даже в наиболее окислительных условиях ($f_{O_2} = 0,21$ атм) практически весь никель является двухвалентным. Исходя из чувствительности прибора, веса образца и валовой концентрации никеля в них, мы можем оценить, что соотношение $Ni^{3+}/\Sigma Ni \leq 10^{-3}$. По данным Джонстона [53], при той же летучести кислорода и при температуре $1085^{\circ}C$ в расплаве состава $Na_2Si_2O_5$ соотношение $Ni^{3+}/\Sigma Ni = 2 \cdot 10^{-2}$. В предыдущем разделе нами отмечалось, что, как повышение температуры, так и понижение концентрации щелочей в расплаве, вызывает уменьшение доли окисленной формы элементов переменной валентности. Поэтому наше утверждение о практически полном отсутствии трехвалентного никеля в расплаве состава $40Ab\ 20An\ 40Di$ (т.е. гораздо менее щелочном, чем состав $Na_2O \cdot 2SiO_2$) при температуре $1300^{\circ}C$ согласуется с данными Джонстона [53].

Валентное состояние хрома и микропримеси железа. Все экспериментальные стекла прозрачны и однородны. Образец, плавленный при $f_{O_2} = 0,21$ атм и характеризующийся равновесием Cr^{6+}/Cr^{3+} [79,94], имеет интенсивный травянисто-зеленый цвет. Образцы после опытов в

более восстановительных условиях, характеризующиеся равновесием $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, имеют цвет, постепенно меняющийся от голубовато-зеленого до аквамаринного.

Исходная смесь готовилась из химических реактивов класса х.ч. и ч.д.а, и полученный состав содержал около 0,01 мас.% железа (полуколичественный спектральный анализ, аналитик В.В.Губанова). Этой концентрации оказалось достаточно для определения его окислительно-восстановительного состояния наряду с хромом.

График зависимости относительной концентрации Cr^{3+} (а) и Fe^{3+} (б), по данным ЭПР, приведен на рис.3.10. В соответствии с формализмом, изложенным выше, находим, что соотношение разновалентных форм хрома в расплаве может быть описано следующим уравнением:



Р и с.3.10. Зависимость относительной концентрации Cr^{3+} (а) и Fe^{3+} (б) от f_{O_2} (по данным ЭПР)

Cr_{max} - концентрация при $f_{\text{O}_2} = 10^{-3,4}$ атм, Fe_{max} - концентрация при $f_{\text{O}_2} = 0,21$ атм

Стрелками показаны значения f_{O_2} соответствующих твердых буферов при 1300°C

Р и с. 3.11. Концентрация разновалентных форм хрома (в % от ξCr) в расплаве 40Аб20Ам40Дл при 1300°C

$$\lg(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = \frac{1}{4} \lg f_{\text{O}_2} + (2,55 \pm 0,1). \quad (3.27)$$

Таким образом, при $f_{\text{O}_2} = 10^{-3,4}$ атм трехвалентный хром составляет около 96% от общей концентрации хрома, и цифра эта понижается до 57% при $f_{\text{O}_2} = 10^{-9,7}$ атм, т.е. в изученной системе даже в наиболее восстановительных условиях не менее половины всего хрома является трехвалентным (рис.3.11). Наши данные хорошо согласуются с данными авторов [93], полученными для близкого состава в этой же системе при температуре 1250°C и $f_{\text{O}_2} = 10^{-13,5}$ атм. Экстраполяция их результатов в окислительную область дает, что при $f_{\text{O}_2} = 10^{-3,4}$ атм практически весь хром должен быть трехвалентным.

Аналогичные расчеты проведены для железа. Соотношение его разновалентных форм может быть описано уравнением

$$\lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{4} \lg f_{\text{O}_2} + 0,8. \quad (3.28)$$

Отметим, что значение параметра А для железа носит оценочный характер, поскольку количественные данные по его валовой концентрации в экспериментальных стеклах отсутствуют. Если уравнение (3.28) справедливо, то при $f_{\text{O}_2} = 0,21$ атм около 80% от общего содержания железа находится в трехвалентном состоянии. При $f_{\text{O}_2} = 10^{-9,7}$ атм доля Fe^{3+} составляет около 2%, т.е. почти все железо находится в восстановленной форме.

Валентное состояние ванадия. Все полученные в опытах образцы прозрачные и гомогенные. Их цвет меняется от практически бесцветного, характерного для стекол после опытов в окислительной обстановке, через дымчатый до темно-коричневого, характерного для стекол после опытов в наиболее восстановительных условиях.

Зависимость концентрации V^{4+} по данным ЭПР от $\lg f_{\text{O}_2}$ показана на рис.3.12. Характерной особенностью этой зависимости является возрастание концентрации V^{4+} в интервале f_{O_2} от 0,21 до $10^{-7,8}$ атм и уменьшение в интервале f_{O_2} от $10^{-8,5}$ до 10^{-13} атм, что связано со сменой равновесия $\text{V}^{5+} / \text{V}^{4+}$ на равновесие $\text{V}^{4+} / \text{V}^{3+}$.

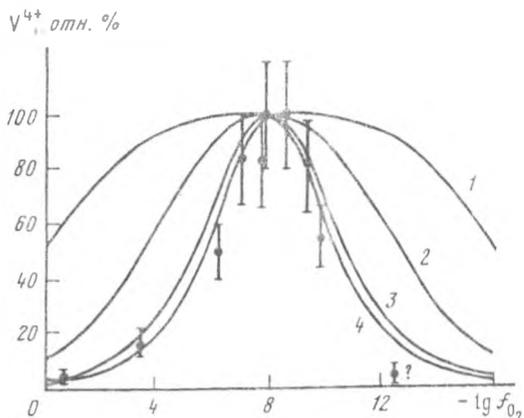
При условии постоянства температуры и состава расплава соотношение всех разновалентных форм ванадия может быть описано двумя независимыми уравнениями

$$\lg(\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}) = A_1 + \frac{1}{4} \lg f_{\text{O}_2} \quad (3.29)$$

$$\lg(\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}) = A_2 + \frac{1}{4} \lg f_{\text{O}_2}. \quad (3.30)$$

Р и с. 3.12. Зависимость относительной концентрации V^{4+} в экспериментальных стеклах от летучести кислорода (по данным ЭИР)

1-4 - расчетные кривые относительной концентрации V^{4+} соответственной для $\Delta A = -4, -2, 0$ и $A \rightarrow 0$

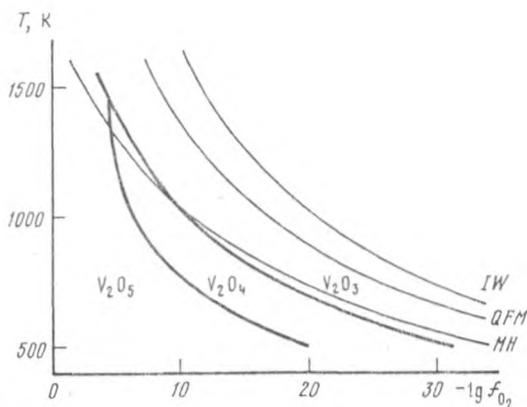
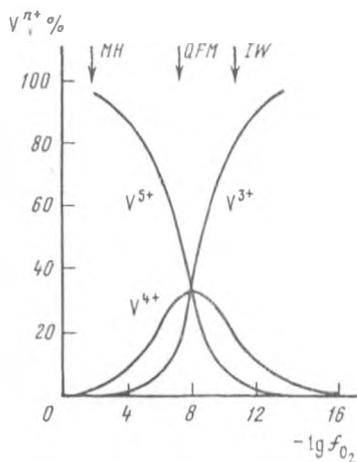


Выше нами показано, как по форме зависимости относительной концентрации элемента в промежуточной степени окисления (в данном случае V^{4+}) от летучести кислорода можно оценить параметры A_1 и A_2 . Поскольку $(\lg f_{O_2})_{\max} \approx -8$, сумма параметров $A_1 + A_2 \approx 4$. На рис.3.12 показаны также расчетные кривые для различных $\Delta A = A_1 - A_2$. Как видим, точки относительной концентрации V^{4+} для опытов при fugitivности кислорода $10^{-12,5}$ и 10^{-13} эти лежат ниже минимальной теоретической кривой, что может быть связано с некоторым изменением $\gamma_{V^{4+}}$ (т.е. A_1) и теоретического угла наклона уравнений (3.29) и (3.30) в наиболее восстановительных условиях. Тем не менее, эти точки являются хорошим подтверждением существования максимума V^{4+} на графике 3.12. Экспериментальные данные согласуются с расчетными кривыми, для которых нижний предел ΔA вряд ли меньше нуля. Верхний предел оценить нельзя, так как при больших значениях ΔA расчетные кривые для различных ΔA лежат близко друг к другу.

Таким образом, концентрация V^{4+} в точке максимума, по-видимому, не превышает 30-35%, и основным равновесием в расплаве является равновесие V^{5+}/V^{3+} . Кривые зависимости все всех валентных форм ванадия в широком интервале f_{O_2} для $A_1=A_2=2$ показаны на рис.3.13. В области f_{O_2} , соответствующей буферу QFM, концентрации всех валентных форм ванадия сопоставимы, хотя V^{5+} несколько преобладает. В более восстановительных условиях доля V^{3+} начинает резко нарастать

Прежде, чем сравнивать наши экспериментальные данные с литературными, рассмотрим влияние температуры и состава расплава на соотношение разновалентных форм ванадия.

Поскольку повышение температуры стабилизирует более восстановленную форму элементов переменной валентности, то сумма параметров A_1 и A_2 будет убывать. Следовательно, повышение температуры сдвигает мак-



Р и с.3.13. Концентрация разновалентных форм ванадия (в % от $\sum V$) в расплаве состава $40Ab20An4Odi$ при $1300^{\circ}C$; $A_1=A_2=2$

Р и с.3.14. $T - f_{O_2}$ поля устойчивости оксидов ванадия
Термодинамические данные для расчетов взяты из [86]

симум V^{4+} в окислительную область, понижение - в восстановительную. Изменение величины максимума определяется относительным изменением параметров A_1 и A_2 . Расчеты показывают, что в бинарной системе $V-O$ увеличение температуры сужает область f_{O_2} , где существует окисел V_2O_4 (рис.3.14), т.е. можно предположить, что в силикатных системах с ванадием увеличение температуры будет приводить к уменьшению максимума V^{4+} . По-видимому, это характерно для большинства элементов переменной валентности, и, в частности, экспериментально подтверждается для U^{5+} в триаде $U^{6+} - U^{5+} - U^{4+}$ [96] и для Cr^{3+} в триаде $Cr^{6+} - Cr^{3+} - Cr^{2+}$ [94]. Таким образом, при высоких температурах во всем интервале f_{O_2} доля V^{4+} , по-видимому, пренебрежимо мала. И наоборот, при относительно низких температурах при определенных значениях f_{O_2} доля V^{4+} может быть существенной.

х х х

При обсуждении общих закономерностей редокс реакции мы уже отмечали, что с повышением щелочности расплава возрастает доля окисленной формы элементов переменной валентности. Другими словами, с увеличением содержания щелочей максимум V^{4+} должен сдвигаться в восстановительную область, поскольку сумма параметров A_1 и A_2 возрастает.

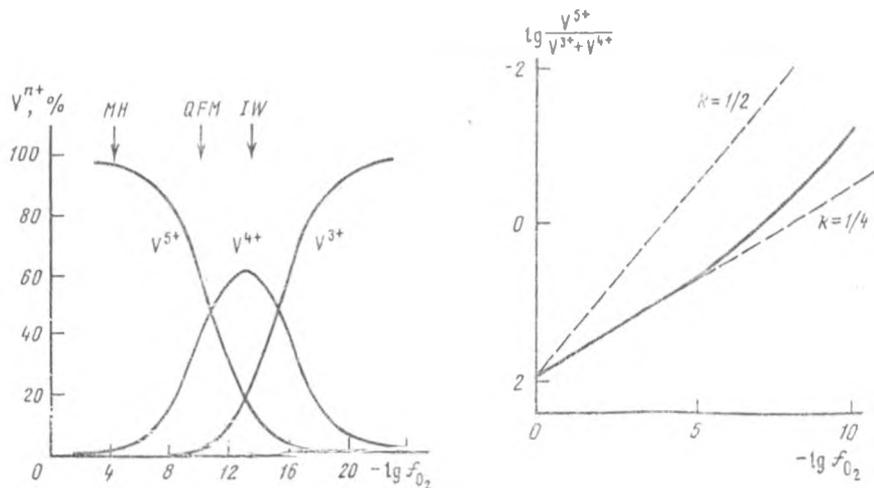
Джонстон [53] изучал валентное состояние ванадия в системе $Na_2O \cdot 2SiO_2$ при температуре $1085^{\circ}C$ в интервале f_{O_2} от $10^{-4,4}$ до 10^{-18} аты.

Более низкая температура и более высокая щелочность расплавов по сравнению с нашими экспериментами предполагают значительное смещение максимума V^{4+} в восстановительную область. Так оно и есть. Обработка экспериментальных данных Джонстона методом наименьших квадратов показывает, что соотношения V^{5+}/V^{4+} и V^{4+}/V^{5+} хорошо описывается уравнениями типа (3.29) и (3.30), причем $A_1 \approx 2,7$ и $A_2 \approx 3,8$. Расчетные кривые зависимости относительной концентрации всех валентных форм ванадия от f_{O_2} (рис.3.15) показывают, что в отличие от нашей системы при f_{O_2} , соответствующей буферу QFM, доля V^{3+} еще пренебрежимо мала.

Существует еще одна экспериментальная работа по изучению валентного состояния ванадия в силикатных расплавах. Крайбер с соавторами [92] нашел, что в интервале f_{O_2} от 1 до 10^{-7} атм при температуре $1500^\circ C$ в расплавах состава форстерит-анортит-диоксид и форстерит-анортит-кварц справедливы следующие уравнения:

$$\lg(V^{5+}/V^{4+}) = 0,23 \lg f_{O_2} + 0,9, \quad (3.31)$$

$$\lg(V^{5+}/V^{4+}) = 0,24 \lg f_{O_2} + 0,7. \quad (3.32)$$



Р и с.3.15. Концентрация разновалентных форм ванадия (в % от ΣV) в расплаве состава $Na_2Si_2O_5$ при $1085^\circ C$

Построено по экспериментальным данным [53/

Р и с. 3.16. Теоретический вид зависимости величины $\lg(V^{5+}/(V^{3+}+V^{4+}))$ от летучести кислорода при условии $A_1-A_2=2$

пунктиром показаны прямые с соответствующим угловым коэффициентом.

Исходя из этих уравнений, находим, что при f_{O_2} , соответствующей буферу QFM ($10^{-5,5}$ атм) доля V^{5+} составляет 20-30% от общего содержания ванадия. Малая доля наиболее окисленной формы ванадия находится в полном соответствии с гораздо более высокой температурой экспериментов этих авторов (1500°C) по сравнению с нашими (1300°C) и тем более температурой опытов Джонстона (1085°C). Однако авторы [92] считают, что основной восстановленной формой ванадия в расплаве является V^{4+} , а не V^{3+} . Титруя совместно ($V^{4+} + V^{3+}$) и полагая концентрацию V^{3+} пренебрежимо малой, они вычисляют концентрацию V^{5+} по разности валовой концентрации ванадия и концентрации V^{4+} . Хорошее совпадение углового коэффициента прямой зависимости $\lg(V^{5+}/V^{4+})$ от $\lg f_{O_2}$ с теоретическим наклоном $\frac{1}{4}$ авторы работы считают достаточным обоснованием правильности своего утверждения (в случае равновесия V^{5+}/V^{3+} угловой коэффициент должен быть близок к $1/2$). Однако это неверно. На рис.3.16 показан график зависимости $\lg(V^{5+}/(V^{4+} + V^{3+}))$ от $\lg f_{O_2}$, построенный по нашим данным ($A_1 = A_2 = 2$). Как видим, в широком интервале летучести кислорода построенная кривая близка к прямой наклона $1/4$, а не $1/2$, хотя нами убедительно показано, что основной восстановленной валентной формой ванадия является V^{3+} , а не V^{4+} . К сожалению, отсутствие аналитических данных в работе [92] и большой разброс точек на экспериментальных прямых не позволяет найти параметры A_1 и A_2 и восстановить соотношения всех валентных форм ванадия в изученных расплавах.

Валентное состояние и растворимость меди. Все полученные образцы прозрачные и гомогенные. Из всех экспериментальных стекол только два наиболее окисленных, дающих линию Cu^{2+} на спектрах ЭПР, окрашены в бирюзовый цвет. Остальные образцы бесцветные, вследствие падения концентрации Cu^{2+} , отвечающей за окраску стекол, а также вследствие уменьшения валовой концентрации меди в образцах (табл.3.4). Аналогичное изменение окраски медьсодержащих стекол в зависимости от соотношения двух- и одновалентной меди найдено авторами [28,54].

По относительной интенсивности линии Cu^{2+} на спектрах ЭПР упомянутых образцов оценено, что зависимость валентного состояния меди от летучести кислорода подчиняется уравнению

$$\lg(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \frac{1}{4} \lg f_{O_2} + (0,25 \pm 0,1). \quad (3.33)$$

Таким образом, в наших экспериментах уже при $f_{O_2} = 0,21$ атм только около 55% меди находится в форме Cu^{2+} , и концентрация эта понижается до 2% при f_{O_2} , соответствующей буферу QFM (рис.3.17). Параметр $A=0,25$, найденный в наших экспериментах, совпадает в пределах ошибки с $A=0,21$, рассчитанному по результатам экспериментов Джонстона и Хелко [54] в расплаве дисиликата натрия при 1100°C . Этот факт заслуживает предположить, что валентное состояние меди не существенно за-

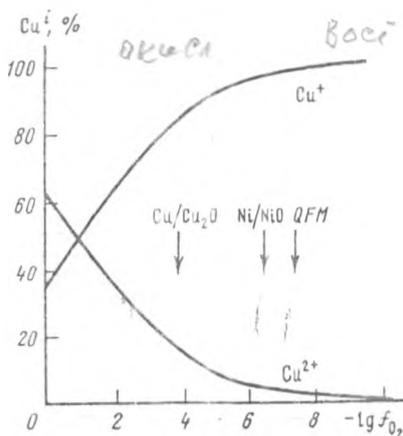
Т а б л и ц а 3.4

Условия и результаты экспериментальных исследований
в расплавах с добавками меди

$-\lg f_{O_2}$	$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	Материал пегли	Окраска стекла	Cu, мас. %	Наличие линии Cu^{2+} на сп.ЭПР
0,68	1290	16,5	Платина	Бирюзовая	0,380(1)*	+
3,4	1295	16,0	То же	То же	0,274(6)	+
6,1	1305	1,0	"	Бесцветная	0,425(4)	-
6,1	1305	3,0	"	То же	0,188(4)	-
6,1	1306	16,5	"	То же	0,042(3)	-
7,9	1305	6,0	"	"	0,017(3)	-
7,9	1301	16,0	"	"	0,020(1)	-
7,9	1304	42,0	"	"	0,005(4)	-
8,0	1298	6,0	"	"	0,011(3)	-
8,0	1298	6,0	Кварц	"	0,015(2)	-

* Валовая концентрация меди в образцах приведена по данным микрозондового анализа (аналитик Сенин В.Г.). В скобках указано количество анализируемых точек.

Р и с. 3.17. Концентрация равновалентных форм меди (в % от $Cu^{2+} + Cu^+$) в расплаве состава 40Ав 20Ап 40D1 при 1300°C Cu/Cu_2O - буферное равновесие медь-закись меди при 1300°C [104], остальные буферы те же, что и на предыдущих рисунках



висит от температуры и состава расплава. По крайней мере, в отношении температуры это подтверждается данными авторов [19] и [102] по зависимости валентного состояния меди от температуры в боратных расплавах. Найденная ими энтальпия реакции окисления меди мала и составляет соответственно - 10,0 и - 12,5 ккал/моль.

Концентрация меди в экспериментальных стеклах во всех случаях меньше исходной (0,8 мас.%) и обнаруживает явную зависимость от летучести кислорода (см. табл. 3.4). Это может быть связано с гадением раствори-

Ю.Зак. 1372

мости меди в силикатных расплавах с уменьшением f_{O_2} , как это найдено авторами работ [24,28,54]. В наших экспериментах даже в наиболее восстановительных условиях, где практически вся медь обрасывается из расплава, металлической меди в образцах не обнаружено. Попробуем тем не менее обосновать, что, по крайней мере, в образцах, полученных при низких значениях летучести кислорода, концентрация меди соответствует ее равновесной растворимости при этих условиях.

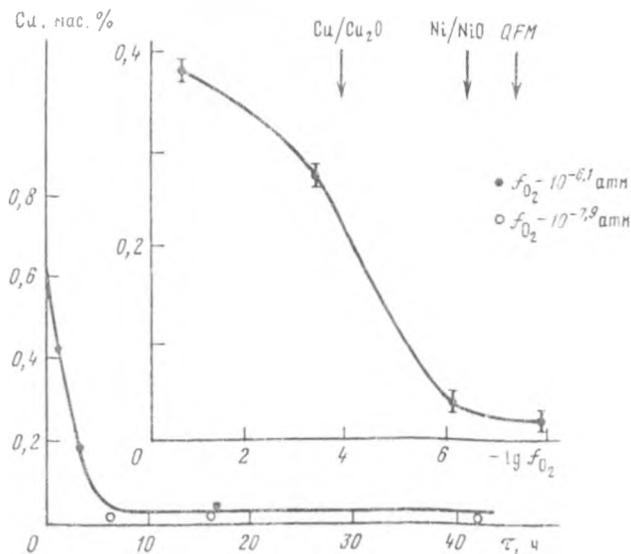
Чтобы исключить возможность ошибки, связанной с вероятностью значительного ухода меди в платину, петли в восстановительных условиях, нами проведен следующий эксперимент: при $f_{O_2} = 10^{-8}$ атм в течение 6 ч одновременно выдержано два образца: один по обычной методике на петле из платиновой проволоки, другой - в петле из плавленного кварца. Оба образца закалены на воздухе. Визуально кварцевая петля практически не растворилась в капле: наблюдалась резкая граница между белым матовым трещиноватым ("седым") кварцем петли и абсолютно прозрачной бесцветной каплей образца. По данным микрозондового анализа содержание SiO_2 возросло от 60,0 до 65,0 мас.%, и за счет этого незначительно уменьшилось содержание остальных оксидов. Концентрация меди в полученных стеклах совпадает в пределах ошибки составляет для образцов на платиновой и кварцевой петле соответственно 0,011 и 0,015 мас.%. Таким образом, низкие концентрации меди в образцах после опытов в восстановительных условиях не могут быть связаны с уходом меди в платину петли.

Опыты различной длительности показывают стабилизацию концентрации меди в расплаве при выдержке более 6 ч (рис.3.18). Во всех этих экспериментах, в том числе и с короткими выдержками, металлическая медь также не обнаружена. Ее исчезновение по мере выпадения может быть объяснено следующим образом. Наши эксперименты выполнены при температуре, существенно превышающей температуру плавления меди ($1083^{\circ}C$), поэтому, выпадающая из расплава в восстановительных условиях, металлическая медь является жидкой. Упругость паров меди над жидкой медью на 1-2 порядка выше упругости паров таких элементов, как Ni, Co, Fe (рис.3.19). Следовательно, медь является достаточно летучей, и те 0,2-0,3 мг жидкой меди, которые выпадают из расплава в восстановительных условиях, по-видимому, испаряются за время опыта. Если приведенные выше рассуждения верны, то концентрация меди при $1300^{\circ}C$ и $f_{O_2} = 10^{-6}-10^{-8}$ атм, составляющая 0,01-0,04 мас.%, соответствует растворимости меди в расплаве данного состава при этих условиях.

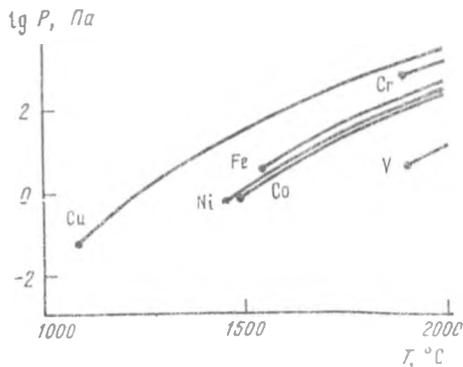
Итак, коротко резюмируя результаты экспериментальных исследований при 1 атм общего давления.

1. даже в наиболее окислительных условиях ($f_{O_2} = 0,21$ атм) никель в расплаве существует практически только в двухвалентном состоянии: $Ni^{3+}/\Sigma Ni \lesssim 10^{-3}$.

2. В интервале летучести кислорода от $10^{-5,4}$ атм до $10^{-9,7}$ атм хром в расплаве присутствует в двух- и трехвалентной форме, причем



Р и с. 3.18. Зависимость концентрации меди в экспериментальных стеклах от длительности опытов и восстановительных условиях



Р и с. 3.19. Температурная зависимость давления насыщенного пара над жидкими металлами для некоторых переходных элементов

Термодинамические данные взяты из работы [13] табл.20

доля Cr^{3+} в общей концентрации хрома при этих условиях составляет соответственно 98 и 57%.

3. В интервале летучести кислорода от 0,21 до 10^{-15} атм ванадий существует в расплаве в трех валентных состояниях: +3, +4 и +5. При этом максимальная концентрация четырехвалентного ванадия наблюдается при $f_{O_2} \approx 10^{-6}$ атм и не превышает 30-35% от общей концентрации вана-

дия. В более окислительных условиях существует преимущественно пяти-, а в более восстановленных условиях - трехвалентный ванадий.

4. В наиболее окислительных условиях ($f_{O_2} = 0,21$ атм) лишь около 55% от общей концентрации меди являются двухвалентными, и цифра эта понижается до 2% при летучести кислорода, соответствующей буферу QFM. Чрезвычайно низкая концентрация меди в расплаве (0,01-0,04 мас.%) при летучести кислорода 10^{-6} - 10^{-8} атм соответствует, по-видимому, равновесной растворимости меди в расплаве данного состава при этих условиях.

5. Если интервал летучести кислорода, характерный для земного магматизма, условно разбить на две области - окислительную (MH-QFM) и восстановительную (QFM-Iw), то в первой будут преобладать следующие валентные формы изученных элементов: Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , V^{5+} ; а во второй - Ni^{2+} , Cu^+ , Cr^{3+} , Cr^{2+} , V^{3+} , V^{4+} .

Влияние давления на окислительно-восстановительные реакции в магматических расплавах с участием железа и хрома

Образование и подъем базальтовых магм происходит в широком интервале давлений, верхний предел которых по геохимическим и геофизическим данным оценивается в 10-20 кбар. Повышение давления от 1 атм до этих значений вызывает изменение физических свойств силикатных расплавов, и связывается с изменением их структурных характеристик [58]. Это также находит свое отражение в изменении состава и порядка кристаллизующихся из расплава фаз, например, в сокращении с ростом давления первичных полей кристаллизации оливина и плагиоклаза и увеличение полей кристаллизации шпинели, клинопироксена и кварца [100]. С точки зрения термодинамики, изменение структуры расплава должно вызывать изменение активности иона кислорода, т.е. приводить к сдвигу окислительно-восстановительных реакций с участием элементов переменной валентности.

Эта мысль нашла свое подтверждение в экспериментальных исследованиях Мисена с соавторами. Их опыты в системах $NaAlSi_2O_6$ - $NaFe^{3+}Si_2O_6$ и $Na_2Si_2O_5$ -Fe-O [71, 73, 76] показали существенное уменьшение величины $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ в силикатном расплаве с повышением давления. При малой концентрации валового Fe_2O_3 в расплаве (2,5% мол.) при 10 кбар наблюдается практически полное восстановление трехвалентного железа [76]. Механизм этого явления недостаточно изучен и является предметом дискуссии [9, 66, 75, 76]. Все это делает необходимым получение новых экспериментальных данных по оценке влияния давления на окислительно-восстановительные реакции в расплавах. В данном разделе приводятся результаты таких иссле-

дований, которые осуществлены для железа на примере природного базальтового расплава и хрома на примере модельной системы ельбит-анортит-диопсид.

Выбор железа для проверки возможного эффекта влияния давления на окислительно-восстановительные реакции в базальтах вполне понятен. Этот элемент является преобладающим элементом переменной валентности основных магнетических расплавов. Нами использован образец высокоглиноземистого базальта известково-щелочной серии Камчатки (табл. 3.5). Было выбрано два варианта исходного соотношения закисного и окисного железа в базальтовом стекле. Один из них соответствует низкому соотношению $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,28$ - более характерному для базальтовых излияний, чем $Fe^{3+} = 0,7+0,9$ в модельных расплавах, использованных в подобных экспериментах Мисеном с соавторами [71, 73]. Второй - высокому соотноше-

Т а б л и ц а 3.5

Состав исходного базальта и соотношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в экспериментальных стеклах
(по данным химического анализа)

Образец (P, кбар)	FeO, мас. %	$Fe^{3+} / \Sigma Fe$
Серия с низким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe^*$		
Исходный базальт	10,74±0,30	0,22±0,03
0,00I	10,45±0,30	0,19±0,05
5	10,91±0,30	0,16±0,05
10	10,79±0,30	0,23±0,05
20	9,97±0,30	0,17±0,05
Серия с высоким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{**}$		
Стекло после плавления в платиновой чашке		
	9,78±0,17	0,82±0,02
0,00I	9,78±0,16	0,82±0,03
5	9,13±0,18	0,60±0,04
10	9,66±0,07	0,60±0,04
20	9,46±0,18	0,80±0,01

П р и м е ч а н и е. SiO_2 -51,20; TiO_2 -1,40; Al_2O_3 - 16,30; Fe_2O_3 -
3-59; Feo - 6,53; MnO - 0,17; MgO- 6,87;
CaO - 9,25; Na_2O - 2,00; K_2O - 1,56; сумма -
98,87% мас. (аналитик Е.В.Безрогова).

* Аналитик Э.Е.Коровушкина

** Аналитик О.М.Калинкина.

нию $Fe^{3+} / \Sigma Fe = 0,82$, что позволило нам в дальнейшем с помощью мессбауэровской спектроскопии решить вопрос о структурном положении трехвалентного железа в экспериментальных стеклах.

Выбор хрома для экспериментальных исследований также неслучаен. Как показали наши опыты при нормальном давлении, в интервале летучести кислорода, свойственном магматическим процессам, хром присутствует в двух- и трехвалентном состоянии, причем двухвалентный хром может достигать значительной доли в общем содержании хрома, хотя трехвалентный обычно все-таки преобладает (см. рис.3.II). Соответственно оценка влияния давления на окислительно-восстановительные реакции с его участием приобретает особое геохимическое значение в связи с проблемами распределения этого элемента между кристаллическими фазами и расплавом, а также с кристаллизацией и составом шпинелидов. Для экспериментов использован расплав состава $40Ab20An40Di$ (мол.%), содержащий 0,08 мас.% хрома, ранее исследованный нами при 1 атм общего давления и различных значениях летучести кислорода. Как уже отмечалось, состав был приготовлен путем механического смешения соответствующих реактивов марки х.ч. и ч.д.а и содержал микропримесь железа. В качестве исходного соотношения $Cr^{3+}/\Sigma Cr$ была выбрана величина, соответствующая равновесию при $p_{O_2} = 10^{-3,4}$ атм и температуре 1315°C в условиях нормального давления. Она характеризуется высокой долей Cr^{3+} , равной 98%.

Несомненно, что выбор данных составов не может способствовать решению вопроса о всех возможных последствиях влияния давления на окислительно-восстановительные реакции в магмах. На данной стадии нашего знания подобные эксперименты нужны скорее для подтверждения или отрицания важности этих эффектов в магматических реакциях.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнены на установке типа цилиндр-поршень в запаянных платиновых ампулах при температуре 1450°C и выдержке 20 мин. При подобных исследованиях возникает ряд серьезных экспериментальных трудностей, связанных с необходимостью исключения побочных факторов, воздействующих на редокс равновесия в исследуемых расплавах. Одна из них заключается в значительном поглощении железа из расплава платиновыми стенками ампул. Так например, авторы [64] нашли, что при 10 кбар и 1250°C из расплава базальта за 15 мин. теряется около 25% исходного железа. С целью уменьшения потерь железа Мисен и Вирго работали в ампулах из сплава Pt₉₅Au₅ [76]. Нами эта проблема решалась путем предварительного наплавления стекол в тех ампулах, с которыми затем проводились эксперименты при высоких давлениях.

Базальтовые стекла с низким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ были получены путем одновременной выдержки четырех ампул, содержащих по 230-240 мг истертого в пудру исходного базальта, при температуре 1315°C и

$f_{O_2} = 10^{-6,1}$ атм в течение 17 ч.

Базальтовые стекла с высоким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ получены следующим образом. Истертый в пудру исходный базальт был расплавлен в муфеле в платиновой чашке и выдержан при температуре $1400^{\circ}C$ в течение 2 ч. Полученное стекло измельчено и расфасовано в ампулы по 290-310 мг. Ампулы выдержаны одновременно при $1400^{\circ}C$ на воздухе в течение 5 ч.

После первого наплавления в ампулах модельных стекол с хромом при $1315^{\circ}C$ и $f_{O_2} = 10^{-5,4}$ атм в течение 8 ч были обнаружены исключительно глубокие мениски, практически до самого дна ампул. Поэтому полученное стекло было объединено, измельчено, вновь расфасовано по ампулам (по 145-150 мг в каждой) и наплавлено при тех же условиях в течение 7 ч.

Во всех трех сериях одна из ампул была оставлена для анализа, в остальные запаяны и использованы в экспериментах при высоких давлениях.

Таким образом, во время наплавления стекол при 1 атм железо и хром из соответствующих расплавов насыщают стенки платиновых ампул, и их потери во время экспериментов при высоких давлениях стремятся к минимуму. Из табл.3.5 видно: концентрация железа в экспериментальных образцах каждой серии близка с учетом ошибок, что доказывает незначительные потери железа из расплава в экспериментах при высоких давлениях.

Еще одна экспериментальная проблема заключается в возможности восстановления образцов водородом, диффундирующим сквозь платиновые стенки ампул. Этот водород может возникать при нагревании водосодержащих пиррофилитовых частей ансамбля высокого давления. В связи с этим нами проводилось тщательное прокаливание пиррофилитовых частей до сборки ансамбля. Кроме того, в качестве довушки для возможной оставшейся воды использовалась прослойка из пирексного стекла вокруг графитового нагревателя, а сами ампулы погружены в среду CaF_2 (см. гл. I, рис. I.1). В добавок ко всему в нашем случае возможному восстановлению образцов препятствовало: использование больших навесок (150-300 мг) и ампул большого диаметра (5 мм) со сравнительно толстыми стенками (0,2 мм); выдержка ампул при высоких температурах во время наплавления исходных стекол, что способствует перекристаллизации зерен платины, уменьшению межзерновых границ и, следовательно, резкому снижению диффузии водорода сквозь стенки ампул [30]. Учитывая все это, мы полагаем, что в наших относительно коротких, 20-минутных опытах экспериментальные ошибки за счет возможной диффузии водорода сведены к минимуму.

Еще одна трудность связана с достижением равновесия в расплавах при экспериментах малой продолжительности. Мисен и Вирго [76] специально исследовали этот вопрос. Им показано, что в расплаве дисиликата натрия при $1400^{\circ}C$ и давлении 10 кбар полное восстановление исходного трехвалентного железа достигается менее, чем за одну минуту. Поэтому мы полагаем, что 20-минутной выдержки во всех наших экспери-

Таблица 3.6

Значения параметров МС⁵⁷Fe базальтовых стекол

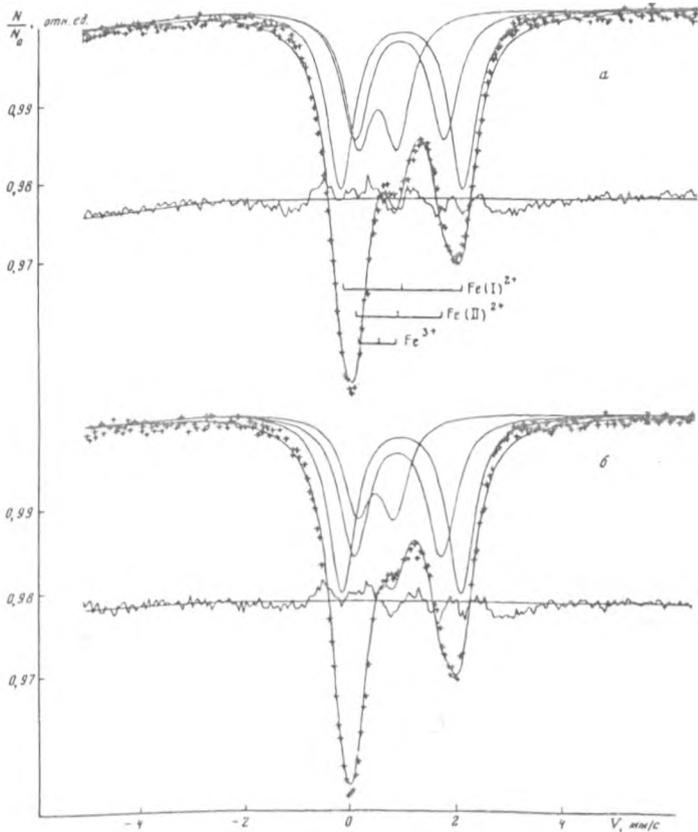
Серия	Р, кбар	Вид иона (дублет)	б (мм/с)	Δ (мм/с)	Г, мм/с	S, %
			± 0,02 мм/с			± 3%
Серия с низким исходным соотношением Fe ³⁺ /Σ Fe						
Серия с низким исходным соотношением Fe ³⁺ /Fe	0,001	Fe ²⁺ _I	0,88	1,65	0,64	31,0
		Fe ³⁺ _{II}	0,93	2,27	0,61	41,0
		Fe ³⁺	0,47	0,72	0,60	28,0
	5	Fe ²⁺ _I	0,89	1,63	0,67	36,0
		Fe ²⁺ _{II}	0,96	2,23	0,62	42,0
		Fe ³⁺	0,48	0,69	0,61	22,0
	10	Fe ²⁺ _I	0,84	1,75	0,68	36,0
		Fe ²⁺ _{II}	0,99	2,20	0,58	39,4
		Fe ³⁺	0,48	0,63	0,58	24,6
	20	Fe ²⁺ _I	0,83	1,71	0,71	29,0
		Fe ²⁺ _{II}	0,98	2,17	0,59	46,0
		Fe ³⁺	0,48	0,68	0,59	25,0
Серия с высоким исходным соотношением Fe ³⁺ /Σ Fe						
Серия с высоким исходным соотношением Fe ³⁺ /Fe	0,001	Fe ²⁺	0,82	2,37	0,77	18,4
		Fe ³⁺ _{терр.}	0,32	1,46	0,52	31,6
	5	Fe ³⁺ _{окт.}	0,37	0,84	0,67	50,0
		Fe ²⁺	0,93	2,15	0,80	55,7
		Fe ³⁺ _{терр.}	0,38	1,30	0,67	5,0
	10	Fe ³⁺ _{окт.}	0,50	0,67	0,63	39,3
		Fe ²⁺	0,94	2,13	0,80	48,6
		Fe ³⁺ _{терр.}	0,37	1,52	0,60	14,0
	20	Fe ³⁺ _{окт.}	0,47	0,74	0,68	37,4
		Fe ²⁺	0,88	2,32	0,80	25,7
		Fe ³⁺ _{терр.}	0,36	1,46	0,61	29,8
			Fe ³⁺ _{окт.}	0,42	0,85	0,65

ментах, выполненных к тому же при более высокой температуре, достаточно для достижения равновесия.

Анализ экспериментальных образцов, т.е. определение соотношения разновалентных форм железа и его структурного положения в базальтовых стеклах, проводился методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Мессбауэровские спектры (МС) получены при 300 К на спектрометре типа NZ производства ВНР, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источников использованы ^{57}Co в паллади и ^{57}Co в хроме. Все изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha = \text{Fe}$. Эффективная толщина поглотителей составляла 0,1 мг/см² по ^{57}Fe . Спектры обрабатывались на ЭВМ БЭСМ-6 по программе " γ -спектр". В процессе обработки МС представлялись суперпозицией различного числа дублетов $3 \leq n \leq 9$, при этом площади (S) и полуширины (Γ) линий в дублете задавались одинаковыми по величине. Изменение числа задаваемых дублетов не приводило к сколько-нибудь существенному изменению величины $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$. Значения параметров дублетов в случае модели обработки МС с $n = 3$ для стекол обеих серий приведены в табл. 3.6, а характерные спектры - на рис.3.20, 3.21.

В связи с дискуссией по вопросу о возможном несоответствии величин отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, полученных с помощью мессбауэровской спектроскопии и химического анализа, Мисеном с соавторами проведено специальное исследование [70] и показано их хорошее совпадение. Для контроля цифр, полученных методом мессбауэровской спектроскопии, нами использован химический анализ экспериментальных базальтовых стекол. Анализ стекол серии с низким исходным соотношением $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ выполнен на навесках около 10 мг, что позволило определить эту величину с точностью около 20%. Химический анализ серии высокоокисленных стекол выполнен с навесками 25-30 мг в соответствии с методикой [14], что позволило поднять точность определения отношения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ до 2-7%. С учетом ошибок методов мессбауэровская спектроскопия и химический анализ показали близкие результаты (рис.3.22,а).

Относительная концентрация трехвалентного хрома и микропримеси железа в модельных силикатных стеклах определялась методом ЭПР в соответствии с процедурой, описанной ранее. Поскольку ширина линий ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} на спектрах ЭПР образцов, полученных при различных давлениях, оставалась постоянной, интенсивность этих линий может служить для определения относительной концентрации данных ионов. При этом валовая концентрация хрома в образцах найдена с помощью атомно-абсорбционного анализа (аналитики Л.Н.Баных и Е.В.Сорокина). Использование больших навесок (75-90 мг) позволило определить искомую концентрацию с точностью около 1%. Данные микрозондового анализа единичных зерен экспериментальных образцов согласуются с полученными цифрами (рис.3.22, б). Валовая концентрация микропримеси железа в хромосодержащих стеклах нами не определялась, но мы полагаем, что вследствие ее малой величины



Р и с. 3.20. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe (300°K) базальтовых стекол серии с низким исходным соотношением $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ после опытов при 1 атм (А) и 5 кбар (б)

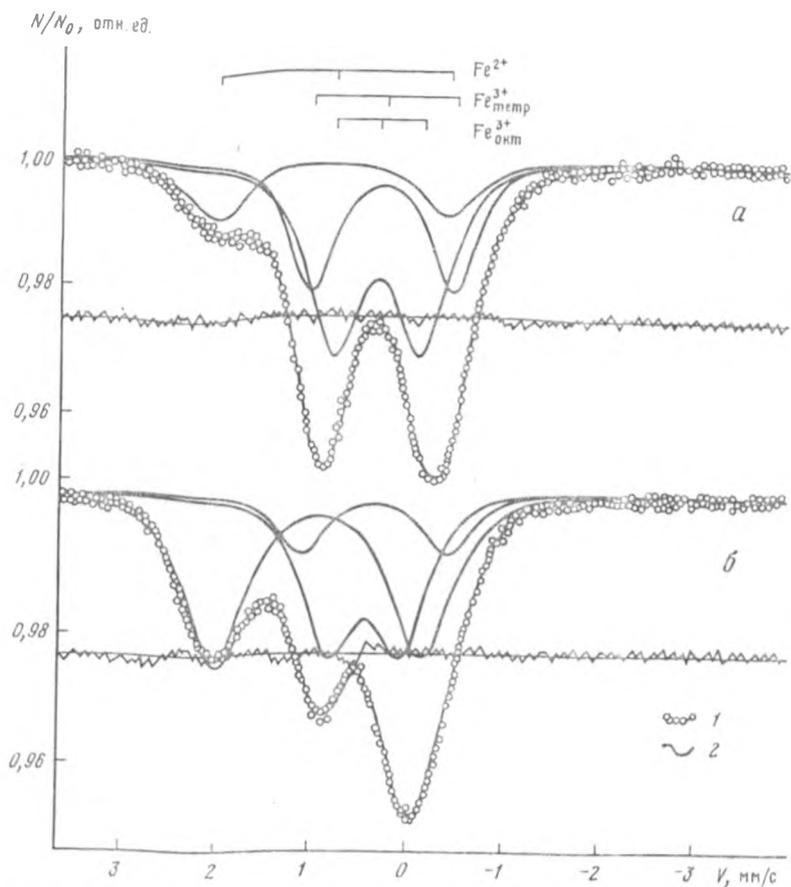
1 - экспериментальные спектры, 2 - расчетные

и невысокой длительности опытов, уход железа в платину в ходе экспериментов незначительный.

Результаты экспериментальных исследований

Все базальтовые стекла визуально однородные и не обнаруживают под микроскопом закалочных фаз.

По данным мессбауэровских определений соотношения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (рис.3.23), в базальтовом расплаве при давлении 5 кбар восстанавливается не более 30% исходного трехвалентного железа. При дальнейшем увеличении давления до 20 кбар данное соотношение практически возвращается к начальной величине. Базальтовые расплавы с низким исходным соотношением $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ менее подвержены восстановлению, чем расплавы с

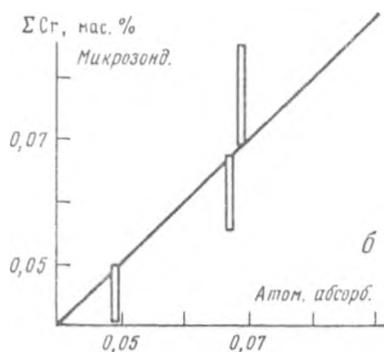
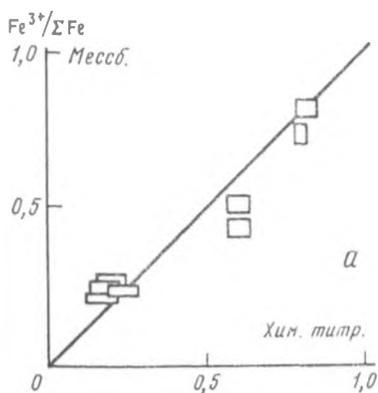


Р и с. 3.21. Мессбауэровские спектры ^{56}Fe (300 $^{\circ}\text{K}$) базальтовых стекол серии с высоким исходным соотношением $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ после опытов при 1 атм (а) и 5 кбар (б)

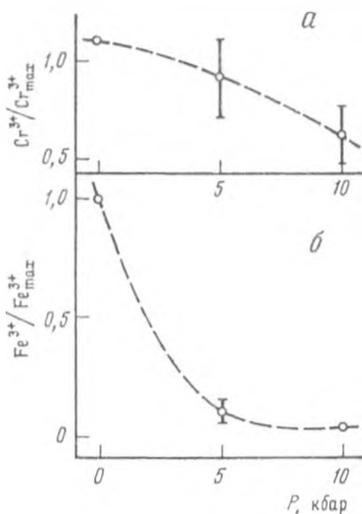
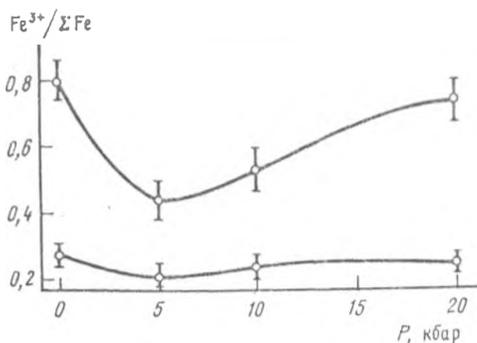
1 - экспериментальные спектры, 2 - расчетные

высоким исходным соотношением. Сравнение наших данных и результатов авторов работ [71, 73] показывает, что природные базальтовые расплавы существенно меньше подвержены влиянию давления, чем простые модельные расплавы состава жадеит-акмит и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Fe-O}$, в которых, в зависимости от валовой концентрации железа может восстанавливаться от 55 до 100% исходного Fe^{3+} . Характер кривых зависимости $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ от давления идентичен, хотя в нашем случае минимум находится в области 5 кбар, в отличие от 10-20 кбар для искусственных систем.

Все экспериментальные стекла состава 40Ab20Al40Di прозрачные, гомогенные и имеют голубовато-зеленую окраску. Микросондовый анализ отдельных точек показал, что концентрация хрома в пределах каждого образца остается постоянной в пределах ошибки анализа.



Р и с. 3.22. Сравнение методов анализа: мессбауэровской спектроскопии и химического титрования по определению $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (а), микрозондового и атомно-абсорбционного анализов по определению валовой концентрации хрома (б)



Р и с. 3.23. Зависимость от давления соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в базальтовом расплаве, по данным мессбауэровской спектроскопии экспериментальных образцов

Р и с. 3.24. Зависимость относительной концентрации Cr^{3+} (а) и микропримеси Fe^{3+} (б) в модельном расплаве системы альбит-анортит-диопсид от давления, по данным ЭПР

По данным ЭПР-спектроскопии (рис.3.24), повышение давления до 10 кбар вызывает восстановление около 40% исходного трехвалентного хрома и практически полное восстановление трехвалентного железа.

Следовательно, в отличие от соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в базальтовых расплавах, данное соотношение и соотношение $Cr^{3+}/\Sigma Cr$ в модельном расплаве альбит-анортит-диопсид до 10 кбар не обнаруживает минимума от давления.

Теперь коротко обсудим структурное положение железа в экспериментальных стеклах. Благодаря развитию физических методов исследования и, в первую очередь, мессбауэровской спектроскопии, положение железа в структуре, по крайней мере, простых безалюминистых силикатных расплавов со щелочными и щелочноземельными элементами изучено достаточно хорошо. В этих расплавах подавляющая часть ионов Fe^{2+} имеет октаэдрическую координацию [31, 40, 63, 72]. Координация Fe^{3+} в значительной мере определяется составом расплава. В соответствии с исследованием Мисена и др. [72] в бинарных системах при наличии щелочных элементов, достаточных для компенсации локального заряда Fe^{3+} , оно имеет тетраэдрическую координацию, образуя структурные группировки $KFeO_2$ и $NaFeO_2$. В системах со щелочноземельными элементами Fe^{3+} координировано октаэдрически. Однако, согласно данным других авторов, в подобных системах тетраэдрически и октаэдрически координированное трехвалентное железо присутствует в соизмеримых концентрациях [51, 63]. Данные по координации железа в природных силикатных жидкостях практически отсутствуют, поэтому полученные нами результаты имеют особое значение. Как уже отмечалось, информация о структурном положении железа в экспериментальных базальтовых стеклах получена методом мессбауэровской спектроскопии.

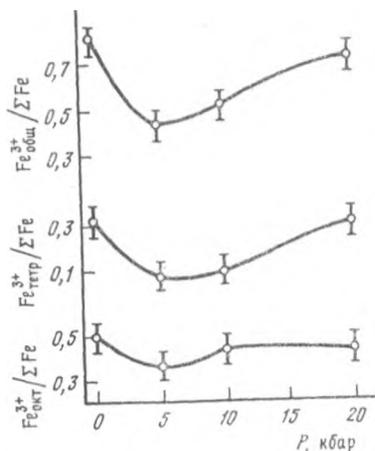
Удовлетворительное описание МС серии стекол с низким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ было достигнуто при задании трех дублетов, отвечающих $Fe^{2+}(I)$, $Fe^{2+}(II)$ и Fe^{3+} . Судя по величинам изомерного сдвига (δ), как двух-, так и трехвалентное железо имеет, в основном, октаэдрическую координацию [39]. Заметная разница в величинах квадрупольного расщепления ($\Delta_{II} > \Delta_I$) для $Fe^{2+}(I)$ и $Fe^{2+}(II)$ может быть связана с более сильной степенью искажения анионного октаэдра для $Fe^{2+}(I)$ [27]. Относительно низкая концентрация Fe^{3+} в стеклах этой серии не позволила разделить его по позициям. Изомерный сдвиг Fe^{3+} в пределах ошибки не меняется с ростом давления. Поскольку величина δ ($0,48 \pm 0,02$ мм/с) типична для октаэдрического Fe^{3+} , можно считать, что доля тетраэдрического трехвалентного железа во всех образцах серии невелика.

Сравнение значений параметров МС стекол серии с высоким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ с соответствующими значениями, известными из литературы [57, 62], позволяет огнести дублет к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , выделив при этом для трехвалентного железа тетраэдрическую и октаэдрическую координацию. Такое разделение по позициям для Fe^{3+} возможно на основании полученных значений изомерного сдвига. Обычно принято считать, что при $0,20 \leq \delta \leq 0,37$ мм/с ионы Fe^{3+} занимают в окисных сис-

темах тетраэдрические позиции, а при $\delta \geq 0,37$ мм/с - октаэдрические [59]. Этот подход основывается на экспериментальном определении δ в кристаллах с известной структурой, т.е. с заданной координацией для ионов железа, и последующем использовании полученных значений δ для изучения аморфных систем. При этом предполагается, что в процессе перехода кристалл-стекло потеря системой дальнего порядка не сопровождается изменением координации катионов, т.е., в целом, ближний порядок сохраняется. Поэтому, в первом приближении, можно приписывать дискретные значения параметрам МС стекол.

В настоящей работе, как уже отмечалось, число дублетов, на которые раскладывались экспериментальные МС, изменялись от 3 до 9. Использование моделей обработки МС с $n > 3$ незначительно в пределах погрешностей обработки влияло на величину основных определяемых в работе соотношений: $Fe^{3+}_{общ.} / \sum Fe$, $Fe^{3+}_{тетр.} / \sum Fe$ и $Fe^{3+}_{окт.} / \sum Fe$. Поэтому мы остановились на модели с $n = 3$ с разделением железа на Fe^{2+} , а также тетраэдрическое и октаэдрическое Fe^{3+} .

Зависимость приведенных выше отношений от давления (рис.3.25) доказывает, что при его увеличении основной вклад в изменение валентного



Р и с. 3.25. изменение в зависимости от давления структурного положения железа в базальтовых стеклах серии с высоким исходным соотношением $Fe^{3+} / \sum Fe$, по данным мессбауэровской спектроскопии.

состояния железа вносит $Fe^{3+}_{тетр.}$, а концентрация $Fe^{3+}_{окт.}$ менее подвержена влиянию давления.

При изучении системы $Na_2Si_2O_5-Fe-O$ авторы [75] обнаружили увеличение изомерного сдвига Fe^{3+} примерно от 0,3 мм/с при 1 атм до 0,6 мм/с при 40 кбар, а также предположили, что этот эффект связан с уменьшением доли трехвалентного железа в тетраэдрической координации с ростом давления.

Итак, мессбауэровские исследования экспериментальных образцов показали, что в базальтовом расплаве с низким отношением $Fe^{3+} / \sum Fe$ трех-

валентное железо координировано преимущественно октаэдрически, тогда как высокоокисленные расплавы содержат тетраэдрическое и октаэдрическое трехвалентное железо в соизмеримых концентрациях. Степень воздействия давления на окислительно-восстановительное состояние железа в расплаве тем больше, чем выше исходное соотношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, что связано, по-видимому, с преимущественным восстановлением тетраэдрического трехвалентного железа.

Обсуждение полученных результатов

Обобщая полученные результаты, мы приходим к выводу, что давление является важным фактором, влияющим на редокс реакции с элементами переменной валентности. Нами показано, что базальтовые расплавы с низким исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ значительно меньше подвержены влиянию давления, чем базальтовые расплавы с высоким исходным соотношением (см. рис. 3.28). Следовательно, декомпрессия природных базальтовых магм не должна приводить к столь существенному изменению их окислительно-восстановительного состояния, как это можно было бы ожидать, исходя из результатов экспериментов с простыми модельными системами.

Сравнение данных по воздействию давления на окислительно-восстановительное состояние железа в базальтовом расплаве и хрома в модельном расплаве состава альбит-анортит-диопсид показывает, что степень этого воздействия и характер его зависят, по-видимому, и от вида иона переменной валентности и от состава расплава.

Прежде, чем перейти к обсуждению возможного механизма воздействия давления на редокс реакции с элементами переменной валентности, следует отметить два момента:

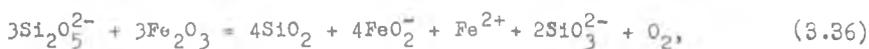
1. Нам представляется несущественным отличие температур наплавления исходных стекол от $1450^{\circ}C$, т.е. от температуры проведения экспериментов при высоких давлениях. Очевидно, что стекла с требуемыми соотношениями Fe^{3+}/Fe^{2+} и Cr^{3+}/Cr^{2+} могли бы быть приготовлены и при $1450^{\circ}C$, но при иных значениях летучести кислорода. Во всех сериях выбранные условия приготовления исходных стекол характеризуют лишь способ реализации в расплавах исходного соотношения двух- и трехвалентного железа или хрома.

2. Каким бы образом мы не записывали редокс реакции с участием железа в расплаве - в виде формальной реакции типа:



или же так, как это сделали Мисен и Вирго [73, 75], отразив перестройку структуры расплава





мы неизбежно должны предположить высвобождение некоторого количества свободного кислорода. По расчетам, в наших экспериментах с базальтовыми расплавами при восстановлении части Fe_2O_3 до FeO высвобождается не более 0,3мас.%, а в экспериментах с хромсодержащими модельными расплавами - не более 0,004мас.% кислорода. Концентрация воздуха, захваченного при запаивании ампул, не превышает 0,01мас.%. Если растворимость кислорода в исследуемых расплавах сопоставима с растворимостью такого малорастворимого газа, как CO_2 в расплаве диоксида [38], то весь кислород должен быть растворен в молекулярной форме. К аналогичным выводам пришли Мисен и Вирго [76].

Таким образом, проведенные нами эксперименты моделируют совершенно определенную ситуацию; реакцию силикатных расплавов с элементами переменной валентности на изотермическое повышение давления в условиях закрытой системы и в отсутствии газовой фазы.

Очевидно, что восстановление в наших экспериментах части трехвалентного железа или хрома до двухвалентного состояния связано с объемным эффектом соответствующих реакций. Мо с соавторами [66] показал, что при 1 атм в базальтовых расплавах разница парциальных мольных объемов FeO и Fe_2O_3 такова, что

$$\Delta V = (\bar{V}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2\bar{V}_{\text{FeO}}) > 0, \quad (3.37)$$

т.е. увеличение давления должно приводить к восстановлению части Fe_2O_3 до FeO . К сожалению, давать количественные оценки влияния давления на соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ на основании работы [66] мы не можем, поскольку при строгом подходе следует говорить о суммарном объемном эффекте двух реакций: восстановлению соответственно тетраэдрического и октаэдрического трехвалентного железа до двухвалентного. И действительно, найденный авторами [66] $\Delta \bar{V}$ получен при исследовании плотности силикатных расплавов при их равновесии с воздухом, т.е. при высокой $f_{\text{O}_2} = 0,21$ атм. Однако, согласно данным Вирго и Мисена [106, 107] и нашим результатам, окисленные базальтовые расплавы содержат трехвалентное железо преимущественно в тетраэдрической координации, а восстановленные - преимущественно в октаэдрической. Ясно, что $\Delta \bar{V}$ для этих случаев должен быть совершенно иным. Кроме того, эксперименты Мо с соавторами проведены при 1 атм общего давления, а как показано выше, при увеличении давления меняется не только соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, но и координация трехвалентного железа. Уже это должно приводить к изменению $\Delta \bar{V}$. При определенном давлении в принципе возможно и скачкообразное изменение $\Delta \bar{V}$ в результате резкого преобразования структуры расплава и даже смена его знака. В

этом случае дальнейшее увеличение давления должно вызывать окисление двухвалентного железа до трехвалентного.

Еще одна возможная причина наличия минимума на кривых зависимости $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ от давления в базальтовых расплавах может заключаться в следующем. В отсутствие газовой фазы в ампуле активность молекулярного кислорода в расплаве определяется, по-видимому, температурой, давлением и исходным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Поскольку соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} при прочих равных условиях есть функция a_{O_2} (аналогично тому, что при наличии газовой фазы это соотношение есть функция f_{O_2}),

определенный характер изменения a_{O_2} от давления может приводить к наличию минимумов на кривых зависимости $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ даже при неизменном $\Delta \bar{V}$.

Отсутствие подобных минимумов на кривых зависимости $Cr^{3+}/\Sigma Cr$ от давления в расплаве состава альбит-анортит-диопсид может быть связано с тем, что каждая валентная форма этих элементов занимает в данном модельном расплаве какое-либо одно структурное положение, а также с иным по сравнению с базальтовым расплавом характером зависимости a_{O_2} от давления.

Термодинамический анализ зависимости редокс реакций с участием железа и хрома от параметров магмообразования

В данном разделе приводятся результаты термодинамического анализа возможного влияния давления, температуры, летучести кислорода и состава расплава на окислительно-восстановительные реакции с участием железа и хрома. Он в значительной степени основан на данных экспериментальных исследований, приведенных в предыдущих разделах, и имеет своей целью распространение полученных результатов на широкий класс природных объектов.

Для термодинамического анализа поведения железа в магматических расплавах весьма важным представляется обнаружение того, что трехвалентное железо в природных базальтовых расплавах может находиться в двух позициях - тетраэдрических и октаэдрических, причем соотношение $Fe_{тетр.}^{3+}/Fe_{окт.}^{3+}$ находится в зависимости как от давления, так и от летучести кислорода. Таким образом, протекание двух конкурирующих редокс реакций с участием $Fe_{тетр.}^{3+} + Fe_{окт.}^{2+}$ должно определять специфику поведения железа в силикатных расплавах, что и будет показано далее.

Другая проблема, которую предполагается проанализировать термодинамическим путем, связана с необходимостью расширения оценок по соотношению разновалентных форм хрома от модельных расплавов до природных магматических жидкостей.

Взаимосвязь валентного состояния железа и его координация
в природных базальтовых расплавах

Мессбауэровские исследования наших экспериментальных образцов показали, что в природных базальтовых расплавах подавляющая часть Fe^{2+} имеет октаэдрическую, а Fe^{3+} - октаэдрическую и тетраэдрическую координацию. Это утверждение верно также и для модельных силикатных расплавов более простого состава [31, 40, 51, 62, 63, 76]. Возможность трехвалентного железа занимать два типа позиций - в качестве модификатора и решеткообразователя - ставит вопрос о влиянии параметров магмообразования на структурные характеристики природных расплавов основного состава, в частности, на соотношение $Fe_{тетр.}^{3+} / Fe_{окт.}^{3+}$, поскольку очевидно, что поля кристаллизации и состав железосодержащих минералов должен определяться не только концентрацией железа в той или иной валентной форме, но и его структурным положением.

Положим, что в силикатном расплаве трехвалентное октаэдрическое железо существует в виде несвязанного иона $Fe_{окт.}^{3+}$, а тетраэдрическое - в виде комплекса FeO_2^- [43, 74]. Последнее утверждение не очевидно, но наиболее вероятно. Голдман [43] экспериментально показал, что трехвалентное железо в боросиликатных стеклах существует именно в виде комплекса FeO_2^- , а не в виде более сложного комплекса $FeO^{(3-2n)-}$, $n > 2$. Однако Фокс с соавторами [40] на основании Рамановской и ИК-спектроскопии предположили, что по крайней мере в высоконатриевых стеклах системы Na_2O-SiO_2-FeO трехвалентное железо может существовать в виде тетраэдрического комплекса FeO_4^{5-} . Тем не менее, как будет показано далее, рассмотрение для простоты только комплекса FeO_2^- не должно приводить к изменению выявленных закономерностей.

Таким образом, в расплаве протекают реакции



с соответствующими константами K_1 , K_2 и K_3 .

Последняя реакция не является независимой ($K_3 = K_2 / K_1$).

Учитывая, что $a_{M_1} = \gamma_{M_1} \cdot M_1$, M_1 , a_{M_1} , и γ_{M_1} -

концентрация, активность и коэффициент активности соответствующего катиона, а также что $FeO_2^- / Fe^{2+} = Fe_{тетр.}^{3+} / Fe_{окт.}^{3+}$, имеем

$$\frac{Fe_{окт.}^{3+}}{Fe^{2+}} = K_1 \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}} \cdot f_{O_2} \cdot \frac{1}{4} \cdot a_{O^{2-}}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.41)$$

$$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = K_2 \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{FeO^-}} \cdot f_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot (a_{O^{2-}})^{\frac{3}{2}} \quad (3.42)$$

При условии, что изменение $a_{O^{2-}}$ не приводит к существенному изменению соотношений соответствующих коэффициентов активности, а T, P и $f_{O_2} = const$, величина Fe^{3+}/Fe^{2+} в соответствии с уравнениями (3.41) и (3.42) противоположным образом зависит от активности иона кислорода в расплаве.

Итак, в расплаве протекают обе конкурирующие реакции (3.38) и (3.39). Рассматривая совместно выражения (3.41) и (3.42), получим следующие соотношения:

$$\frac{Fe_{Общ}^{3+}}{Fe^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}} (f_{O_2})^{\frac{1}{4}} \left[\frac{K_1}{\gamma_{Fe^{3+}}} (a_{O^{2-}})^{-\frac{1}{2}} + \frac{K_2}{\gamma_{FeO^-}} (a_{O^{2-}})^{\frac{3}{2}} \right] \quad (3.43)$$

$$\frac{Fe_{Тетр}^{3+}}{Fe_{Окт}^{3+}} = \frac{K_2}{K_1} \frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{FeO_2^-}} (a_{O^{2-}})^2 \quad (3.44)$$

$$\frac{Fe_{Общ}^{3+}}{Fe^{2+}} = K_1 \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}} \left(\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{FeO_2^-}} \cdot f_{O_2} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\frac{Fe_{Тетр}^{3+}}{Fe_{Окт}^{3+}} \right)^{-\frac{1}{4}} \cdot$$

$$\times \left(1 + \frac{Fe_{Тетр}^{3+}}{Fe_{Окт}^{3+}} \right)$$

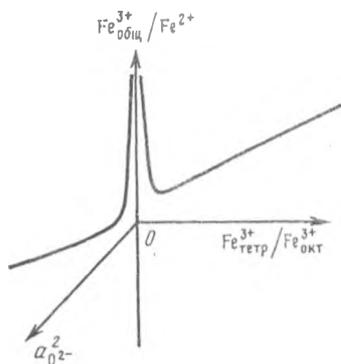
Теоретический вид этих зависимостей при постоянстве значений K_1, γ_1 и f_{O_2} представлен на рис. 3.26.

При выбранных условиях особенностью функции (3.43) является наличие минимума Fe^{3+}/Fe^{2+} при определенных значениях $a_{O^{2-}}$, появление которого обусловлено тем, что $a_{O^{2-}}$ находится в двух членах правой части уравнения (3.43) с разнонаправленным действием. Отметим теперь, что рассмотрение вместо FeO_2^- более сложного комплекса $FeO^{(3-2n)}$ с $n > 2$ приведет лишь к замене последнего члена в квадратных скобках в уравнении (3.43) членом

$$\frac{K_2}{\gamma_{\text{FeO}_n}^{(3-2n)}} \cdot (a_{\text{O}^{2-}})^{(n-\frac{1}{2})}. \quad (3.46)$$

Очевидно, что основная особенность функции (3.43) - наличие двух членов, содержащих активность иона кислорода в положительной и отрицательной степенях, а следовательно и появление минимума - сохранится.

Таким образом, следует ожидать, что при увеличении основности расплава в определенной области составов соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ может уменьшаться, а затем, после прохождения минимума, возрастать. Этот вывод подтверждается экспериментальными исследованиями Мисена и Вирго [74] в модельном расплаве системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}-\text{O}$. Ими показано, что при постоянном соотношении кремния и алюминия возрастание NBO/T за счет увеличения концентрации натрия (т.е. возрастание $a_{\text{O}^{2-}}$) приводит к сначала понижению, а затем, после прохождения минимума, к повышению величины $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Авторы отмечают, что это может быть связано с сосуществованием в расплаве по крайней мере двух различных структурных группировок трехвалентного железа. Аналогичный эффект обнаружен Вирго и Мисеном и в безалюминистом силикатном расплаве.



Р и с. 3.26. Теоретический вид зависимости валентного состояния и структурного положения железа от основности расплава

Наличие минимума в зависимости $\text{Fe}^{3+}_{\text{общ}}/\text{Fe}^{2+}$ от $a_{\text{O}^{2-}}$ ставит вопрос о характере этой зависимости для магматических расплавов основного состава. Для его выяснения обратимся к данным экспериментов по изучению соотношения двух- и трехвалентного железа в базальтовых расплавах при 1 атм общего давления как функции их состава, температуры и легучести кислорода. Эти данные сведены авторами [55,87] в уравнения регрессии типа

$$\ln(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}) = a \ln f_{\text{O}_2} + b/T + c + \sum d_i X_i, \quad (3.47)$$

где X_i и d_i - мольные доли компонентов и эмпирические коэффициенты при них. Численные значения d_i приведены в табл. 3.7. Для $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 3.7

Значения эмпирических коэффициентов d_i при мольных долях петрогенных окислов, по данным работ Сака с соавторами [87] и Киллинга с соавторами [55]

Окислы	d_i [87]	d_i [55]
SiO ₂	-2,15036	0
Al ₂ O ₃	-8,35163	-2,24
Feo	-4,49508	1,55
MgO	-5,43639	0
CaO	0,033113	2,96
Na ₂ O	3,54148	3,42
K ₂ O	4,18688	9,59

и CaO d_i положительны, для SiO₂ и Al₂O₃ - отрицательны. Следовательно, добавление явных ионов-модификаторов, т.е. увеличение $a_{O^{2-}}$ [99, 105] приводит к возрастанию Fe^{3+} / Fe^{2+} , а добавление ионов-решеткообразователей, т.е. уменьшение $a_{O^{2-}}$ - к уменьшению этого соотношения. Таким образом, природные базальтовые расплавы описываются восходящей ветвью кривой (3.43) и при увеличении $a_{O^{2-}}$ в расплаве соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} возрастает. Интересно отметить, что эмпирический коэффициент d_{MgO} в отличие от d_{CaO} имеет отрицательный знак, т.е. действие MgO аналогично компонентам SiO₂ и Al₂O₃. Возможно, что это обусловлено более сложнымведением MgO в расплавах, в частности его способностью занимать в силикатных расплавах и тетраэдрическую и октаэдрическую координации, как это показано, например, в работе [12].

Функция (3.45) также имеет минимум, причем восходящая ветвь кривой (3.45) соответствует восходящей ветви кривой (3.43). Иначе говоря, для магм основного состава изменение величины $a_{O^{2-}}$ приводит к однонаправленному изменению соотношений Fe^{3+}/Fe^{2+} и $Fe^{3+}_{тетр.} / Fe^{3+}_{окт.}$. Этот вывод находит свое подтверждение в экспериментальных исследованиях простых силикатных систем. Так, Ивamoto с соавторами [51] показал, что при 1600°C и $f_{O_2} = 3 \cdot 10^{-7}$ атм увеличение соотношения CaO/SiO₂ от 2/3 до 3/2 в бинарной системе CaO-SiO₂, содержащей 10 мол.% Fe₂O₃, приводит к однонаправленному изменению соотношения $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ примерно от 0,15 до 0,40 и $Fe^{3+}_{тетр.} / Fe^{3+}_{окт.}$ от 0,3 до 0,5.

Анализ типичных представителей главных классов базальтовых магм ([21], табл.5) с помощью уравнения (3.47) показывает, что при фикси-

рованных T^0 и f_{O_2} при переходе от океанического толита (идентичного по характеристикам $\Sigma a_i X_i$ нашему базальту) к щелочному оливиновому базальту отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} несколько увеличивается, а при переходе к пикриту и коматиту - уменьшается. Таким образом, при прочих равных условиях, щелочные расплавы по сравнению с расплавами нормальной щелочности и основные по сравнению с ультраосновными содержат большую долю Fe^{3+} в ΣFe и большую долю $Fe^{3+}_{тетр.}$ в $Fe^{3+}_{общ.}$.

Рассмотрим теперь влияние на окислительно-восстановительные реакции с участием железа температуры и фугитивности кислорода. Зависимость соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от летучести кислорода вытекает из полученных нами уравнений и эмпирического уравнения (3.47): при повышении f_{O_2} это соотношение увеличивается, т.е. доля трехвалентного железа в общей концентрации железа возрастает. Функциональная связь между $Fe^{3+}_{тетр.}/Fe^{3+}_{окт.}$ и f_{O_2} не следует прямо из выведенных нами уравнений. Поскольку независимость a_{O_2} от летучести кислорода допустимо принимать только в случае малой концентрации элементов переменной валентности, очевидно, что в природных железосодержащих расплавах изменение f_{O_2} вследствие изменения структуры расплава неизбежно приводит и к изменению a_{O_2} . Наши экспериментальные исследования показали, что природный высокоокисленный базальт имеет соотношение $Fe^{3+}/Fe^{3+}_{тетр.} = Fe^{3+}_{окт.} = 0,63$, а в восстановленном - трехвалентное железо находится преимущественно в октаэдрической координации. Т.е. изменение летучести кислорода, также как и изменение состава расплава, вызывает однонаправленное изменение соотношений Fe^{3+}/Fe^{2+} и $Fe^{3+}_{тетр.}/Fe^{3+}_{окт.}$. Это подтверждается многочисленными исследованиями в простых модельных системах. Так, например, Леви [62] показал, что в системе $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ при температуре $1550^\circ C$ при уменьшении $lg f_{O_2}$ от 0 до -3 изменение Fe^{3+}/Fe^{2+} происходит за счет восстановления именно тетраэдрического Fe^{3+} . Аналогично, в экспериментах Вирго с соавторами [107] в системе $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe-O$ получено, что в "восстановленных" расплавах относительно "окисленных" изомерный сдвиг Fe^{3+} существенно выше. Этот факт интерпретирован как уменьшение доли $Fe^{3+}_{тетр.}$ в $Fe^{3+}_{общ.}$.

в первых расплавах по сравнению со вторыми.

Численное значение минимума при постоянстве K_1 , γ_i и f_{O_2} на кривой (3-45) $Fe^{3+}_{тетр.}/Fe^{3+}_{окт.} = 1/3$. Снова отметим, что в общем случае принятие тетраэдрического комплекса FeO_n ($3-2n$) приводит к минимуму при:

$$Fe^{3+}_{тетр.}/Fe^{3+}_{окт.} = 1/(2n - 1), \quad (3.48)$$

т.е. для $n = 3, 4$ и т.д. это соотношение равно $1/5, 1/7$ и т.д. Поэтому говорить о точном значении минимума мы не можем. Однако поскольку при-

Темные базальтовые расплавы описываются, по-видимому, восходящей ветвью кривой (3-45), можно предположить, что даже при значениях летучести кислорода, соответствующих базальтовому магматизму, в природных силикатных расплавах какая-то часть Fe^{3+} неизбежно должна занимать тетраэдрическую координацию. Поэтому мы считаем, что, если модель обработки мессбауэровских спектров не включает разделение Fe^{3+} по позициям, то не следует на основании высоких значений изомерного сдвига δFe^{3+} говорить о полном отсутствии трехвалентного железа в тетраэдрической координации при низких соотношениях Fe^{5+}/Fe^{2+} , как это делается в работах [106, 107].

Влияние температуры на координацию Fe^{3+} связано с увеличением диссоциации комплексов FeO_2^- при ее возрастании [108]. В результате этого высокотемпературные расплавы по сравнению с низкотемпературными содержат не только меньшую долю Fe^{3+} в ΣFe , как это следует из уравнения (3.47), но и меньшую долю Fe^{3+} в Fe^{3+} . Это экспериментально показано авторами [63] для простых модельных систем. Отметим также, что увеличение или уменьшение температуры может вообще изменить характер влияния отдельных компонентов на окислительно-восстановительное состояние железа в расплаве [105], а следовательно, и на его структурные характеристики.

Таким образом, анализ литературных и собственных экспериментальных данных позволяет заключить, что все магматические процессы (изменение температуры, давления, летучести кислорода и состава расплава), вызывающие изменение соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве, приводят к одностороннему изменению соотношения Fe^{3+}/Fe^{3+} .

Таким образом, анализ литературных и собственных экспериментальных данных позволяет заключить, что все магматические процессы (изменение температуры, давления, летучести кислорода и состава расплава), вызывающие изменение соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве, приводят к одностороннему изменению соотношения Fe^{3+}/Fe^{3+} .

Проведенный анализ позволяет расширить данные наших экспериментальных исследований по влиянию давления на редокс реакции с участием железа на более широкий класс природных расплавов. Мы можем утверждать, что первичные ультраосновные расплавы, наиболее высокотемпературные и высоковалентные, должны содержать весьма малую долю не только Fe^{3+} в ΣFe , но и Fe^{3+} в Fe^{3+} . И хотя именно для них вследствие их большой глубины генерации давление могло бы оказаться наиболее серьезным фактором, по-видимому, следует признать, что оно не должно оказывать существенного влияния на окислительно-восстановительное состояние железа в данных расплавах.

Соотношение двух- и трехвалентного хрома в природных магматических расплавах при 1 атм общего давления

Возможность оценивать соотношение Cr^{3+}/Cr^{2+} в природных магматических расплавах представляется нам исключительно важной: в связи с необходимостью создания модели начала кристаллизации и состава хромшпинелидов, зависимости коэффициентов распределения хрома между кри-

галлическими фазами и расплавом от летучести кислорода и т.п. Как показали наши исследования, редокс реакции с участием хрома могут подвергаться воздействию давления, однако недостаточное количество экспериментов не позволяет пока говорить о величине этого воздействия в природных магматических жидкостях. Тем не менее мы считаем, что создание теории зависимости искомого соотношения от температуры, летучести кислорода и состава расплава хотя бы при 1 атм общего давления могло бы явиться первым этапом на пути к полному пониманию поведения хрома в магматических процессах.

Соотношение $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ в природных железосодержащих расплавах в принципе не может быть найдено экспериментально из-за отсутствия в настоящее время химических и физических методов определения концентрации разновалентных форм хрома в присутствии больших количеств железа. Поэтому, единственный путь состоит в корректном перенесении данных по валентному состоянию хрома в модельных безжелезистых системах на природные базальтоидные расплавы.

Как показано выше, в нашем составе в системе альбит-анортит-диопсид при 1300°C соотношение двух- и трехвалентного хрома может быть описано уравнением:

$$\lg(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = 0,25 \lg f_{\text{O}_2} + A,$$

где $A = 2,55 \pm 0,3$. Кроме того, имеющиеся данные Шрайбера с соавторами [94,97] по соотношению $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ в системах форстерит-анортит-кварц и форстерит-анортит-диопсид, также подтверждают в пределах ошибки эксперимента справедливость уравнения (3.49). Таким образом, для трех важнейших для базальтового магматизма модельных алюмосиликатных расплавов нам известны значения параметра A_T (табл.3.8). Как видим, для разных значений температуры и разных составов расплава A_T варьирует в широком интервале от 1,30 до 2,55. Для двух последних систем известны энтальпии реакции окисления-восстановления хрома. С целью исключения влияния температуры, приведем имеющиеся данные к единой температуре 1300°C , поскольку при этой температуре выполнены наши эксперименты. При условии, что $\Delta H \approx \text{const}$, нетрудно получить (T - в К).

$$A_{1300^{\circ}\text{C}} = A_T + \frac{\Delta H}{2,303R} (1/T - 1/1573). \quad (3.50)$$

Значения $A_{1300^{\circ}\text{C}}$ лежат в более узком интервале от 1,93 до 2,55 и также представлены в табл. 3.8. Разброс этих значений связан только с влиянием состава расплава на валентное состояние хрома.

Найдем теперь такую зависимость $A_{1300^{\circ}\text{C}}$ от состава модельных расплавов, которая позволит корректно перенести ее на природные базальтовые расплавы. Напишем еще раз уравнение (3.47) для соотношения

Т а б л и ц а 3.8

Значения параметров А в многокомпонентных
системах с хромом*

№	Система, источник данных	T°С	-ΔН, ккал/моль	A _T	A _{I300}
1	Fe-An-SiO ₂ +0,5мас.% Cr	1550	38±17	1,3	1,93±0,3
2	Fe-An-Di +0,5мас.% Cr	1550	44±20	1,5	2,29±0,4
3	Fe-An-SiO ₂ +(0,27-0,58)мас.%Cr	1550	35±12	1,56±0,04	2,11±0,2
4	То же	1550	35±12	1,42±0,04	2,11±0,2
5	Fe-An-Di +(0,27-0,58)мас.% Cr	1500	38±3	1,79±0,04	2,39±0,1
6	То же	1550	38±3	1,66±0,04	2,39±0,1
7	Ab-An-Di +0,06мас.% Cr	1300	-	2,55±0,3	2,55±0,3

*Значения A_T: 1, 2 получены из [94, рис.67], 3-6 - из [97, табл.37];
7 - из [6].

двух- и трехвалентного железа в природных базальтовых расплавах, заменив натуральные логарифмы десятичными и уравнение (3.4) конкретно для хрома

$$\lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = a \lg f_{\text{O}_2} + b'/T + d' \sum d_i X_i + c', \quad (3.51)$$

$$\lg(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = 0,251 \lg f_{\text{O}_2} - \frac{\Delta H}{2,303RT} - 0,251 \lg a_{\text{O}^{2-}} + c'', \quad (3.52)$$

где в константу с'' включены члены, содержащие энтропик и коэффициенты активности разновалентных ионов хрома. Очевидно, что группа членов (d'Σd_iX_i + c') из уравнения (3.51) сопоставима с группой членов (-0,251lg a_{O²⁻} + c'') из уравнения (3.52). Если это так, то член Σd_iX_i адекватен a_{O²⁻} в расплаве и должен описывать влияние состава не только на соотношение Fe³⁺/Fe²⁺, но и на любое другое соотношение M^{(m+n)+}/M^{m+} и в частности, на соотношение Cr³⁺/Cr²⁺. Таким образом, при фиксированной температуре и f_{O₂} должна существовать линейная зависимость между lg(Cr³⁺/Cr²⁺) или, что то же самое, A_{I300}⁰С, и Σd_iX_i вида

$$A_{I300}^0C = p \sum d_i X_i + p \quad (3.53)$$

Уравнение (3.52) является формальным, мы не знаем, какие структурные группировки образует в расплавах двух- и трехвалентный хром. С другой стороны, само выражение (3.51) является статистическим. Поэтому в случае выполнения зависимости (3.53) не следует, по-видимому, ожидать совпадения численных значений ρ и d' . Поскольку выражение (3.51) получено при обработке широкого класса пород от базальтов (с достаточно низкой концентрацией K_2O) до дацитов (с относительно низкой концентрацией FeO), мы можем предположить, что зависимость типа (3.53), полученная для системы $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ может быть перенесена на базальтовые расплавы, при условии, что в $\sum d_i X_i$ будут теперь входить члены $d_{K_2O} X_{K_2O}$ и $d_{FeO} X_{FeO}$.

Метод наименьших квадратов с использованием коэффициентов из работ [87] и [55] показал, что в обоих случаях зависимость (3.53) выполняется с $r = 0,95$ и значения ρ и p соответственно равны: 0,396 и 3,492; 0,741 и 1,984. Следовательно, мы можем использовать как одну, так и другую пару параметров ρ и p . Взяв для определенности за основу d_i из работы Сака с соавторами [87], получаем уравнение

$$\lg(Cr^{3+}/Cr^{2+})_{1300^\circ C} = 0,251 \lg f_{O_2} + 0,4 \sum d_i X_i + 3,5. \quad (3.54)$$

Отклонение рассчитанных по этому уравнению значений $A_{1300^\circ C}$ от экспериментальных очень мало: $A_{1300^\circ C} = 0,064$ ($\delta = 0,036$). Таким образом, без учета ошибок, возникающих вследствие возможного отклонения коэффициента при $\lg f_{O_2}$ от теоретического, уравнение (3.54) определяет при $1300^\circ C$ логарифм соотношения трех и двухвалентного хрома с точностью 0,2 для 95% уровня вероятности.

Энтальпия реакции окисления-восстановления хрома в базальтовых расплавах нам неизвестна. Однако, если положить, что она постоянна для всех составов и сопоставима с $\Delta H = (-37,5 \pm 13)$ ккал/моль для модельных систем (см. табл.3.8), то для лкбых значений температуры имеем

$$\lg(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = 0,251 \lg f_{O_2} + 8200/T \text{ К} + 0,4 \sum d_i X_i - 1,7 \quad (3.55).$$

В интервале температур 1100-1500 $^\circ C$ суммарная ошибка определения $\lg(Cr^{3+}/Cr^{2+})$ не превышает 0,4.

Зависимость валентного состояния хрома, рассчитанная по уравнению (3.54) для широкого класса пород, показывает, что при $1300^\circ C$ и f_{O_2} , соответствующей летучести кислорода буфера QFM, доля Cr^{3+} в суммарном содержании хрома составляет 75-85%, увеличиваясь от базальта к риолиту (рис.3.27). При f_{O_2} , соответствующей буферу железо-вюстит, эта цифра понижается до 30-45%.

Для этих же пород по уравнению (3.55) рассчитана доля Cr^{3+} при условии изменения температуры расплава и летучести кислорода вдоль

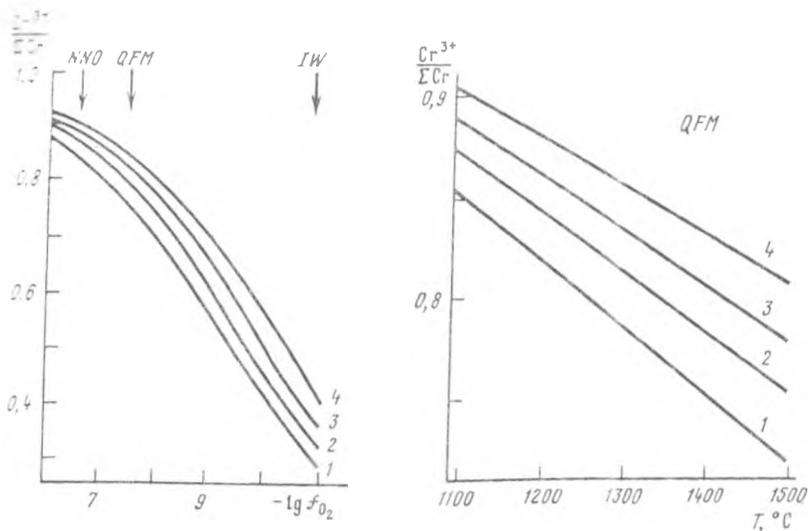


Рис. 3.27. Валентное состояние хрома при $1300^\circ C$ в различных классах изверженных пород

1 - базальты, 2 - андезиты, 3 - дациты, 4 - риолиты, по Р.Дэли

Рис. 3.28. Изменение соотношения $Cr^{3+} / \Sigma Cr$ в магматических изверженных породах при изменении температуры и f_{O_2} вдоль буферной кривой

Условные обозначения см. рис. 3.27.

буферной кривой кварц-фаялит-магнетит (рис.3.28). Как видим, наблюдается удивительно близкая к линейной зависимость соотношения $Cr^{3+} / \Sigma Cr$ от температуры. Это позволяет нам получить простые "рабочие" уравнения для оценки данного соотношения в различных классах изверженных пород:

$$(Cr^{3+} / \Sigma Cr)_{QFM} = 1,21 - 3,3 \cdot 10^{-4} \cdot T^{\circ C} \text{ для базальтов,} \quad (3.56)$$

$$\text{"} = 1,20 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot T^{\circ C} \text{ для андезитов,} \quad (3.57)$$

$$\text{"} = 1,18 - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T^{\circ C} \text{ для дацитов,} \quad (3.58)$$

$$\text{"} = 1,17 - 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot T^{\circ C} \text{ для риолитов.} \quad (3.59)$$

Для исследования совместного влияния на валентное состояние хрома изменения температуры, f_{O_2} и кристаллизации минеральных фаз нами использованы экспериментальные данные Грува с соавторами [44] по равновесной кристаллизации вдоль буфера QFM высокоглиноземистого базальта (состав 79-35) и базальтового андезита (состав 79-38). В первом случае при повышении температуры от 1284 до $1137^\circ C$ закристаллизовано 7% исходного расплава, во втором случае при понижении температуры от 1200 до $1072^\circ C$ - 74%. Несмотря на столь существенную кристаллизацию (Al, O1, Crx, Sp1), соотношение Cr^{3+} / Cr^{2+} в остаточном расплаве изменяется соответственно от 0,76 до 0,80 и 0,80 до 0,86. Другими

словами, кристаллизация в приповерхностных очагах базальтоидных жидкостей вдоль буферных кривых вызывает лишь незначительное увеличение в остаточных расплавах соотношения Cr^{3+} / Cr^{2+} , что связано с эффектом взаимной компенсации влияния на валентное состояние хрома изменения температуры и летучести кислорода, а также кристаллизации плагиоклаза, ведущей к уменьшению величины $\sum a_i X_i$ в остаточном расплаве, и темнокветных минералов, вызывающей увеличение $\sum a_i X_i$.

Выводы

Валентное состояние элементов переменной валентности определяет многие стороны их поведения в магматическом процессе: накопление или обеднение остаточных расплавов в ходе кристаллизационной дифференциации, интервал кристаллизации и состав хром-шпинделидов, характер зависимости коэффициентов распределения данных элементов между минеральными фазами и расплавом от летучести кислорода. Последнее можно показать следующим образом.

Пусть элемент М может существовать в расплаве в нескольких валентных состояниях. Тогда коэффициент распределения этого элемента между какой-либо кристаллической фазой и расплавом определяется выражением:

$$K_M = \sum K_{M_1} X_{M_1} \quad (3.60)$$

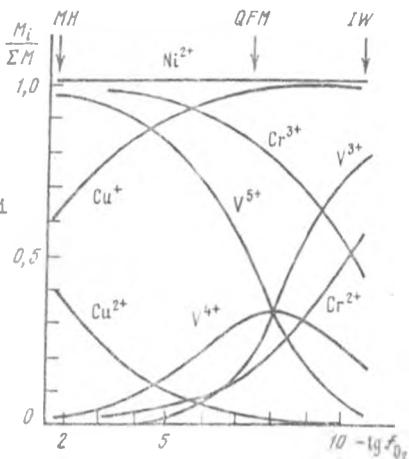
где X_{M_1} и K_{M_1} - соответственно доля валентной формы M_1 в общем содержании элемента в магматическом расплаве и ее коэффициент распределения между кристаллом и расплавом при данных Т-Р условиях. Запись в такой форме предполагает зависимость K_M от фугитивности кислорода только через изменение величин X_{M_1} и независимость от этого параметра K_{M_1} . Очевидно, что чем сильнее накапливается в минерале валентная форма M_1 и чем сильнее зависимость величины X_{M_1} от f_{O_2} , тем значительнее будет изменяться K_M при изменении летучести кислорода.

Проведение экспериментальных и термодинамических исследований по влиянию летучести кислорода на соотношение разновалентных форм хрома, никеля, ванадия и меди в модельном силикатном расплаве - безжелезистом аналоге базальтов, а также по влиянию давления на редокс реакции с участием железа и хрома в природном базальтовом и модельном силикатных расплавах, - позволяют высказать некоторые предположения об особенностях протекания окислительно-восстановительных реакций в магмах при их подъеме из областей зарождения и эволюции в магматических очагах в приповерхностных условиях.

Прежде всего рассмотрим, как меняется соотношение разновалентных форм изученных элементов в магматических расплавах в зависимости от летучести кислорода. Мы уже отмечали, что интервал f_{O_2} от буферного равновесия MN до буферного равновесия IW охватывает, по-видимому, все возможные значения этого важнейшего параметра, свойственные земным расплавам.

Изученные при I атм общего давления элементы (рис.3.29) можно условно разбить на две группы: никель и триада медь-ванадий-хром. Если валентное состояние никеля в расплаве не зависит от летучести кислорода, то для меди, ванадия и хрома в определенном интервале f_{O_2} соотношение разновалентных форм весьма чувствительно к ее изменению.

Рис. 3.29. Зависимость концентрации разновалентных форм изученных элементов переменной валентности в расплаве состава 40Ab20An40Di (мол %) при 1300°C от летучести кислорода в интервале f_{O_2} от буферного равновесия магнетит-гематит до буферного равновесия желез-вюстит (по экспериментальным данным).



Никель во всем интервале f_{O_2} от MN до IW является двухвалентным. Зависимость его коэффициентов распределения между железосодержащими минералами и расплавом от летучести кислорода может быть только опосредованной, за счет изменения состава кристаллических фаз и расплава вследствие зависимости соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от f_{O_2} . Вряд ли следует ожидать, что величина изменения K может быть существенной.

Медь может быть индикатором изменения f_{O_2} только при высоких значениях летучести кислорода. В восстановительных условиях (QFM-IW) она находится в расплавах преимущественно в одновалентном состоянии, к тому же растворимость ее при этом чрезвычайно мала и не превышает, по-видимому, 0,01-0,04 мас.%. В окислительных условиях (QFM-MN) доля двухвалентной меди и ее растворимость в расплаве резко возрастают. Нам неизвестны магматические силикатные минералы, для которых $K_{Cu} > 1$, т.е. во всем интервале f_{O_2} медь является некогерентной. Поэтому показателем окислительно-восстановительных условий могла бы быть именно растворимость, в конечном счете, ее концентрация в силикатных расплавах. Следует отметить, что эти рассуждения верны для силикатных жидкостей, не содержащих серы. Поскольку медь — элемент халькофильный, можно ожидать, что присутствие в расплавах даже незначительных концентраций серы должно существенным образом изменить геохимическое поведение меди. По-видимому, для понимания поведения меди в магматических расплавах

требуются термодинамические и экспериментальные исследования с одновременным буферированием летучести кислорода и серы.

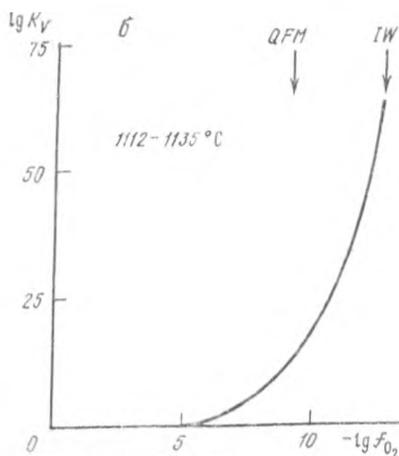
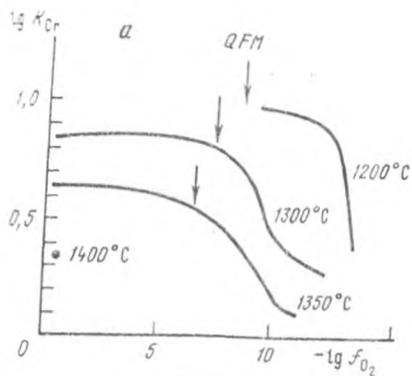
Медь представляет собой пример редкого совпадения высокой упругости паров металла над жидкой металлической фазой (на 2-4 порядка выше, чем над жидкими никелем, хромом, ванадием и т.п.) и не слишком низкой летучести кислорода, при которой эта фаза может появляться (при 1300°C, например, f_{O_2} буфера Cu-Cu₂O составляет $10^{-3,94}$ атм). В наших экспериментах вынос меди из образцов предполагается в атомарной форме. Очевидно, что и в природных процессах при высоких температурах и относительно низкой летучести кислорода этот механизм переноса меди в магматических расплавах может играть существенную роль.

Хром, в отличие от меди, может быть индикатором изменения летучести кислорода именно в восстановительной области (QFM-IW). Расчеты для составов базальт-риолитового ряда с использованием полученных нами уравнений зависимости соотношения разновалентных форм хрома от летучести кислорода, температуры и состава расплава показывают, что при 1300°C и f_{O_2} , соответствующей летучести кислорода буфера QFM, доля Cr³⁺ в суммарном содержании хрома составляет 75-85%, увеличиваясь от базальта к риолиту. При f_{O_2} , соответствующей буферу IW, эта цифра понижается до 30-45%. Очевидно, что в окислительной области (QFM - MN) $X_{Cr^{3+}}$ будет меняться слабо, и согласно уравнению (3.60) K_{Cr} для минералов, характеризующихся вхождением именно трехвалентного хрома (например, клино- и ортопироксенов) должны быть гораздо чувствительнее к изменению температуры, чем летучести кислорода. Это хорошо подтверждается на примере субкальциевых пироксенов (рис. 3.30, а). Мы видим также, что в восстановительной области, особенно для низких температур, зависимость K_{Cr} от f_{O_2} становится весьма существенной.

Одной из немногих кристаллических фаз, характеризующихся вхождением двухвалентного хрома, является оливин [29]. Однако, согласно данным Шрайбера [50] и для него $K_{Cr^{2+}}$ по-видимому, меньше единицы. Следовательно, кристаллизация оливина даже в восстановительных условиях должна приводить к обогащению хромом остаточных жидкостей.

Ванадий является одним из немногих элементов, способным существовать в силикатных расплавах в трех валентных состояниях: +3, +4 и +5, причем концентрация четырехвалентного ванадия достигает максимума при летучести кислорода около 10^{-8} атм, но не превышает 30-35% от общего содержания ванадия. В магматических расплавах в восстановительных условиях (QFM-IW) основной формой ванадия является трехвалентная, в окислительных (MN-QFM)-пятивалентная. Понижение температуры и увеличение щелочности расплава должно повысить долю четырехвалентного ванадия.

Экспериментальные исследования коэффициентов распределения ванадия между кристаллами и расплавом [50] показывают, что K_V для магнетита, клинопироксена и ортопироксена в восстановительных условиях существенно больше, а в окислительных - существенно менее единицы.



а и б. З.30. Зависимость коэффициентов распределения хрома между низкокальциевым пироксеном и расплавом (а) и ванадия между магнетитом и расплавом (б) от летучести кислорода

Стрелками обозначены величины f_{O_2} твердых буферов при соответствующих температурах.

Это предполагает, что ванадий входит в решетку названных минералов в форме V^{3+} . Интересно понять, когда $K_V > 1$, т.е. когда данный минерал является концентратором ванадия, а когда - нет. Если для магнетита принять K_V^{3+} за 100 (рис.3.30,б), а для клино-ортопироксенов за 5-10 (верхний предел K_V , к которому он стремится в наиболее восстановительных экспериментах), то согласно уравнению (3.60) условие $K_V I$ выполняется, когда концентрация V^{3+} в общем содержании ванадия превышает соответственно 1 и 10-20%. Таким образом, в условиях, наиболее характерных для магматического процесса (восстановительней, чем f_{O_2} буфера NiNiO) осаждение магнетита всегда сопровождается обеднением остаточных расплавов ванадием. Осаждение клино-и ортопироксена, в зависимости от f_{O_2} приводит либо к слабому обеднению, либо к незначительному накоплению ванадия в остаточном расплаве.

Бесспорно интересным также является распределение ванадия между магнетитом и ильменитом, поскольку может служить хорошим дополнением к известному геотермометру Баддингтона-Линдслея [32]. Тугаринов с соавторами для месторождений Индии, связанных с интрузивом габбро-анортозитов, нашел обратную зависимость $K^{Mt/Ilm}$ от температуры [25]. Распределение ванадия между этими кристаллическими фазами определяется изоморфизмом V^{3+} и Fe^{3+} в структуре магнетита и изоморфизмом V^{4+} и Ti^{4+} в структуре ильменита [98]. Следовательно, $K^{Mt/Ilm}$ должен существенным образом зависеть не только от температуры, но и от f_{O_2} и состава расплава. Изученные Тугариновым магнетиты всегда обогащены

ванадием по сравнению с сосуществующими ильменитами, что говорит о незначительной доле V^{4+} по сравнению с V^{3+} . Случай, когда $K^{Mn}/Ilm > 1$, наиболее обычен. Однако известны примеры месторождений в гранитах, для которых $K < 1$ [34]. Более того, для сопоставимых температур и f_{O_2} в породах различного состава K_V может отличаться в десятки раз (ср., например, анализы № 2 и № 44 в табл. №20 [46]). Таким образом, зависимость K^{Mn}/Ilm от температуры если и может служить геотермометром, то для каждого класса пород, по-видимому, требуется своя градуировка.

Нами показано, что в модельном расплаве системы альбит-анортит-диопсид четырехвалентный ванадий существует в виде ванадил-иона VO^{2+} . В связи с этим хотелось бы подчеркнуть, что для ванадия, по-видимому, возможны и необычные схемы изоморфизма в твердых растворах природных минералах, с замещением двухвалентных катионов, как это обнаружено авторами [11] для Ca^{2+} в апатитах.

Рассмотренные нами геохимические особенности поведения никеля, хрома, ванадия и меди характерны, по-видимому, для приповерхностных условий. Значительное повышение давления должно вызывать изменение коэффициентов распределения элементов переменной валентности не только за счет изменения K_{Mn} (см. уравнение 3-60), но и за счет изменения X_{Mn} , как это найдено нами для железа и хрома. Проведенные экспериментальные и термодинамические исследования поведения железа в природных магматических расплавах показали, что изменение давления неизбежно должно приводить к изменению структуры расплава, т.е. и активности иона кислорода в нем. Кроме того, в случае закрытой системы и в отсутствии газовой фазы увеличение давления будет изменять также активность молекулярного кислорода в расплаве. Поскольку именно от этих параметров зависит в конечном счете соотношение разновалентных форм любых элементов переменной валентности, дальнейшее усилие следует сконцентрировать на выяснении законов влияния давления на редокс реакции в первую очередь с участием железа, как основного переходного элемента природных магматических расплавов.

Однако уже на основании проведенных экспериментов можно утверждать, что давление не должно вызывать столь серьезное изменение валентного состояния железа в природных магмах, как это найдено Мисеном с соавторами для простых модельных расплавов. Термодинамический анализ показывает, что ультраосновные высокотемпературные и высоковосстановленные расплавы наименее всего подвержены влиянию давления, хотя вследствие их большой глубинности именно для них оно могло бы оказаться наиболее важным фактором, воздействующим на окислительно-восстановительное состояние железа.

Л и т е р а т у р а

1. А л ь т ш у л л е р С.А., К о з ь р е в Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
2. Б е р ш о в Л.В., М а р ф у н и н А.С., М и н и в е в а Р.М., Н а с е д к и н В.В. О стабилизирующей роли железа в структуре природных стекол // ДАН СССР. 1983. Т.268, № 4. С.960-963.
3. Б о р и с о в А.А. Валентное состояние хрома в магматических расплавах при 1 атм общего давления // XII семинар "Геохимия магматических пород": Тез. докл. М., 1986. С.122.
4. Б о р и с о в А.А. Температурная зависимость редокс реакций с участием элементов переменной валентности в модельных и природных расплавах // Геохимия. 1986. № 5. С.706-714.
5. Б о р и с о в А.А., Ж а р к о в а Е.В., К а л и н и ч е н к о Н.Б. Растворимость и валентное состояние меди в расплаве состава альбит-анортит-диопсид // Геохимия. 1986. № 3. С.412.
6. Б о р и с о в А.А., К а д и к А.А., Ж а р к о в а Е.В. и др. Влияние летучести кислорода и давления на соотношение Cr^{3+}/Cr^{2+} в расплаве состава альбит-анортит-диопсид // Там же. 1985. № 4. С.500-506.
7. Б о р и с о в А.А., К а д и к А.А., Ж а р к о в а Е.В., К а л и н и ч е н к о Н.Б. Влияние летучести кислорода на соотношение разновалентных форм ванадия в магматических расплавах // Там же. 1986. № 7. С.915-920.
8. Б о р и с о в А.А., К а д и к А.А., З а п у н н ы й С.А. и др. Высокотемпературная установка с регулируемой активностью кислорода для исследования силикатных систем // Там же. 1982. № 3. С.453-458.
9. Б о р и с о в А.А., К а д и к А.А., Л у к а н и н О.А. и др. Влияние давления на соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} и структурное положение железа в базальтовом расплаве // Там же. 1985. № 10. С.1395-1405.
10. Б о р и с о в а З.У., К о ч е м и р о в с к и й В.А., Ж и л и н с к а я Е.А. и др. Халькогенидные стекла, содержащие малые добавки никеля: электропроводность, ДТА, ЭПР спектроскопия // Физика и химия стекла. 1985. Т.11., № 3. С.319-325.
11. Г и л и н с к а я Л.Г., З а н и я К.Н. Исследование изоморфной примеси VO^{2+} в апатите фосфоритов методом ЭПР // ДАН СССР. 1983. Т.273, № 6. С.1463-1467.
12. Г о р б а ч е в В.В., Б ы с т р и к о в А.С., В а с и л ь е в С.К., Б о г о м о л о в Л.В. Рентгеноспектральное изучение состояния ионов магния в натриево-кальциево-магниевых силикатных стеклах // Физика и химия стекла. 1983. Т.9, № 6. С.648-651.
13. Свойства неорганических соединений: Справочник А.И. Ефимов., Л.П. Белорукова, И.В. Васильков, В.П. Чечев, Л.: Химия, 1983. 392 с.
14. Железо: Инструкция к 51-X: (Химико-аналитические методы). М.: ВИМС, 1966.
15. К а д и к А.А., Б о р и с о в А.А., Л у к а н и н О.А. и др. Влияние давления на соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в базальтовом расплаве // ДАН СССР. 1984. Т.275, № 4. С.992-995.
16. К а д и к А.А., Л у к а н и н О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 96 с.
17. К о г а р к о Л.Н. Отношение Ni/Co - индикатор мантийного происхождения магм // Геохимия. 1973. № 10. С.1441-1446.
18. М о л и н К.Н., Ч и б р и к и н В.М., П а б а л к и н В.А., Ш у в а л о в В.Ф. Точность измерения концентрации парамагнитных частиц методом ЭПР // Завод. лаб. 1966. Т.32, № 8. С.933-943.

19. Подорова Е.Е., Цехомский В.А. Окислительно-восстановительное равновесие в щелочнообратных стеклах, содержащих ионы меди//Физика и химия стекла. 1982. Т.8, № 1. С.93-96.
20. Подорова Е.Е., Цехомский В.А. Влияние окислов переменной валентности на окислительно-восстановительные процессы в щелочнообратных стеклах, содержащих добавки меди// Там же. № 2.С.229-231.
21. Рингвуд А.Е. Состав и происхождение Земли/Пер. И.В.Матвеевой; под ред. А.А.Ярошевского. М.: Наука, 1981.
22. Рябчиков И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии//ДАН СССР. 1983. Т.268, № 3. С.703-706.
23. Рябчиков И.Д., Грин Д.Х., Уолл В.Дж., Брем Г.П. Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей// Геохимия. 1981. № 2. С.221-232.
24. Рябчиков И.Д.; Орлова Г.Л., Минеева Р.М. и др. Медь и серебро в гранитном расплаве (по экспериментальным данным)// Там же. 1984. № 8. С.1181-1191.
25. Тугаринов А.И., Ильин Н.П., Моханти Р. Распределение Mn и V в сосуществующих титаномагнетитах и ильменитах и их значение как геотермометра//Там же. 1974. № 7. С.1029-1040.
26. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 245 с.
27. Van croft G.M., Burns R.G., Stone A.J. Applications of the Mossbauer effect to silicate mineralogy. 2. Iron silicates of unknown and complex crystal structures // Geochim. et cosmochim. acta. 1968. Vol. 32, N 5. P. 547-559.
28. Vanerjoe S., Paul A. Thermodynamics of the system Cu-O and ruby formation in borate glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57, N 7. P. 286-290.
29. Barnes R.G. Crystal effects in chromium and its partitioning in the mantle // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol. 39, N 6/7. P. 857-864.
30. Boettcher A.L., Mysen B.O., Allen J.C. Techniques for the control of water fugacity and oxygen fugacity for experimentation in solid-media high-pressure apparatus // J. Geophys. Res. 1973. Vol. 78, N 6. P. 5898-5901.
31. Boon J.A., Fyfe W.S. The coordination number of ferrous iron in silicate glasses // Chem. Geol. 1972. Vol. 10, N 4. P.287-298.
32. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents // J. Petrol. 1964. Vol. 5, N 2. P. 310-357.
33. Corrigan G., Gibb F.G.F. The loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method // Miner. Mag. 1979. Vol.43, N 325. P. 121-126.
34. Czamanske G.K., Mikhailik P. Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway. 1. The opaque oxides // J. Petrol. 1972. Vol. 13, N 3. P. 493-509.
35. Donaldson C.H. Composition changes in a basalt melt contained in a wire-loop of Pt₈₀Th₂₀: effects of temperature, time and oxygen fugacity // Miner. Mag. 1979. Vol. 43, N 325. P. 115-119.
36. Donaldson C.H., Williams R.J., Lofgren G. A sample holding technique for study of crystal growth in silicate melts // Amer. Miner. 1975. Vol.60, N 3/4. P. 324-326.
37. Douglas R.W., Nath P., Paul A. Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses // Phys. and Chem. Glasses. 1965. Vol. 6, N 6. P. 216-223.

33. Eggl er D.H., Rosen nauer M. Carbon dioxide in silicate melts. 2. Solubilities of CO₂ and H₂O in CaMgSi₂O₆ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40 Kbar // Amer. J. Sci. 1978. Vol. 278, N 1. P. 64-94.
34. Fleet M.E., Herzberg C.T., Henderson G.S. et al. Coordination of Fe, Ga and Ge in high pressure glasses by Mössbauer, Raman and X-ray adsorption spectroscopy, and geological implications // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 7. P. 1455-1466.
35. Fox K.E., Furukawa T., White W.B. Transition metal ions in silicate glasses // Phys. and Chem. Glasses. 1982. Vol.23, N 5. P. 169-178.
36. Fraser D.C. Activities of trace elements in silicate melts // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol. 39, N 11. P. 1525-1530.
37. Fudali R.F. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas // Ibid. 1965. Vol. 29, N 9. P. 1063-1075.
38. Goldman D.S. Oxidation equilibrium of iron in borosilicate glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. Vol. 66, N 3. P. 205-209.
39. Grove T.L., Gerlach D.C., Sando T.W. Origin of calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation, assimilation and mixing // Contrib. Miner. and Petrol. 1982. Vol. 80, N 2. P. 160-182.
40. Haggerty S.E. Temperatures and gas fugacities of planetary basalts // Basaltic volcanism on terrestrial planets. N.Y.: Pergamon press, 1981. P. 371-384.
41. Haggerty S.E. Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks // Oxide minerals. Wash. (D.C.): Amer. Miner. Soc., 1981. P. Hg-101-303.
42. Haggerty S.E., Tompkins L.A. Redox state of Earth's upper mantle from kimberlitic ilmenites // Nature. 1983. Vol. 303, N 5915. P. 295-300.
43. Hill R., Roeder P. The crystallization of spinel from basaltic liquid as a function of oxygen fugacity // J. Geol. 1974. Vol. 82, N 6. P. 709-729.
44. Hosono H., Kawasoe H., Kanazawa T. ESR and optical absorption of Cu²⁺ in Na₂O-SiO₂ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 33, N 1. P. 103-115.
45. Irving A.J. A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42, N 6A. P. 743-770.
46. Iwamoto N., Tsunawaki Y., Nahagawa H. Investigation of calcium-iron-silicate glasses by the Mössbauer method // J. Non-Cryst. Solids. 1978. Vol. 29, N 3. P. 347-356.
47. Johnston W.D. Oxidation-reduction equilibria in iron-containing glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol 47, N 4. P. 198-201.
48. Johnston W.D. Oxidation-reduction equilibria in molten Na₂O.2SiO₂ glass // Ibid. 1965. Vol. 48, N 4. P. 184-190.
49. Johnston W.D., Chelko A. Oxidation-reduction equilibria in molten Na₂O.2SiO₂ glass in contact with metallic copper and silver // Ibid. 1966. Vol. 49, N 10. P. 562-564.
50. Kilinc A., Carmichael I.S.E., Revers M.L., Sack R.O. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air // Contrib. Miner. and Petrol. 1983. Vol. 83, N 1/2. P. 136-140.
51. Krol D.M., Rommers P.J. Oxidation-reduction behaviour of antimony in silicate glasses prepared from raw materials and cullet // Glass Technol. 1984. Vol. 25, N 2. P. 115-118.

57. Kurkjian C.R. Mossbauer spectroscopy in inorganic glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1970. Vol. 3. P. 157-194.
58. Kushiro I. Structures and some physical properties of silicate melts of geological interest // *Materials science Earth's interior*. Tokyo, 1984. P. 39-60.
59. Lahiri V.D., Mukherjee B., Majumdar R.N. Mechanismus der Wechaelwirkung zweier Redox-Oxide in Glas // *Glastechn. Ber.* 1974. Bd. 47, N 1. S. 4-9.
60. Lange R.A., Carmichael I.S.E. Densities of $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ liquids: New measurements and derived partial molar properties // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1987. Vol. 51, N 11. P. 2931-2946.
61. Lauer H.V., Morris R.V. Redox equilibria of multivalent ions in silicate glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1977. Vol. 60, N 9/10. P. 443-451.
62. Levy R.A. Effect of temperature and oxygen partial pressure on coordination and valence states of Fe cations in calcium silicate glasses: Mossbauer study // *Amorphous magnetism 2: Proc. II Intern. symp.*, Troy, N.Y., 1976. N.Y.; L., 1977. P. 613-625.
63. Levy R.A., Lupis C.H.P., Flinn P.A. Mossbauer analysis of the valence and coordination of iron cation in $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ glasses // *Phys. and Chem. Glasses*. 1976. Vol. 17, N 4. P. 94-103.
64. Merrill R.R., Wylie P.J. Absorption of iron by platinum capsules in high-pressure rock-melting experiments // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58, N 1/2. P. 16-20.
65. Miyashiro A., Shido F. Tholeiitic and calc-alkalic series in relation to the behaviours of titanium, vanadium, chromium and nickel // *Amer. J. Sci.* 1975. Vol. 275, N 3. P. 265-277.
66. Mo Y., Carmichael J.S.E., Rivers M., Stebbins M. The partial molar volume of Fe_2O_3 in multicomponent silicate liquids and the pressure dependence of oxygen fugacity in magmas // *Miner. Mag.* 1982. Vol. 45, N 337. P. 237-245.
67. Morris R.V., Haskin L.A. EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation states of europium // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1974. Vol. 38, N 9. P. 1435-1445.
68. Morris R.V., Haskin L.A., Biggar G.M., O'Hara M.J. Measurement of the effects of temperature and partial pressure of oxygen on the oxidation states of europium in silicate glasses // *Ibid.* P. 1147-1459.
69. Morse S.A. Basalts and phase diagrams in igneous petrology. N.Y.: Springer, 1980. 493 p.
70. Mysen B.O., Carmichael I.S.E., Virgo D. A comparison of iron redox ratios in silicate glasses determined by wet-chemical and ^{57}Fe Mossbauer resonant absorption methods // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1985. Vol. 90, N 1. P. 101-106.
71. Mysen B.O., Danckwirth P., Virgo D. The effect of pressure on redox equilibria in melts in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1982. Vol. 81. P. 357-360.
72. Mysen B.O., Seifert F.A., Virgo D. Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 867-884.
73. Mysen B.O., Virgo D. Influence of pressure, temperature, and bulk composition on melt structures in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{NaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ // *Amer. J. Sci.* 1978. Vol. 278, N 9. P. 1307-1322.
74. Mysen B.O., Virgo D. Redox equilibria, structure, and melt properties in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1983. Vol. 82. P. 313-317.

75. M y s e n B.O., V i r g o D. Effect of pressure on the structure of iron-bearing silicate melts // *Ibid.* P. 321-325.
76. M y s e n B.O., V i r g o D. Iron-bearing silicate melts: relations between pressure and redox equilibria // *Phys. and Chem. Miner.* 1985. Vol. 12. N 4. P. 191-200.
77. M y s e n B.O., V i r g o D., K i s h i r o I. The structural role of aluminum in silicate melts - a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66, N 7/8. P. 678-701.
78. N a s l u n d H.R. The effect of oxygen fugacity on liquid immiscibility in iron-bearing silicate melts // *Amer. J. Sci.* 1983. Vol. 283, N 10. P. 1034-1059.
79. N a t h P., D o u g l a s R.W. Cr^{3+} - Cr^{6+} equilibrium in binary alkali silicate glasses // *Phys. and Chem. Glasses.* 1965. Vol. 6, N 6. P. 197-202.
80. P a u l A. Oxidation-reduction equilibrium in glass forming melts // *Amorphous magnetism 2: Proc. II Intern. symp., Troy, N.Y., 1976.* N.Y.; L., 1977. P. 597-611.
81. P a u l A., D o u g l a s R.W. Cerous-ceric equilibrium in binary alkali borate and alkali silicate glasses // *Phys. and Chem. Glasses.* 1965. Vol. 6, N 6. P.212-215.
82. P a u l A., D o u g l a s R.W. Mutual interaction of different redox pairs in glass // *Ibid.* 1966. Vol. 7, N 1. P. 1-13.
83. P r e s n a l l D.C. The join forsterite-diopside-iron oxide and its bearing on the crystallization of basaltic and ultramafic magmas // *Amer. J. Sci.* 1966. Vol. 264, N 10. P. 753-809.
84. P y a r e R., S i n g h S.P., S i n g h A., N a t h P. The As^{3+} - As^{5+} equilibrium in borate and silicate glasses // *Phys. and Chem. Glasses.* 1982. Vol. 23, N 5. P. 158-168.
85. R i n g w o o d A.E. The Earth's core: its composition, formation and bearing upon the origin of the Earth // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1984. Vol. 395. P. 1-46.
86. R o b i e R.A., H e m i n g w a y B.S., F i s h e r J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances // *US Geol. Surv. Bull.* 1452. 1978.
87. S a c k R.O., C a r m i c h a e l I.S.E., R e v e r s M., C h i o r s o M.S. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. Vol. 75, N 4. P. 369-376.
88. S a t o M. Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas-forming elements // *Geophys. Res. Lett.* 1978. Vol. 5, N 6. P. 447-449.
89. S c h r e i b e r H.D. Redox states of Ti, Zr, Hf, Cr and Eu in basaltic magmas: An experimental study // *Proc. VIII Lunar and Planet. sci. conf. Houston, 1977.* P. 1785-1807.
90. S c h r e i b e r H.D. Experimental studies of nickel and chromium partitioning into olivine from synthetic basaltic melts // *Proc. X Lunar and Planet. sci. conf. Houston, 1979.* P. 509-516.
91. S c h r e i b e r H.D. Properties of redox ions in glasses: An interdisciplinary perspective // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. Vol.42, N 1/3. P. 175-184.
92. S c h r e i b e r H.D., B a l a z s G.B. Vanadium as an oxygen geobarometer in basaltic magmas: The further development of a geochemical electromotive force series in silicate melts // *Proc. XIII Lunar and Planet. sci. conf.: Abstracts. Houston, 1982. Pt 2.* P.692-693.
93. S c h r e i b e r H.D., B a l a z s G.B., S h a f f e r A.P., J a m i s o n O.L. Iron metal production in silicate melts through the direct reduction of Fe(II) by Ti(III), Cr(II), and Eu(II) // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46, N 10. P. 1891-1901.

94. Schreiber H.D., Haskin L.A. Chromium in basalts: Experimental determination of redox states and partitioning among synthetic phases // Proc. VII Lunar sci. conf. Houston, 1976. P. 1221-1259.
95. Schreiber H.D., Merkel R.C. (Jr.), Schreiber V.L., Balazs G.B. Mutual interaction of redox couples via electron exchange in silicate melts: Models for geochemical melt system // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92, N B9. P. 9233-9245.
96. Schreiber H.D., Minnix L.M., Carpenter B.E. The chemistry of uranium in borosilicate glasses. 3. Mutual interactions of oxidizing agents (Ce^{4+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , and Mn^{3+}) with uranium in a base composition relevant to the immobilization of nuclear waste // Phys. and Chem. Glasses. 1983. Vol. 24, N 6. P. 155-165.
97. Schreiber H.D., Thanyasiri T., Lach J.J., Legere R.A. Redox equilibria of Ti, Cr and Eu in silicate melts: Reduction potentials and mutual interactions // Ibid. 1978. Vol. 19, N 6. P. 126-139.
98. Schuiling R.D., Feenstra A. Geochemical behaviour of vanadium in iron-titanium oxides // Chem. Geol. 1980. Vol. 30, N 1/2. P. 143-150.
99. Semcow K.W., Haskin L.A. Concentrations and behaviour of oxygen and oxide ion in melts of composition $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 9. P. 1897-1908.
100. Sen G., Pressall D.C. Liquidus phase relationships on the join anorthite-forsterite-quartz at 10 kbar with applications to basalt petrogenesis // Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol. 85, N 4. P. 404-408.
101. Shervais J.W. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas // Earth and Planet. Sci. Lett. 1982. Vol. 59, N 1. P. 101-118.
102. Singh S.P., Prasad G., Nath P. Kinetic study of Cu^{2+} - Cu^{3+} equilibrium in sodium $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. Vol. 61, N 9/10. P. 377-379.
103. Thornber C.R., Roeder P.L., Foster J.R. The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44, N 3. P. 525-532.
104. Tjerk P. Equilibrium fugacities of the Cu_2O-CuO and $Cu-Cu_2O$ buffers // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1983. Bd. 63, N 1. S. 7-11.
105. Toop G.W., Samis C.S. Activities of iron in silicate melts // Trans. Met. Soc. AIME. 1962. Vol. 244. P. 878-887.
106. Virgo D., Mysen B.O. The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A ^{57}Fe Mossbauer study // Phys. and Chem. Miner. 1985. Vol. 12, N 2. P. 65-76.
107. Virgo D., Mysen B.O., Danczkwerth P. The coordination of Fe^{3+} in oxidized vs. reduced sodium aluminosilicate glasses: a ^{57}Fe Mossbauer study // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1983. Vol. 82. P. 309-313.
108. Waff H.S. The structural role of ferric iron in silicate melts // Canad. Miner. 1977. Vol. 15, N 2. P. 198-199.
109. Window B. Hyperfine field distributions from Mossbauer spectro // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1971. Vol. 4. P. 401-402.

Глава 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Окислительно-восстановительное состояние мантии Земли, так же как и планет земной группы, является той проблемой, которая в последнее десятилетие оказалась в центре внимания многих исследователей [4, 7, 14, 19, 35, 36, 40, 63, 72, 76]. И это понятно, поскольку окислительно-восстановительные реакции, мерой которых является летучесть кислорода (f_{O_2}), определяют всю сложность поведения элементов переменной валентности при образовании Земли и дальнейшей химической эволюции мантии.

Выяснение особенностей окислительно-восстановительного режима верхней мантии, ее астеносферных и литосферных слоев под океаническими и континентальными областями связано с решением ряда важнейших петрологических проблем.

1. Окислительно-восстановительное состояние верхней мантии может послужить одним из свидетельств условий аккреции Земли - гомогенной или гетерогенной. Дело в том, что равновесие силикат-металл возможно лишь при вполне определенных значениях летучести кислорода, величина которой определяется реакциями железа с минералами мантии. Память об этом равновесии силикатов с металлической фазой может сохраниться в составе минералов и соответственно значениях f_{O_2} [14, 19].

2. Плавление является одним из главных механизмов химической дифференциации мантии. Наряду с давлением и температурой окислительно-восстановительный режим является одним из факторов его возникновения через влияние химического потенциала кислорода на состав летучих компонентов, фазовое состояние глубинного вещества, концентрацию в системе элементов в различной степени окисления [4].

3. Химический состав продуктов дегазации верхней мантии находится в зависимости от эволюции ее окислительно-восстановительного режима, в силу значительной зависимости пропорции окисленных и восстановленных форм соединений углерода, водорода, кислорода (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2) от значений летучести кислорода [4, 76].

4. Следует ожидать, что с особенностями эволюции окислительно-восстановительного режима мантии Земли может быть связано и происхождение первичного гранитоидного вещества континентальной коры, поскольку

ку кристаллизационная дифференциация базальтов, ведущая к образованию расплавов, богатых кремнеземом, требует определенных достаточно высоких значений летучести кислорода.

До недавнего времени многие петрологи предполагали, что условия минеральных равновесий в верхней мантии характеризуются величинами летучести кислорода (f_{O_2} - intrinsic oxygen fugacity) близкими к буферному равновесию кварц-фаялит-магнетит (QFM), которые свойственны базальтовым излияниям на поверхности Земли. Однако, как геохимические, так и экспериментальные и термодинамические исследования показывают, что верхняя мантия как под континентальными, так и океаническими областями характеризуется, по-видимому, весьма широкими условиями в отношении величины летучести кислорода [6, 12-14, 19, 26, 28, 36, 38, 55, 57, 60, 72, 73, 75].

Астеносфера и мантийная литосфера, как предполагается, имеет области как с высокой летучестью кислорода, близкой к буферному равновесию кварц-фаялит-магнетит (QFM), так и с весьма низкой летучестью кислорода, близкой к буферному равновесию железо-вюстит (IW). Характер этих неоднородностей в верхней мантии и причины их образования остаются предметом острых дискуссий.

В значительной степени они обусловлены весьма ограниченной геохимической информацией об окислительно-восстановительных условиях минеральных равновесий в верхней мантии. Вместе с тем существуют проблемы у методов, используемых для определения f_{O_2} [4, 71].

Оценка величин летучести кислорода (f_{O_2}), свойственных глубинным окислительно-восстановительным реакциям, представляет собой важную задачу, решение которой осуществляется либо с помощью термодинамического анализа минеральных равновесий ультраосновных ксенолитов верхней мантии, либо путем непосредственного экспериментального определения f_{O_2} минералов глубинного происхождения с использованием твердофазовых электролитических ячеек.

Оба способа оценок летучести кислорода сталкиваются с трудностями, которые, с одной стороны, определяются недостаточностью данных по термодинамическим свойствам минеральных фаз при высоких давлениях, неопределенностью моделей твердых растворов, а с другой стороны - со степенью сохранности минеральных равновесий при выносе ксенолитов верхней мантии к поверхности Земли.

В данной работе определение потенциала кислорода глубинных реакций основано на измерениях собственной летучести кислорода минералов с помощью высокотемпературных электрохимических ячеек.

Объектом исследований явились 1) оливины базальтов океанических континентальных областей; 2) минералы шпинелевых лерцолитовых нодулей (оливины, шпинели, пироксены) из щелочных базальтоидов Монголии, состав которых близок к примитивному составу верхней мантии [57]; 3) оливины из

эмвасносных хромпироповых перидотитовых нодулей из кимберлитов Якутии, которые рассматриваются в качестве представителей древней верхней мантии и литосферы, испытавших значительную дезинтеграцию. Опираясь на эти экспериментальные данные, а также данные других авторов предпринимается попытка ответить на следующие вопросы, вызывающие дискуссии: 1) однородны или неоднородны литосферные и астеносферные слои верхней мантии в отношении окислительно-восстановительного состояния; 2) каковы наиболее низкие значения летучести кислорода, присущие нижней мантии, и соответствуют ли они значениям равновесий ее минералов с железо-никельистой фазой, как отражение особенностей ранних этапов формирования Земли; 3) есть ли отличия в окислительно-восстановительном режиме верхней мантии под океаническими и континентальными областями; 4) что влияет на (каковы факторы) изменения окислительно-восстановительного состояния литосферных и астеносферных слоев верхней мантии?

Определение окислительно-восстановительных условий формирования минералов глубинного происхождения с помощью электрохимических ячеек

Для определения собственной летучести кислорода минералов и стекол глубинного происхождения была создана высокотемпературная установка с двумя твердыми электролитами на основе окиси циркония стабилизированной окисью иттрия. Эта установка дает возможность не только прямого измерения летучести кислорода в широком диапазоне температур, но также позволяет достаточно точно измерить эту величину.

Основной составной частью установки при измерении летучести кислорода (f_{O_2}) является твердый электролит (Т.Э.). Т.Э. — это обратимый электрохимический элемент, представляющий собой высокоизбирательный ионный проводник. Электрохимический элемент является преобразователем имеющейся химической энергии в электрическую энергию. Он преобразует химический потенциал (например, летучесть или активность, а не парциальное давление или концентрацию) в электрический потенциал.

Современные основы и использование твердых электролитов для определения f_{O_2} были заложены в классической работе Килколла и Вагнера в 1957 г. [39]. По существу датчик — это кислородная концентрационная камера, которая состоит из Т.Э. для O^{2-} — ионов, эталонного кислородного электрода и электрода с неизвестной летучестью кислорода (образец). Устройство датчика может быть различным в зависимости от формы электролита, конфигурации ячейки и типа стандартного электрода летучести кислорода [59]. Существуют также вариации при выборе металлических проводников и материала для стандартного электрода.

Электролиты, используемые в настоящее время в качестве датчиков, являются твердыми растворами $ZrO_2 - CaO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ содержащими 15 моль % (17,5 мас.%) CaO и 10 моль % (15 мас.%) Y_2O_3 соответственно.

Существуют твердые электролиты на основе окиси тория с добавками Y_2O_3 (10–15%). Эти электролиты часто используют для измерения очень низких значений летучести кислорода.

Рассмотрим подробнее циркониевые электролиты. Чистая окись циркония представляет собой моноклинную структуру ниже 1000°C и тетрагональную при высоких температурах вплоть до температуры плавления 2700°C [31]. Переход из моноклинной структуры в тетрагональную структуру сопровождается скачкообразным изменением объема, и следовательно, тепловой цикл через температуру перехода делает окисел механически неустойчивым. Чистая окись циркония является также механическим изолятором с проводимостью $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 1000°C . Если добавить определенное количество одного или более окислов металлов имеющих валентное состояние $2+$ или $3+$, то результирующий твердый раствор принимает кубическую структуру типа флюорита, которая устойчива от низких температур и до температуры плавления, и лежит в интервале от 2200°C до 2600°C . Эту кубическую форму часто используют в качестве тугоплавкого материала, и называют "устойчивый" цирконий. Кроме этого при добавлении окислов металлов резко возрастает и электропроводность вплоть до $10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 1000°C . Проводимость почти полностью анионная и объясняется наличием вакантных анионных мест (вакансии в подрешетке O^{2-}), осуществляющих миграцию O^{2-} в этой структуре*.

При наложении электрического поля ионы O^{2-} обмениваются местами с анионами вакансиями и движутся по направлению к положительному полюсу, поддерживая, таким образом, поток отрицательных зарядов.

Вакансии в решетке возникают из-за того, что некоторые узлы в катионной решетке заменяются катионами $2+$ и $3+$ вместо Zr^{4+} в результате требуется меньшее число кислородных ионов O^{2-} , чтобы осуществить общую электронейтральность структуры.

Проводимость электролита меняется с температурой, составом и летучестью кислорода. Температурная зависимость является наиболее сильной из этих трех переменных [59].

Большой вклад по разработке и внедрению датчиков твердых электролитических ячеек для измерения летучести кислорода минеральных объектов внес М.Сато [59]. Он предложил несколько различных типов конструкций. Так в 1971–1972 гг. им была предложена конструкция с двумя твердыми электролитами [3], которая позволяет определить летучесть кислорода с минимальными погрешностями. Конструкции такого типа были в дальнейшем развиты Дж.Ульмером [29] и Р.Дж.Аркулусом [20].

Рассмотрим принцип ее работы. Он базируется на двух основных положениях [59].

*Окислы переходных металлов в качестве добавок использовать нельзя, так как эти элементы усиливают электронную проводимость из-за того, что они обладают несколькими валентными состояниями, что и приводит к образованию электронной проводимости.

1. Электродвижущая сила (э.д.с.) электрохимической ячейки, содержащей два вещества, для которых может быть достигнуто равновесие по летучести кислорода, равно нулю. Это можно записать в виде уравнения:

$$\text{э.д.с.} = \Delta F_r / n \cdot F, \quad (4.1)$$

где n - число электронов, участвующих в реакции, F - число Фарадея, ΔF_r - свободная энергия реакции.

В условиях равновесия ΔF_r равна нулю, поэтому э.д.с. тоже равна нулю.

2. Согласно 2-у закону термодинамики - потенциал кислорода должен быть одинаковым во всех фазах.

Рассмотрим несколько конструкций на основе двух твердых электролитов.

На рис.4.1 изображена конструкция, предложенная Сато в 1973 г. /61/. Как для ячейки эталона, так и для ячейки образца применяли плоскостонные циркониевые трубки, стабилизированные окисью иттрия. Ячейка, в которую помещается образец, расположена ниже ячейки эталона в положении вверх дном. Маленький тигель из кварцевого стекла или окиси циркония, стабилизированный окисью кальция, содержащий от 50 до 100 мг раздробленной породы или минерала и вставленный в него кусочек $\text{Ag}_{60}\text{Pd}_{40}$ фольги помещается внутрь нижнего электролита. Трубочка Викора, через которую пропущен Pt токовод, прижимает тигель к поверхности электролита. $\text{Ag}_{60}\text{Pd}_{40}$ служит металлическим контактом. Pt проволока соединяет фольгу с внешним электроизмерительным прибором. Ячейка с образцом закрывается тефлоновой пробкой, в которой есть отверстие для вывода Pt токовода. Затем из нее откачивается воздух и вместо него ячейка заполняется аргоном.

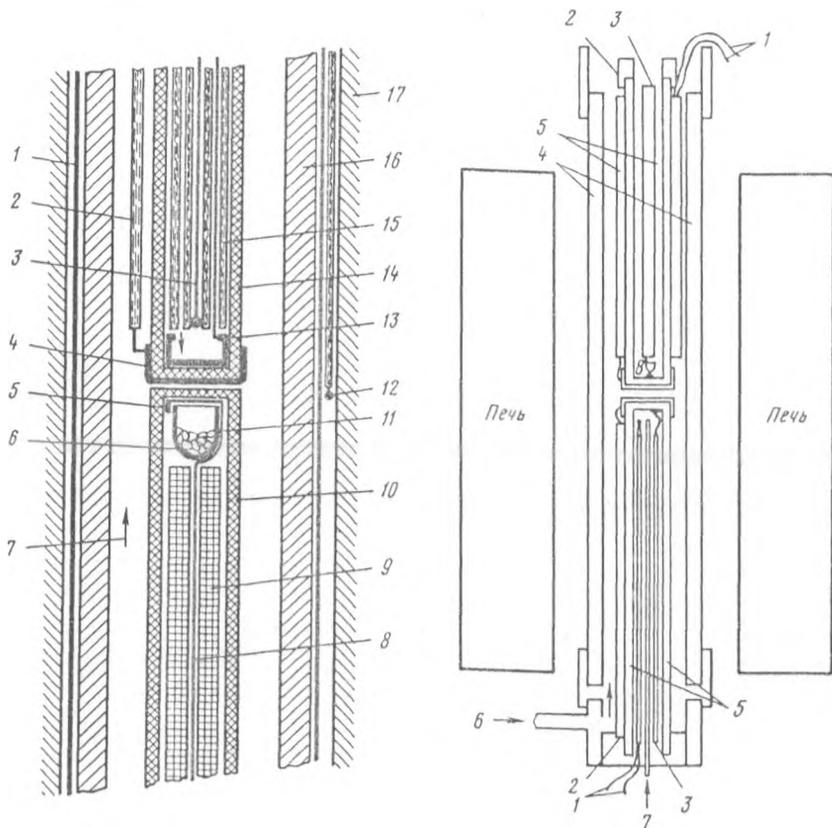
Верхняя ячейка печи необходима для определения летучести кислорода печного газа. Внутрь помещена Pt чашечка для контакта с электролитом и 4-х канальная соломка. В каналах соломки размещается термopара, Pt токовод и по одному из каналов постоянно циркулирует воздух, который является газом-эталоном.

Так как в ячейке с образцом в качестве контакте используется Ag-Pd фольга, а токовод сделан из Pt проволоки, то между разнородными металлами возникает электрический потенциал, который необходимо учитывать при расчете летучести кислорода. Этот потенциал рассчитывается по уравнению [60]

$$E = -0,125 + 0,0108(t - 25) + 1,38 \cdot 10^{-5}(t - 25)^2 \text{ мВ}, \quad (4.2)$$

где t - температура в градусах Цельсия.

Сато определена инструментальная точность работы печи, которая составляет $\pm 0,1 \text{ лг} \text{ O}_2$ (атм) для летучести кислорода и $\pm 2^\circ\text{C}$ для температуру.



Р и с. 4.1. Схема установки типа "двойная ячейка" для измерения летучести кислорода в минералах и породах, предложенная М.Саго в 1973 г. [61]

1 - платиновый экран, 2 - слундовая соломка, 3 - термопара, 4 - платиновая чашечка, 5 - AgPd фольга-крышечка, 6 - образец, 7 - печной газ, 8 - платиновая проволока (токовод образца), 9 - трубка Викора с капиллярным каналом, 10 - циркониевый электролит (с образцом), 11 - керамический тигль, 12 - контролирующая термопара, 13 - платиновый токовод и корзина, 14 - циркониевый электролит (эталон), 15 - 4-х канальная слундовая соломка, 16 - слундовая трубка, 17 - печь

Р и с. 4.2. Схема установки типа "двойная ячейка" для измерения летучести кислорода в минералах и породах, предложенная Дж.Ульмером в 1978 г. [29] - контролирующая термопара, Pt - Pt₁₀Rh, 2 - внешние электроды, Pt, 3 - внутренние электроды Pt или Ag₆₀-Pd₄₀, 4 - трубка печи из мулит-кремнезема, 5 - циркониевый электролит стабилизированный окисью иттрия, 6 - вход для печного газа, 7 - вход для эталонного газа, 8 - контейнер с образцом

Для исследования Бушвельдского комплекса Злинн, Ульмер и Сагфен предложили конструкцию печи немного отличающуюся от ранее предложенной конструкции Саго в 1973 г. (рис.4.2) [9]. Рассмотрим кратко уст-

режето печи, изображенной на рис. 4.2. Эта печь, так же как и печь Саго, состоит из двух твердых электролитов с плоским дном, но в отличие от предыдущей конструкции электролиты находятся друг от друга на некотором расстоянии. Образец помещается в верхний электролит и вакуумируется, а затем промывается чистым аргоном. Заполнение ячейки аргоном необходимо для того, чтобы избежать каких-либо окислительно-восстановительных реакций во время нагревания ячейки. Измерения производились в диапазоне температур от 700°C до 1000°C .

В 1980 г. Аркулусом и Делано была предложена еще одна интересная конструкция на основе твердых электролитов (рис.4.3) [20]. Электроли-

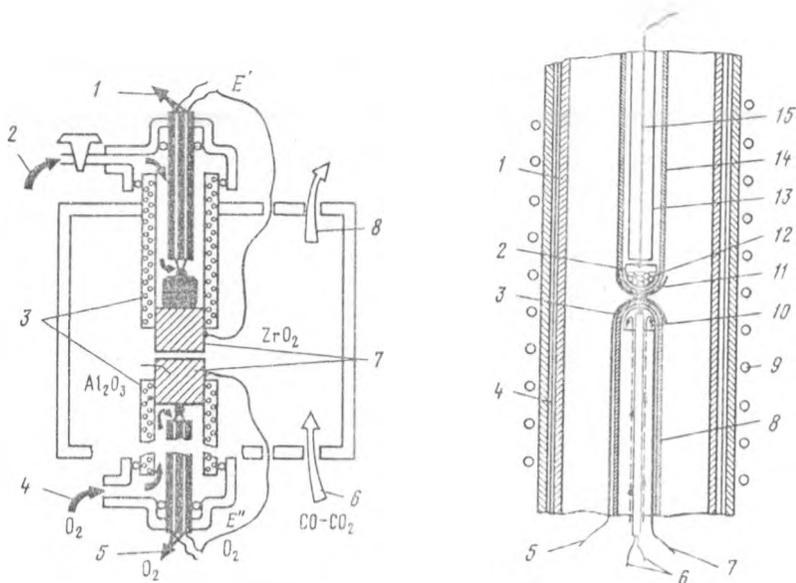


Рис. 4.3. Схема установки типа "двойная ячейка" для измерения летучести кислорода в минералах и породах, предложенная Р.Дж.Аркулусом в 1981 г. [20]

1 - вывод газа из ячейки с образцом, 2 - ввод газы в ячейку с образцом, 3 - алундовые трубки, 4 - ввод кислорода в ячейку сравнения, 5 - вывод кислорода из ячейки сравнения, 6 - ввод газовой смеси $\text{CO}+\text{CO}_2$ в печь, 7 - циркониевые электроды, 8 - вывод смеси $\text{CO}+\text{CO}_2$ из печи

Рис. 4.4. Схема установки типа "двойная ячейка" для измерения летучести кислорода в минералах и породах, предложенная А.А.Кадиком и И.В.Жарковой [2]

1 - кварцевая трубка, 2 - наружная платиновая чашечка на верхнем электролите, 3 - наружная платиновая чашечка на нижнем электролите, 4 - платиновый экран, 5 - платиновый токовод, общий для верхнего и нижнего электролитов, 6 - терморезистор, 7 - внутренний платиновый токовод для нижнего электролита, 8 - нижний электролит, 9 - нагреватель печи, 10 - циркулирующий воздух в нижней ячейке, 11 - внутренняя платиновая чашечка-контакт для нижнего электролита, 12 - платиновая чашечка с образцом, 13 - трубка Викоера, 14 - верхний электролит, 15 - внутренний платиновый токовод верхней ячейки.

гические ячейки, которые он использовал для измерения летучести кислорода образца, состояли из двух частей - алундовой трубки и впрессованной в нее таблетки из окиси циркония стабилизированной окисью кальция.

Нами были взяты за основу и модернизированы конструкции Сато [60] и Ульмера [29]. На рис. 4.4 изображена конструкция установки, на которой проводили измерения летучести кислорода минералов и стекол.

Основной элемент печи - это две ячейки твердого электролита. Они изготовлены из окиси циркония и стабилизированы окисью иттрия. Электролиты имеют форму конических пробирок.

Рассмотрим подробнее конструкцию верхнего и нижнего электролита. Внутрь верхнего электролита помещается Pt чашечка с образцом диаметром 5 мм, высотой 6 мм. Навеска образца составляет около 80 мг. В чашечке сделано отверстие для платинового токовода, который затем пропускается через трубочку из кварцевого стекла. Pt токовод пропускается через термостойкую вакуумплотную пробку. Электролит и пробка соединяется с тефлоновым узлом накидными гайками из того же материала. Перед проведением эксперимента пробка протыкается медицинской иглой и ячейка вакуумируется, а затем несколько раз промывается аргоном, предварительно очищенным в печи с титановой губкой. После того как ячейка с образцом заполнена аргоном, игла удаляется. Далее ячейка переносится в печь. Верхний узел конструкции соединяется с кварцевым реактором печи шлифом № 29. Платиновый токовод выведен наружу печи через резиновую вакуумплотную пробку, которая одновременно является фиксатором и регулятором глубины погружения верхнего узла ячейки в печь. С наружной стороны электролита на него плотно надета платиновая чашечка. Она касается нижнего электролита с такой же платиновой чашечкой, к которой припаян платиновый токовод. Он является общим как для верхнего, так и для нижнего электролитов. Токовод выведен через капилляр в нижнем уплотняющем узле, который поддерживает эталонную ячейку в строго зафиксированном вертикальном положении. С помощью накидной гайки и уплотняющих колец узел крепится к кварцевому реактору, который помещен в печь. В этом узле находится отверстие для выхода печного газа. Внутрь нижней ячейки помещена платиновая чашечка, плотно прилегающая к стенкам электролита. К чашечке приварен платиновый токовод. Внутри электролита расположена термопара и одноканальная соломка, по которой поступает воздух. Он подается в нижнюю ячейку аквариумным насосом. Воздух служит эталонным газом. Выбор воздуха в качестве эталона не случаен, т.к. имеет некоторые преимущества перед другими газами, например перед CO_2 . Во-первых, он быстро приходит в состояние равновесия при высоких температурах; во-вторых, он общедоступен; в-третьих, не требует никакого специального оборудования, кроме аквариумного насоса.

Печной газ поступает в печь через шлиф № 9, (см. рис. 4.4), который расположен наверху кварцевого реактора. Снаружи кварцевый реактор покрыт платиновым экраном.

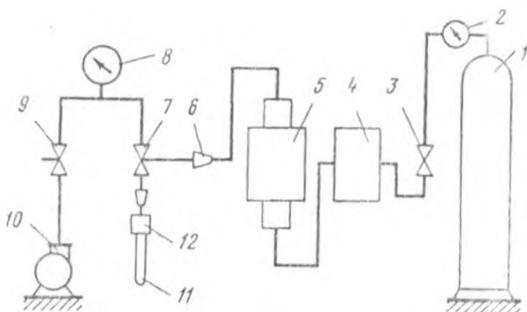
После того как конструкция была собрана и соединена с измерительными приборами (рис.4.5) были проведены калибровочные эксперименты для определения возможностей и точности работы установки на основе двух твердых электролитов.

Прежде всего был снят температурный профиль печи и определена безградиентная зона, которая составила 1,8 см, при температуре 900°C и скорости потока газа 3,2 мл/сек. Термопара откалибрована по золоту. Точность измерения температуры составляет $\pm 2^\circ\text{C}$.

При калибровке системы по воздуху было определено, что показания верхней ячейки отличаются от показаний нижней всего на 2 мВ. Этой величиной при расчете можно пренебречь. При расчете полной э.д.с. системы необходимо учитывать э.д.с. воздуха, которая линейно зависит от температуры и может быть рассчитана по уравнению [59].

$$э.д.с._{\text{возд}} = 0,0496T \lg 0,210 = -0,033 T \text{ К (мВ)} \quad (4.3)$$

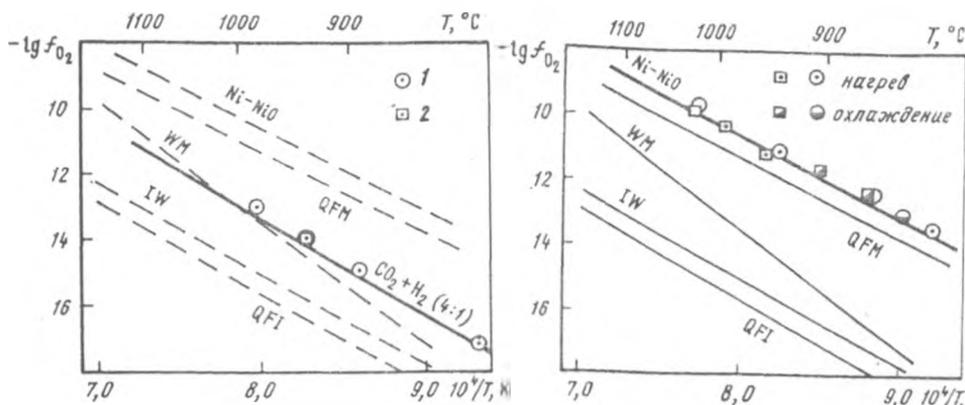
Затем система калибровалась по смеси газов $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Газы смешивались в определенном соотношении (например 4:1) в стеклянном смесите-



Р и с. 4.5. Схема соединения приборов с печью с двумя твердыми электролитами для определения летучести кислорода в минералах и породах

1 - баллон с аргоном, 2 - редуктор, 3 - кран тонкой регулировки для подачи газа в печь, 4 - манометр, 5 - печь для очистки аргона, 6 - шлиф 9 для соединения установки по очистке аргона с вакуумирующей и промывающей системой, 7 - кран для откачивания воздуха; подачи аргона в ячейку с образцом, 8 - вакуумметр, 9 - кран, соединяющий систему с форвакуумным насосом и атмосферой, 10 - форвакуумный насос, 11 - электролит с образцом, 12 - игла, соединяющая электролит с форвакуумным насосом и системой очистки аргона

ле и поступали в печь. Летучесть кислорода смеси газов регистрировалась нижней ячейкой. Далее рассчитывали величину летучести кислорода при измеряемой температуре, а по таблицам [26] рассчитывали теоретическое значение летучести кислорода смеси газов при определенной температуре. Результаты измерений и теоретического расчета приведены на рис.6.4. И наконец, работа установки была проверена по хорошо изучен-



Р и с. 4.6. Зависимость $-\lg f_{O_2} - 1/T$ для смеси газов CO_2+H_2 (4:1)

Калибровочный график работы печи; 1 - нагрев; 2 - охлаждение

Р и с. 4.7. Зависимость $-\lg f_{O_2} - 1/T$ для буфера Ni-NiO. Калибровочный график работы печи.

ному твердофазовому буферу Ni-NiO. Буфер был помещен в платиновую чашечку для образца. Результаты измерений и теоретического расчета приведены на рис.4.7. Теоретические значения $\lg f_{O_2}$ при заданной температуре рассчитывались по уравнению [38]

$$\lg f_{O_2}^{NiO} = 9,36 - (24930/T \text{ K}) \quad (4.4)$$

В результате проведения калибровочных экспериментов было установлено, что ошибка измерений составляет $\pm 0,2 \lg f_{O_2}$ при точности измерения температуры $\pm 2^\circ C$.

При окончательном расчете величины $\lg f_{O_2}$ в зависимости от температуры использовали уравнение, предложенное Саго

$$\lg f_{O_2} = \text{Сумма э.д.с. (мВ)} / (0,0496 T \text{ K}). \quad (4.5)$$

Сумма э.д.с. - это алгебраическая сумма показаний нижней и верхней ячеек плюс поправка на воздух, рассчитанная по уравнению (4.3); T - температура в градусах Кельвина.

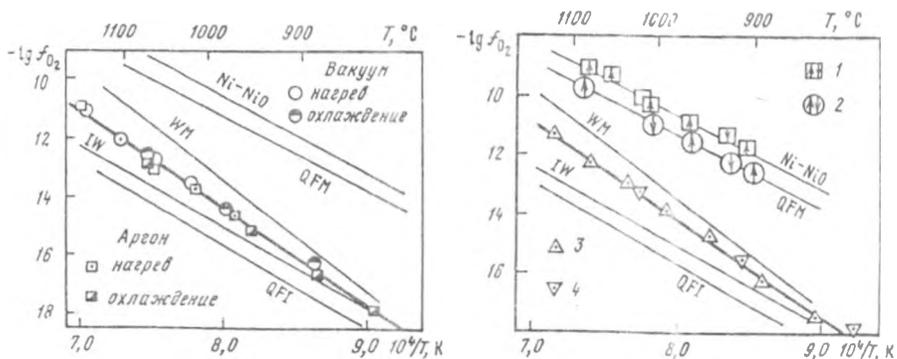
Следует отметить, что основной вклад в величину э.д.с. дает нижняя ячейка, которая определяет величину летучести кислорода печного газа, э.д.с. верхней ячейки можно рассматривать как поправку к общему сигналу. Летучесть кислорода печного газа поддерживается близкой к летучести кислорода измеряемого образца, чтобы избежать утечки кислорода из нее, вот почему показания верхней ячейки можно рассматривать как поправку к общей измеряемой величине.

Некоторые исследователи, которые работают на установках подобного типа, проводили измерения летучести кислорода образце в вакууме [29].

Для выяснения влияния атмосферы внутри ячейки с образцом на величину летучести кислорода минерала был проведен эксперимент как в атмосфере вакуума, так и в атмосфере очищенного аргона. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.8, из которого видно, что атмосфера (вакуум или аргон) не влияет на величину летучести кислорода кристалла. Все дальнейшие измерения летучести кислорода образцов мы проводили в атмосфере очищенного аргона, т.к. считаем, что она надежно ограждает образец и не вносит свой ощутимый вклад в величину летучести кислорода измеряемых кристаллов. Аргон очищался в печи, заполненной титановой губкой, до летучести кислорода примерно такой же, как обладает исследуемые образцы.

Впервые были проведены эксперименты по проверке памяти кристаллов. Для этого навеску оливина (около 90 мг) выдерживали в атмосфере твердофазного буфера Ni-NiO в течение 5 ч. при температуре 900°C. Затем провели измерение летучести кислорода оливина. В результате экспериментов выяснилось, что 5-ти часовой выдержки оказалось недостаточно для достижения равновесия между кристаллами оливина и газовой смесью, с летучестью кислорода соответствующей буферу Ni-NiO при температуре 900°C. Время выдержки увеличили до 12 ч и снова измерили величину летучести кислорода оливина. При проведении опыта наблюдалось хорошее соответствие между экспериментально измеренными величинами и теоретически рассчитанными по уравнению (рис. 4.9).

Аналогичный эксперимент был проведен с кристаллами оливина в атмосфере кварц-фаялит-магнетит- (QFM). Время выдержки кристаллов составило 8 ч при температуре 900°C. Этого времени оказалось достаточно для достижения равновесия кристаллов оливина с газовой смесью, летучесть кислорода которой соответствовала буферу QFM (см.рис. 4.9).



Р и с. 4.8. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов в атмосфере инертного газа и в вакууме

Р и с. 4.9. Зависимость $-\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливина (3,4)

Проверке памяти кристаллов оливина при Ni-NiO (1) и при QFM (2)

Теоретическая величина летучести кислорода для буфера QFM была рассчитана по уравнению [52]

$$\lg f_{O_2} = 8,290 - 24441,9/TK \quad (4.6)$$

На основании проведенных экспериментов можно говорить о том, что кристаллы обладают "памятью" и хранят в себе информацию, при которой они росли, и закалка не влияет на "память" кристаллов.

Есть основания полагать, что не только кристаллы оливина, но и кристаллы пироксенов и шпинели тоже будут обладать "памятью" на атмосферу, в которой они находились в течение определенного времени.

Ульмер в ходе эксперимента обратил внимание на изменение величины летучести кислорода оливина Сан-Карлос в зависимости от величины кристалла [71]. Причина такого изменения f_{O_2} заключалась в том, что кристаллы содержали включения пузырьков газа CO_2 , которые при нагревании вскрывались, резко увеличивая величину летучести кислорода кристалла.

При изучении образцов мы учли опыт работы Ульмера и провели эксперименты по выявлению влияния размера кристалла на величину его летучести кислорода. Из поставленных экспериментов видно, что наши образцы не содержат включений и в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T, K$ подчиняются линейной зависимости:

$$\lg f_{O_2} = -A + B/T, K. \quad (4.7)$$

Измеряя величину летучести кислорода одного и того же образца, но разделив его по размерам зерен: крупнее 1,5-1,0 мм, средние 0,75-0,5 мм, пыль - мы определили, что они обладают одной и той же летучестью и, следовательно, размер зерна не влияет на величину f_{O_2} кристалла.

Были проведены определения летучести кислорода оливинов из нодулей щелочных базальтоидов Монголии и оливинов из кимберлитов (Якутии), которые приведены на рис. 4.10 и 4.11 соответственно.

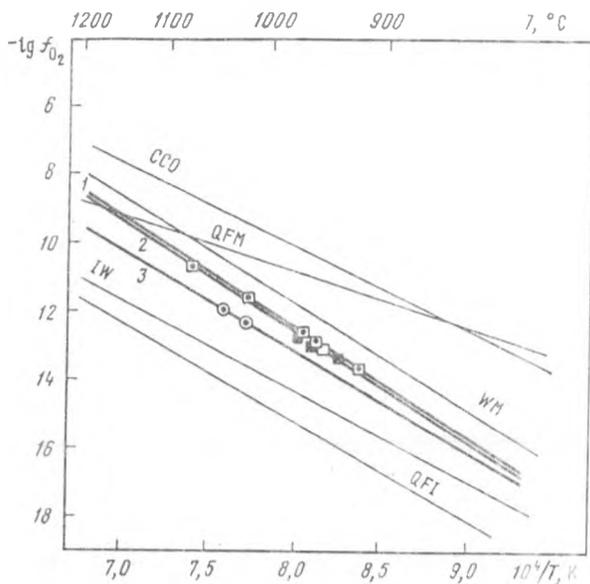
Необходимо отметить, что метод твердого электролита с двойной ячейкой не только прямой и применимый в широком диапазоне температур, но также и очень точный метод.

Серьезный недостаток этого метода состоит в том, что существуют ограничения на давления. Невозможно вести измерения летучести кислорода при том давлении, при котором кристаллизуются минералы и породы на глубине.

Окислительно-восстановительные условия кристаллизации базальтов

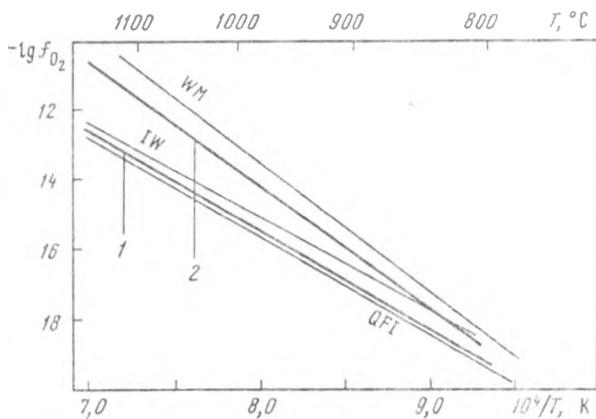
Согласно экспериментальным и термодинамическим исследованиям значения летучести кислорода базальтовых лавовых излияний близки к буферному равновесию кварц-фаялит-магнетит (QFM).

Однако было установлено, что ранние продукты кристаллизации базальтовых магм обнаруживают величины f_{O_2} более низкие, чем это свой-



Р и с. 4.10. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из шпинелевых перидотитов из шпинелевых базальтоидов Монголии

1 - оливин из серии МНР-79/4, 2 - оливин из серии ШЦ-8-1, 3 - оливин из серии МНР-79/1



Р и с. 4.11. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из кимберлитов, Якутия (Трубка Удачная)

1 - гигантозернистый хромпилоновый гарцбургит, (обр. Ув-48/76), 2 - катаклазированный перидотит, (обр. Ув-1)

ственно лавовым потокам. Основываясь на измерениях с помощью электрохимических ячеек, Сато [60] обнаружил, что летучесть кислорода оливиновых фенокристаллов из глубоководного потока толеитовых базальтов (глубина 4680 м) гораздо ниже значений f_{O_2} буферного равновесия QFM. Она оказалась равной $10^{-10,3}$ атм ($T=1250^\circ C$), тогда как для подобного вида базальтовых излияний на поверхности (вулкан Килауза) f_{O_2} при той же температуре составляет $10^{-8,4}$ атм.

Эти данные послужили основанием для предположения о более восстановительном характере базальтовых жидкостей в глубинных магматических резервуарах с возможным присутствием в них графитовой фазы. Позднее оно нашло подтверждение и для других случаев магматических проявлений [20,63,65,70,72,74]. Одним из примеров детальной изученности режима кислорода магм является расслоенная серия Скергвардской интрузии (Восточная Гренландия) [65]. Согласно электрохимическим определениям летучести кислорода отдельных минералов (оливин, плагиоклаз) и в целом породы из нижних кумулятивных горизонтов этой интрузии ее глубинные расплавы по величине f_{O_2} лежат между вюстит-магнетитовыми и железо-вюститовыми буферными равновесиями в T-P области устойчивости графита и других восстановленных форм углерода. Графит обнаружен непосредственно в оливиновых кумулятах по эффекту "самовосстановления", определяемого при измерении f_{O_2} кристаллов с помощью двойных электрохимических ячеек [65].

Более низкие величины значений f_{O_2} глубинных порций базальтовых магм по сравнению с их лавовыми излияниями находят свое подтверждение и в других наблюдениях, связанных, например, с находками графита в минералах и расплавах включениях базальтов океанического дна, минералах глубинного происхождения и ультраосновных нодулей. Термодинамические оценки условий равновесия флюидной фазы в них позволили прийти к заключению о режиме кислорода, который соответствует величинам f_{O_2} на два порядка ниже буферного равновесия QFM. По своим значениям они близки к определениям f_{O_2} глубинных кристаллов (оливинов, пироксенов), полученных Сато с помощью электрохимических измерений.

Графитовая фаза, сосуществующая с CO_2 , CO, H_2 , CH_4 в оливинах ультраосновных нодулей базальтов Гавайских островов, была обнаружена и другими авторами [77]. Определение изотопного состава C и CO_2 позволило оценить соотношения CO и CO_2 во флюиде в момент захвата кристаллами оливина и соответственно величины f_{O_2} . И в этом случае они оказались равными тем низким значениям f_{O_2} , которые были установлены Сато для оливинов ранних продуктов кристаллизации базальтов Гавайских островов.

Нами проведены экспериментальные измерения величины летучести кислорода базальтов Курило-Камчатского региона (табл. 4.1, рис.4.12). В результате определений можно сказать, что исследуемые образцы лежат в области между буферными равновесиями WM и QFM, приближаясь при высоких температурах к буферу QFM.

Т а б л и ц а 4.1

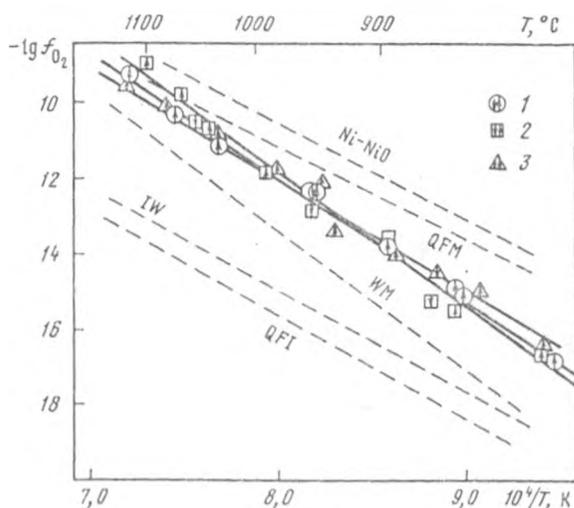
Зависимость lgf_{O_2} I/TK и химический анализ: для базальтов и кумулятов

из базальтов и андезитов Курило-Камчатского региона

Образец	Порода	$lgf_{O_2} = A-B/T$		Количество экспериментальных точек	Коэффициент корреляции
		lgf_{O_2}	$A-B/T$		
ТЛ-10-08-76	Базальт вулканы Толбачек	$lgf_{O_2} = 13,80$	$- 32350/T$	9	0,996
Т-6	Базальт вулканы Толбачек	$lgf_{O_2} = 16,66$	$- 35760/T$	11	0,996
Л-21	Базальт вулканы Киргучи	$lgf_{O_2} = 11,84$	$- 29260/T$	13	0,992
Авачи	Оливин из базальта (Fo-90,06)	$lgf_{O_2} = 15,46$	$- 36220/T$	9	0,998
Алливалит	Оливин из андезита (Fo-77,14)	$lgf_{O_2} = 10,67$	$- 31260/T$	8	0,993

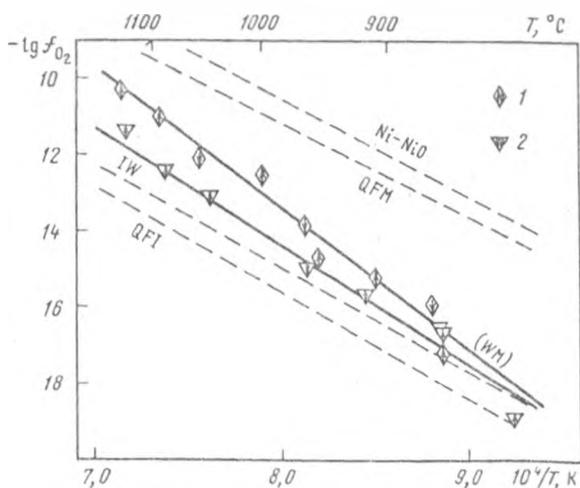
Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	P ₂ O ₅	Сумма
ТЛ-10-08-76	51,20	1,71	17,60	2,58	8,21	0,15	4,50	7,94	-	3,26	2,00	0,07	0,13	0,63	99,99
Т-6	51,20	1,40	16,30	3,59	6,53	0,17	6,78	9,26	-	2,00	1,56	-	0,13	0,40	99,40
Л-21	52,05	0,82	15,16	4,48	5,16	0,10	9,48	9,29	-	2,46	0,89	0,03	0,06	0,15	100,12
Авачит	41,27	0,00	0,02	-	9,50	0,11	48,86	0,26	0,06	-	-	-	-	-	100,07
Алливалит	39,43	0,01	0,05	-	21,02	0,24	40,27	0,20	0,00	-	-	-	-	-	101,23

При проведении экспериментов с образцами кристаллов оливинов из авачита и алливалита, из того же региона, видно, что они обладают более низкой летучестью кислорода, чем базальты и лежат в области WM-TW (табл. 4.1, рис.4.13).



Р и с. 4.12. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для базальтов Курило-Камчатского региона 2

1 - высокоглиноземистый базальт вулкана Толбачек,
2 - высокомагнезиальный базальт вулкана Толбачек,
3 - высокомагнезиальный базальт вулкана Киргурич



Р и с. 4.13. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из кумулатов базальта и андезита Курило-Камчатского региона

1 - оливин из авачита, 2 - оливин из алливалита

Возможность непосредственного измерения летучести кислорода расплавов по составам закалочных стекол раскрывает широкие пути для исследования характера окислительно-восстановительного режима не только в различных петрохимических и геохимических провинциях океана, но и позволяет подойти к более корректной оценке составов первичных магм рифтовых зон Мирового океана. С этой целью были проведены эксперименты по определению летучести кислорода в различных петрохимических типах расплавов, производных разноглубинных исходных магм типа TOP-I и TOP-2.

Полученные результаты для стекол афировых и слабо плагиоклаз порфировых базальтов представлены в табл. 4.2 и свидетельствуют о том, что малоглубинная котектическая кристаллизация магм (обоих типов) происходила в окислительно-восстановительных условиях ниже буфера QFM, но выше буфера WM (рис. 4.14).

Рифтовые зоны являются интересным и удобным объектом для изучения процессов, которые происходят в верхней мантии Земли. Для исследований были взяты образцы оливинов из Байкальской рифтовой зоны (БРЗ), Исландской (ИРЗ) и Кенийской (Восточно-Африканский рифт - ВАР).

Исследованные оливины близки между собой по составу (Fe_{OL}), представлены различными генетическими типами: оливин из нодулей шпинелевых мерцолитов (БРЗ), мегакристы, дезинтегрированные нодули и фенокристы.

В результате проведенных экспериментов можно сказать, что все изученные оливины близки к буферному равновесию WM (рис. 4.15, табл. 4.3).

Интересный объект для исследований представляет киберлит "базальтоидной" разновидности, слагающий центральную часть трубки Удачная-Восточная, которая характеризуется присутствием двух генераций оливинов (табл. 4.4, см. рис. 4.15). К первой генерации относятся округлые зерна размером от 2 до 5 мм, разного состава с преобладанием светлого цвета разновидности и железистостью от 6,5 до 13%. Вторая генерация представлена мелкими идеоморфными зернами размером от 0,3 до 1,0 мм.

Для эксперимента по определению летучести кислорода оливинов были собраны кристаллы из наименее серпентинизированной разновидности с калициевой связующей массой из крена скважины с глубины 750 м. Зерна оливинов первой и второй генерации имели идентичную железистость 7,2-7,5%.

В результате измерений было показано, что величина летучести кислорода оливинов первой и второй генераций лежит в области между буферными равновесиями WM и IW. Оливины первой генерации обладают наиболее низкой величиной летучести кислорода из всех изученных ранее оливинов. По величине летучести кислорода они идентичны оливинам из массива сверхглубинного алмазносного крупнозернистого ниропового гарцбургита. Оливины второй генерации менее восстановлены и по величине летучести кислорода близки оливинам из метаклазированных мерцолитов.

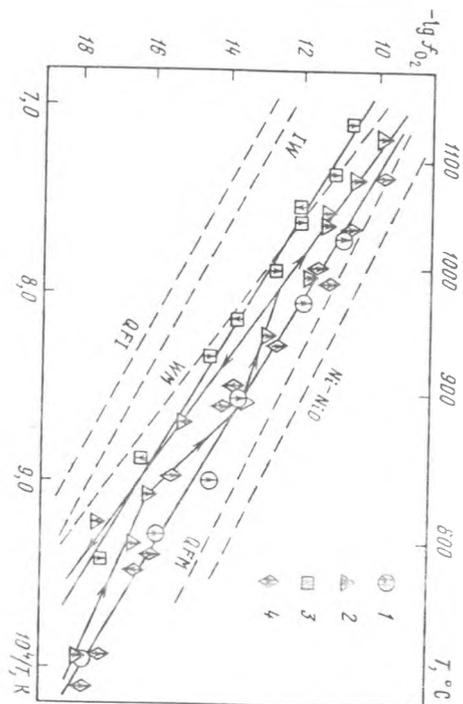
Т а б л и ц а 4.2

Зависимость $\lg f_{O_2}$ - $1/T$ и микрозондовый анализ стекол из Северной и Центральной Атлантики, Индийского Океана и Гавай

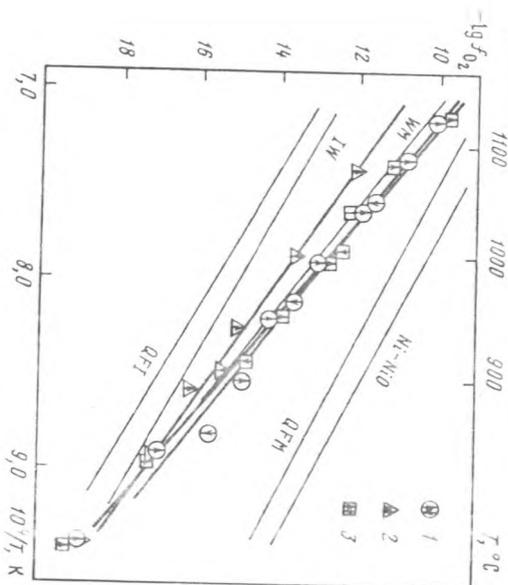
№ обр.	Регион	$\lg f_{O_2} = A - B/T$ (Т - в К)	Количество экспериментальных точек	Коэффициент корреляции
421	Северная Атлантика	$\lg f_{O_2} = 10,14 - 30060/T$	9	0,994
649/II	Центральная Атлантика	$\lg f_{O_2} = 12,70 - 30070/T$	6	0,996
28 Др 22/5	Индийский Океан	$\lg f_{O_2} = 16,29 - 36260/T$	9	0,992
РН 5-73-2	Гавай	$\lg f_{O_2} = 12,03 - 30000/T$	12	0,992

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	NiO	Cr ₂ O ₃	Сумма
421	49,860	1,310	14,800	11,020	0,260	8,610	11,580	2,210	0,110	0,070	-	-	99,80
649/II	50,061	1,171	16,177	9,090	0,133	8,144	11,904	2,611	0,082	0,096	0,022	-	99,492
28 Др 22/5	49,287	1,728	15,665	11,205	0,176	7,514	10,932	3,123	0,071	0,195	0,057	-	99,954
РН 5-73-2	50,406	2,520	14,110	11,232	0,161	6,760	11,868	2,444	0,490	-	-	0,994	100,086

*Аналитик А.В.Гузова, ГЕОХИ АН СССР.



Р и с . 4.14. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для стекол из различных регионов
 1 - Центральная Атлантика, 2 - бассейн Индийского океана, 3 - Северная Атлантика, 4 - Гавай



Р и с . 4.15. Зависимость $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из шесточных базальтоидов рифтовых зон
 1 - Байвилльская рифтовая зона,
 2 - Молавайская рифтовая зона,
 3 - Бороконд-Африканский рифт

Т а б л и ц а 4.3

Зависимость $\lg f_{O_2}$ - I/TK и микронзондовый анализ оливинов из Байкальской (БРЗ), Исландской (ИРЗ) и Кенийской (Восточно-Африканский рифт-ВАР) рифтовых зон

№ обр.	Регион (рифтовая зона)	$\lg f_{O_2} = A-B/T$ (Т - в К)	Количество экспериментальных точек	Коэффициент корреляции
№ 14027	Байкальская	$\lg f_{O_2} = 17,031-37830/T$	11	0,995
№ 14159	Исландская	$\lg f_{O_2} = 13,356-34160/T$	10	0,987
№ 11308	Кенийская	$\lg f_{O_2} = 18,868-40220/T$	9	0,993

№ обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Сумма	Fe	Fa
№ 14027	41,32	0,01	49,95	0,00	0,01	8,39	0,15	0,03	-	99,86	91,24	8,766
№ 14159	41,32	0,07	47,51	0,38	0,00	9,68	0,19	0,06	0,00	99,22	89,56	10,44
№ 11308	40,39	0,02	42,83	0,22	0,03	17,28	0,30	0,01	0,01	101,18	81,28	18,72

Аналитик А.В.Гужова, ГЕОХИ АН СССР.

Т а б л и ц а 4.4

Зависимость $\lg f_{O_2}$ - I/TK и микронзондовый анализ оливинов I и II генераций из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная (Якутия)

№ обр.	Регион	$\lg f_{O_2} = A-B/T$	Количество экспериментальных точек	Коэффициент корреляции
У-I 01I	Якутия, трубка Удачная-Восточная	$\lg f_{O_2} = 5,878-25840/T$	8	0,991
218/785 01П		$\lg f_{O_2} = 12,317-32960/T$	9	0,997

№ обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Сумма	Fe	Fa
У-I 01I	41,44	0,00	51,84	0,01	6,95	0,06	0,01	-	100,30	92,94	7,06
218/785 01П	42,47	0,02	49,87	0,02	7,22	0,12	0,01	0,07	99,81	92,37	7,63

Аналитик А.В.Гужова, ГЕОХИ АН СССР.

Пересечение двух прямых дает основание предполагать, что они могли находиться в равновесии при $T = 832,8^{\circ}\text{C}$.

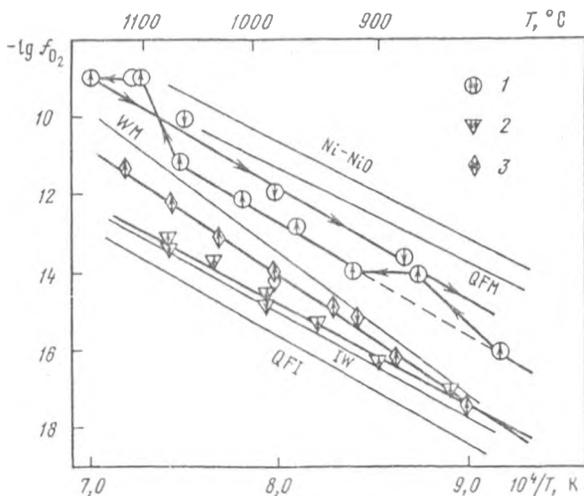
Оливин первой генерации по условиям кристаллизации может принадлежать к образованию алмазонасной фации глубинности и являться ксенокристаллом менее глубинного шпинелевого перидотита, который по результатам измерений летучести кислорода оливина из Монголии характеризуется более окисленными условиями образования. Оливин второй генерации вероятнее всего кристаллизовался в коровых условиях.

Таким образом экспериментальные определения значений летучести кислорода, свойственные магматическим проявлениям различной природы (базальты континентальных и океанических зон, кимберлиты) подтверждают представления об изменении окислительно-восстановительного состояния при подъеме к поверхности Земли [4,65,71].

Главной его тенденцией, как показывает обобщение существующих экспериментальных и термодинамических данных (рис. 4.16), является возрастание летучести кислорода основных магм, причем этот процесс, по-видимому, характерен для областей магмообразования различных тектоноструктурных зон Земли, т.е. носит достаточно универсальный характер.

Окислительно-восстановительные условия формирования шпинелевых перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии

Шпинелевые и шпинель-гранатовые перидотитовые ксенолиты, которые выносят щелочные базальтоиды к поверхности Земли, являются представи-



Р и с. 4.16. Зависимость $\lg f_{\text{O}_2}$ от $1/T$

1 - для осколка стекла (МНР); для оливинов из кимберлитов, Якутия (трубка Удачная-Восточная); 2 - оливин I генерации, 3 - оливин II генерации.

гелами их глубинных слоев верхней мантии, к которым приурочено образование базальтовых магм - продуктов глобального плавления Земли.

Эксперименты были проведены с шпинелевыми перидотитовыми ксенолитами щелочных базальтоидов плейстоценового эруптивного центра Эварын-Царам на севере Хангайского нагорья Монгольской народной республики [57]. Для изучения были выбраны образцы ксенолитов, которые по содержанию главных окислов относятся к так называемым "примитивным" перидотитам и в целом соответствуют модельному пиролиту: они имеют высокие содержания Al_2O_3 , CaO , Na_2O , TiO_2 при умеренном содержании MgO (табл.4.5). Эксперименту были подвергнуты все минеральные составляющие этих пород - оливины, ортопироксены, клинопироксены и шпинели.

Кроме того в экспериментах было использовано базальтовое стекло, которое встречается в виде обломков в эруптивных срежчихх вулкана наряду с ксенолитами полнокристаллических пород. Предполагается, что оно также имеет глубинное происхождение и, соответственно, может быть использовано для оценок изменения окислительно-восстановительного режима при образовании и подъеме базальтовых магм.

Существует ряд оценок f_{O_2} для шпинелевых и шпинель-гранатовых перидотитовых ксенолитов. О'Нил с соавторами [55] на основании термодинамического анализа равновесий оливин (Ol) - ортопироксен (Opx)-шпинель (Spl)



пришел к заключению о возможности широкой вариации летучести кислорода шпинелевых перидотитов, лежащей между буферными равновесиями NiO ($Ni-NiO$) и IW ($Fe-Fe_3O_4$). Аналогичный термодинамический анализ был осуществлен И.Д.Рябчиковым с соавторами для гранат-шпинелевых перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии [12]. Они пришли к заключению о близости f_{O_2} к буферному равновесию QFM ($SiO_2-Fe_2SiO_4-Fe_3O_4$).

Авторы предполагают, что такие относительно высокие для мантийных перидотитов оценки f_{O_2} обусловлены замещением в них граната (содержащего некоторое количество ионов Fe^{3+}) на ортопироксен при медленном уменьшении общего давления в результате поднятия мантийного дилаира. На примере шпинель-гранатовых перидотитовых ксенолитов из кимберлитов трубки Обнажения (Якутия), показано, что при давлении выше 20-30 кбар f_{O_2} минеральных равновесий может быть на 2-4 порядка ниже f_{O_2} буферного равновесия QFM [13].

Определения f_{O_2} шпинелевых фаз и шпинелевых перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Австралии и Аризоны с помощью твердых электролитических ячеек привели Аркулуса с соавторами [19,20] к заключению о существовании шпинелевых перидотитов верхней мантии в двух стличных окислительно-восстановительных состояниях [19]. Согласно их

Т а б л и ц а 4.5

Химический состав минералов пород шпильевых пердолитов ШЦ 3-1, МНР 79/1
и обломке базальтоидного стекла

ОКСИДЫ	ШЦ 3-1						МНР 79/1						ЩЦ 4230/1
	Порода	О1	Орх	Срх	SpI	Порода	О1	Срх	Срх	SpI	Срх	SpI	
SiO ₂	45,86	40,61	55,20	51,70	1,59	43,87	40,20	55,25	52,70	0,00	47,60	0,00	47,60
TiO ₂	0,18	-	0,18	0,74	-	0,15	-	0,15	0,69	0,17	2,21	0,17	2,21
Al ₂ O ₃	4,40	-	3,97	6,72	54,49	4,16	-	4,65	6,90	59,28	15,50	59,28	15,50
Cr ₂ O ₃	0,37	-	0,25	0,73	7,59	0,40	-	0,34	0,78	8,94	-	8,94	-
Fe ₂ O ₃	0,75	-	-	-	1,35	0,64	-	-	-	1,58	3,14	1,58	3,14
FeO	7,45	10,37*	6,54*	2,65	10,56	7,37	10,05*	6,20*	2,91*	8,95	7,42	8,95	7,42
MnO	0,15	0,16	0,15	0,07	-	0,13	0,16	0,10	0,06	-	-	-	-
NiO	0,25	0,40	0,10	0,04	0,40	0,25	0,58	0,06	0,05	0,37	-	0,37	-
MgO	58,12	48,36	32,57	14,22	23,28	38,53	48,52	32,83	15,26	21,13	4,05	21,13	4,05
CaO	4,01	0,03	0,46	20,53	0,09	2,92	-	0,76	15,24	-	6,28	-	6,28
Na ₂ O	0,41	-	0,05	2,10	0,03	0,32	-	0,11	1,90	-	5,94	-	5,94
K ₂ O	0,03	-	-	-	-	0,005	-	-	-	-	5,09	-	5,09
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,86	-	1,86
Сумма	99,96	99,93	99,42	99,30	99,00	98,77	99,36	100,45	100,46	100,37	99,09	100,37	99,09

Примечание. Суммарное железо в виде FeO - рентгенофлуориметрическое определение; содержание щелочей - фото-метрия пламени; состав минералов - микрозондовый анализ, аналитик С.Б.Горисовский, ИГиМ АН СССР; шпиль (ШЦ 3-1) - химический анализ ИГиМ АН СССР; стекло (ЩЦ 4230/1) - фотометрия пламени.

данным, более глубинные шпинелевые перидотиты (А), имеющие в своем составе хромдиопсиды, характеризуются весьма низкой летучестью кислорода, которая близка или несколько ниже буферного равновесия I_w . В противоположность этому перидотиты менее магнезиальные, чем первые, и содержащие Al-авгит (В) обладают летучестью кислорода, которая близка к буферным равновесиям QFM и NNO. По представлениям Аркулуса с соавторами [19,20] высокие летучести кислорода отражают процессы окисления при метасоматозе пород верхней мантии. Следует отметить, что величины f_{O_2} , устанавливаемые для шпинелевых перидотитов группы В, хорошо согласуются с высокими значениями f_{O_2} перидотитов, содержащих ильменитовую фазу, установленными как путем термодинамического анализа [13, 28, 36], так и путем измерений с помощью электролитических ячеек [19,20]. Предполагается, что формирование ильменита относится к более поздней генерации минералов шпинелевых лерцолитов, образованных в более окисленных условиях.

Некоторые исследователи [13, 14] высказывают сомнения в характерности для верхней мантии тех весьма низких летучестей кислорода, которые были установлены в экспериментах Аркулуса с соавторами (ниже буферного равновесия I_w). Сато высказал предположение [14], что образцы, изученные Аркулусом с соавторами, были восстановлены при подъеме магмы к поверхности Земли или во время измерений.

По-видимому, возникшая дискуссия может быть решена как путем получения более обширной экспериментальной и термодинамической информации о глубинных минеральных реакциях, так и путем улучшения методов оценок f_{O_2} .

Результаты экспериментов

Для изучения были выбраны два образца шпинелевых лерцолитовых, ксенолитов (ШЦ-3/1 и МНР 79/1), которые подробно описаны в работе [57], а также базальтовое стекло глубинного происхождения.

Образец ШЦ-3/1 характеризуется следующими соотношениями фаз: оливин - 59%, ортопироксен - 24%, клинопироксен 14,4%, шпинель - 2,5%. Очень близкий состав имеет и ксенолит МНР 79/1 (см. табл. 4.5). Текстура пород массивная, структура - аллотриоморфнозернистая признаки деформаций и зональность минералов практически отсутствуют. Зерна оливина и ортопироксена имеют размеры 1-3 мм, клинопироксен и шпинель заметно более мелкие, причем шпинель резко ксеноморфна. Породы относятся к обычной для мантийных перидотитов протогранулярной или грубозернистой разновидности. Минералы не несут каких-либо вторичных изменений и характеризуются ювелирной чистотой.

Как указывалось ранее по содержанию главных окислов ксенолиты ШЦ-3/1 и МНР 79/1 относятся к так называемым "примитивным" лерцолитам и в целом соответствуют модельному пиролиту (см. табл.4.5). Оливин и пироксены имеют магнезиальность 89-90%, клинопироксен представлен глиноземистым хромдиопсидом, шпинель - высокоглиноземистая (см. табл.4.5).

Температуры минеральных равновесий обоих ксенолитов по двупироксеновому геотермометру Уэллса [75] составляют 1000-1015⁰С, по растворимости кальция в ортопироксене [72] они равны 960⁰С для ШЦ-3/1 и 1030⁰С для МНР 79/1. Давление можно оценить лишь приблизительно по полку устойчивости шпинелевой фации глубинности перидотитов, т.е. порядка 8-18 кбар при 1000⁰С. Все же более реалистичными представляются максимальные значения для этого интервала, соответствующие глубинам 40-50 км, так как в серии ксенолитов вулкана присутствуют более глубокие гранат-шпинелевые лерцолиты (Р~18 кбар), но отсутствуют менее глубокие плагиоклазовые, кроме того, в шпинелевых лерцолитах встречаются жилы гранатовых пироксенитов.

Обломки черного базальтоидного стекла из эруптивных брекчий характеризуются очень высоким содержанием щелочей ($K_2O + Na_2O = 11\%$) и резко недосыщено кремнеземом, содержание нормативного нефелина в нем составляет около 20% (см. табл.4.5). От вмещающего лавового цемента оно отличается лишь заметно более высоким содержанием калия и натрия и фосфора и пониженной магниезальностью ($MgO/(MgO+FeO) = 0,41$ по сравнению с 0,60-0,64) [57]. Таким образом по петрографическим особенностям это стекло может считаться продуктом кристаллизационной дифференциации расплава близкого к вмещающим базальтоидам (калиевым базанитам).

Определение f_{O_2} базальтоидного стекла позволит провести оценки возможного изменения окислительно-восстановительного состояния минералов после их отделения от области генерации.

Результаты определения f_{O_2} для минералов шпинелевых лерцолитов (оливин, клинопироксен, ортопироксен и шпинель) приведены в табл.4.6 и на рис.4.17, 4.18. Для всех фаз характерна линейная зависимость между $-\lg f_{O_2}$ и $1/TK$ (см. табл. 4.6). Она сохраняется как при прямом (повышение температуры), так и при обратном (понижение температуры) ходе эксперимента, что свидетельствует о равновесном характере измеренных величин f_{O_2} . Исключение составили кристаллы Орх из шпинелевого лерцолита МНР 79/1 (см. рис.4.18), который обнаружил при температурах 900-1000⁰С резкое отклонение от линейной зависимости (4.7) в сторону увеличения летучести кислорода на первом этапе эксперимента (повышение температуры), а при обратном ходе эксперимента (понижение температуры) от 1100⁰С до 800⁰С сохраняется линейная зависимость вида (4.7). Согласно оптическим исследованиям кристаллов это связано с тем, что в микротрещинах образцов Орх задержалось вещество органического происхождения, которое при нагревании разложилось и дало всплеск f_{O_2} . Вместе с тем следует отметить, что это не привело к окислению минерала-хозяина, поскольку сохранена линейная зависимость для него между $\lg f_{O_2}$ и $1/T$ включая и начальную точку нагрева образца при 800⁰С (см. рис.4.18).

Саго [62,65] отмечает возможность "самовосстановления" глубоких кристаллов в эксперименте при нормальном давлении, которое обусловле-

Т а б л и ц а 4.6

Значение коэффициентов А, В в эмпирической зависимости

$$-lgf_{O_2} = -A + B/T$$

для минералов шпинелевых лерцолитов из щелочных базальтоидов
и осколка стекла Шаварын-Царама (Монголия) в интервале
температур 800-1150°C

Шпинелевый лерцолит ШЦ 3-1

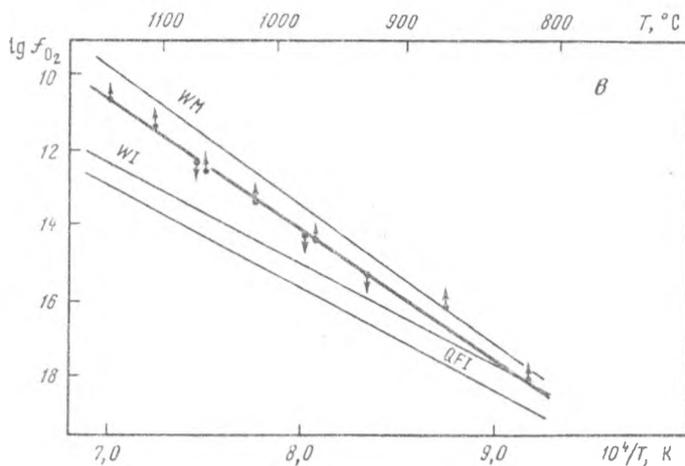
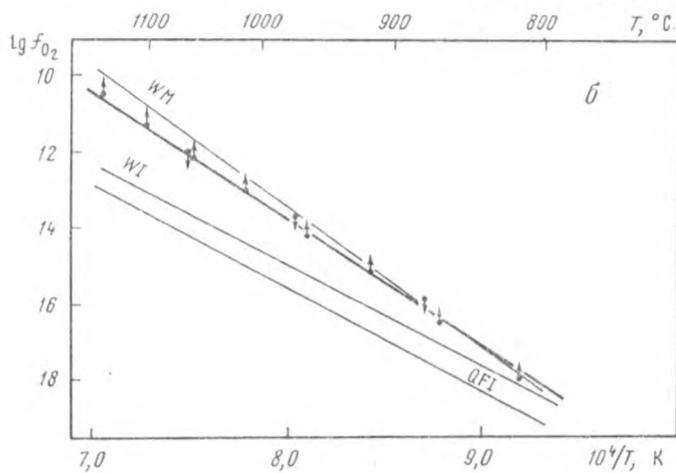
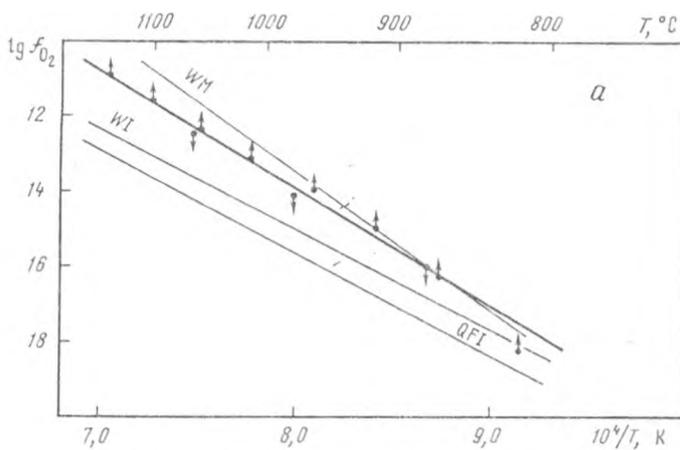
	OI	Opх	Срх	spI
A	10,804	13,421	13,432	12,468
B	30887,3	33981,9	34471,8	32912,7
Кол-во эксперимен- тальных точек	10	11	9	11
Коэффициент корре- ляции	0,996	0,998	0,999	0,999
Шпинелевый лерцолит МНР-79/1				
A	13,554	10,242	11,356	-
B	35081,6	30616,7	31762,0	-
Кол-во эксперимен- тальных точек	10	9	11	-
Коэффициент корре- ляции	0,998	0,998	0,999	-

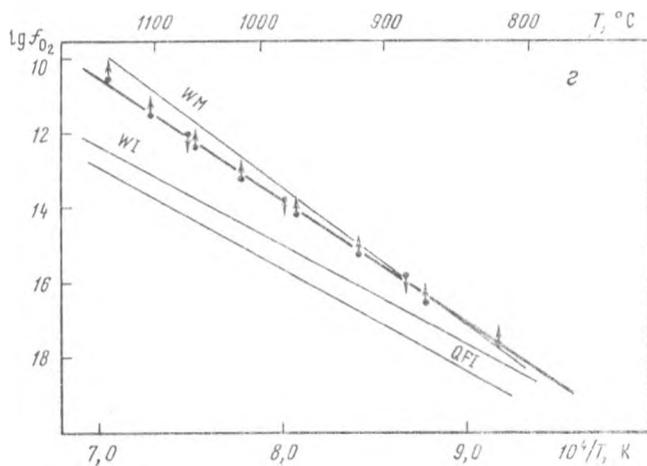
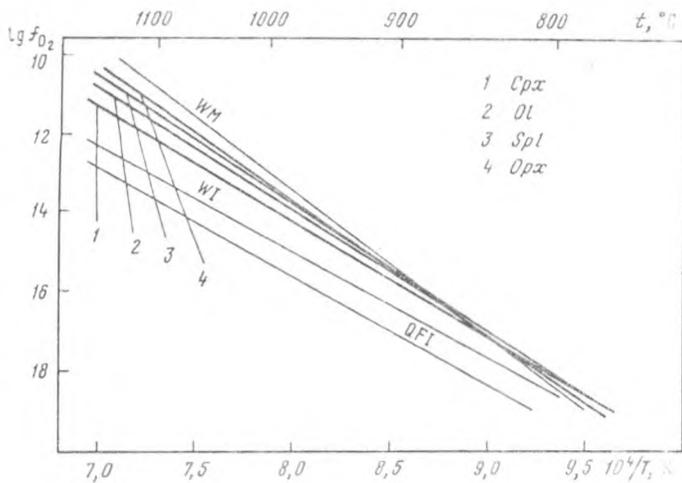
Обломок стекла ШЦ-4230/1

	Нагрев	Охлаждение
A	10,559	11,407
B	29080,5	29033,6
Кол-во эксперимен- тальных точек	5	5
Коэффициент корреляции	0,999	0,996

но присутствием в них углерода или в виде тонкодиспергированной фазы, или в растворенном виде, согласно предположениям Фреунда и др. [30]. Самовосстановление проявляется при температурах выше 1100°C и выражается в резком отклонении измеряемой величины от линейной зависимости $lg f_{O_2} - 1/T$ с повышением f_{O_2} на несколько порядков в сторону графитового буфера $CO (CO_2-CO-C)$. В случае наших образцов подобного явления не наблюдалось, что косвенно свидетельствует об отсутствии значительных количества углерода в изученных кристаллах.

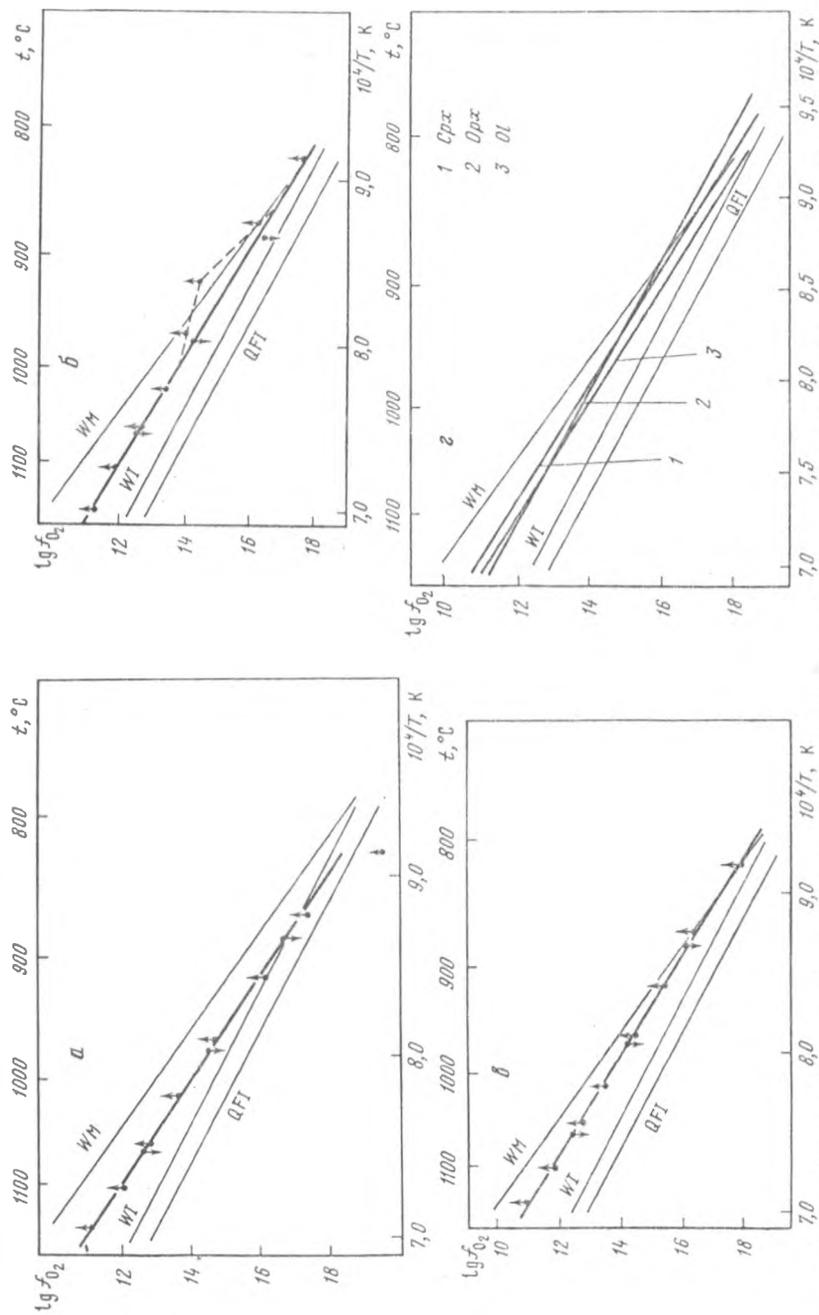
Измерение летучести кислорода оливина, клинопироксена, ортопироксена и шпинелей каждого образца шпинелевых лерцолитов близки друг к дру-





Р и с. 4.17. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2}$ от $1/T$ для минералов шпинелевых мезоцикловых ксеноблитов в образце №Ц-2-1

а - оливин (Ol), б - ортопироксен (Orx), в - клинопироксен (Cpx), г - шпинель (Spl), д - оливин, ортопироксен, клинопироксен, шпинель



Р и с. 4.18. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2}$ от $1/T$ для минералов шпинелевых перцолитовых железитов в обр. Мир-79/1

а - O, б - Orх, в - Srх, г - OI, Orх, Srх

гу в координатах $\lg f_{O_2} - I/T$ и располагаются между f_{O_2} твердо-буферных реакций WM и IW. По своему наклону (величине коэффициента A) зависимости $\lg f_{O_2} - I/T$ минералов ближе к буферному равновесию WM (см. рис. 4.17, 4.18). Величины f_{O_2} минералов свидетельствуют о равновесном характере фаз шпинелевых лерцолитов в отношении химического потенциала кислорода.

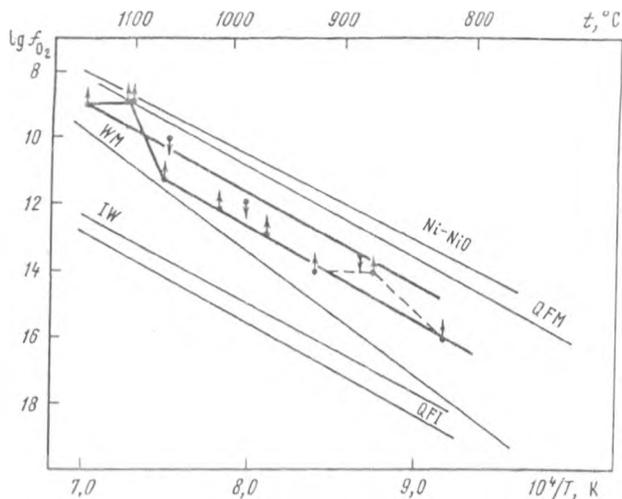
Зависимость $\lg f_{O_2}$ от I/T для кристаллов оливинов, пироксенов и шпинелей отражает специфику химического состава каждого из них, концентрацию элементов переменной валентности и дефектов в структуре. Вместе с этим при температурах, которые соответствуют равновесному сосуществованию кристаллов должно быть соблюдено равенство химического потенциала кислорода в них. Это необходимое условие и может быть использовано в качестве одного из геотермометров, как это впервые предложено Сато [60]. Основываясь на необходимости равенства f_{O_2} равновесно сосуществующих фаз, можно показать, что максимальная температура минеральной ассоциации изученного шпинелевого лерцолита соответствует 1100-1050°C, а минимальная - 900 - 850°C. Эти значения температур хорошо совпадают с теми, которые были получены по пироксеновым термометрам [12].

Согласно термодинамическим оценкам И.Д.Рябчикова с соавторами [12], образование лерцолитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии происходило при давлениях 10-18 кбар и температурах 900-1100°C.

Измерения f_{O_2} базальтоидного стекла (рис. 4.19) обнаруживает отклонение от линейной зависимости $\lg f_{O_2} - I/T$ при температурах, которое так же как и в случае Орх обусловлено выделением летучих компонентов из стекла. Это выделение сопровождается его окислением, которое выражается в более высоком значении f_{O_2} при обратном ходе эксперимента (при переходе от более высоких к более низким температурам, см. рис. 4.19). В целом f_{O_2} базальтоидных стекол выше аналогичных значений WM. Учитывая эффект окисления стекол при его нагреве, следует полагать, что первоначальное значение f_{O_2} должно быть ближе к его истинной величине в эксперименте.

Измерение f_{O_2} минералов глубинного происхождения с помощью электролитических ячеек осуществляется при нормальном давлении, поэтому возникает вопрос об адекватности этих значений тем, которые были свойственны минералам при высоких давлениях. Влияние давления на собственную f_{O_2} силикатов хорошо не изучено.

Можно предполагать, что они подобно тому влиянию, которое оказывает давление на изменение f_{O_2} твердофазовых буферных реакций (QFM, WM, IW и др.). В этом случае следует ожидать, что положение измеренных величин собственной летучести кислорода минералов глубинного происхождения в координатах $\lg f_{O_2} - I/T$ существенно не изменится по сравнению с аналогичной зависимостью для выбранных стандарт-



Р и с. 4.19. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2}$ от $1/T$ для обломков базальтоидного стекла в обр. ШЦ-4230/1

ных твердофазовых буферных реакций (QFM, WM, IW и др.) при переходе от нормального давления к высоким давлениям [40].

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных по определению значений летучести кислорода минеральных равновесий шпинелевых равновесий с аналогичными оценками основанными на термодинамических расчетах О'Нейлом с соавторами (рис.4.20) показывает, что для ряда образцов существует хорошее согласие между данными. Однако полное сопоставление затруднено из-за отсутствия анализа химического состава пород и минералов, которые были использованы в эксперименте и при термодинамическом расчете.

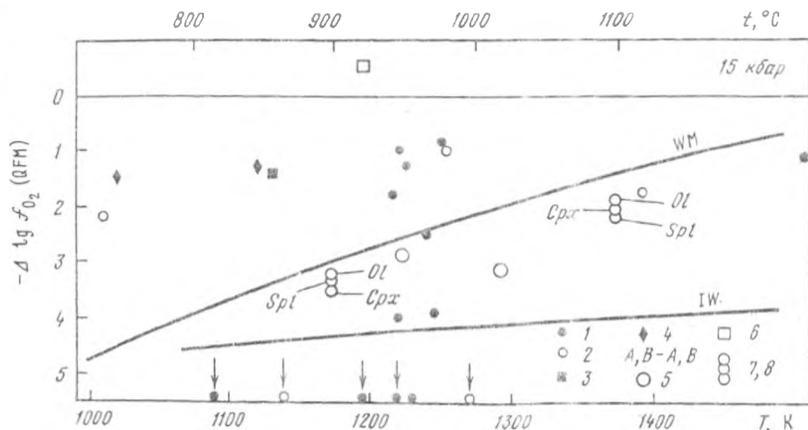
Обсуждение

Вариации летучести кислорода, свойственные минералам мантийных ксенолитов из щелочных базальтоидов и кимберлитов [13, 19, 20, 28, 73], а также продуктам глубинной кристаллизации базальтов [29, 65], приводят исследователей к представлениям о значительной неоднородности верхней мантии в отношении окислительно-восстановительного режима. Согласно представлениям Сато [14, 63], Ульмера с соавторами [73] и Аркулуса с соавторами [19, 20], исходное вещество верхней мантии находится в существенно восстановленном состоянии (по величинам f_{O_2} , близким к буферному равновесию IW). Восстановленный характер верхней мантии нашел свое подтверждение в изучении соотношения $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ базальтовых стекол подводных излияний срединно-океанических хребтов [23]. Согласно этим данным, глубинные порции базальтовых магм харак-

теризуются величинами f_{O_2} , которые на 1-2 порядка ниже буферного равновесия QFM.

Одновременно с этим как термодинамический анализ, так и определения с помощью твердых электролитов обнаруживают высокие летучести кислорода для тех минеральных ассоциаций мантийных перидотитов, которые содержат магнетит-ильменитовые фазы и характеризуются повышенной железистостью оливина и пироксенов. Их образование связывается с кристаллизацией в пределах мантии относительно железистых фракционированных базальтовых расплавов или с процессами мантийного метасоматоза [19, 28, 36].

Можно предполагать ряд причин, которые обуславливают неоднородности верхней мантии в отношении окислительно-восстановительного режима. Они могут быть процессы поступления летучих компонентов в верхнюю мантию из глубин нижней мантии [20, 36], магмообразование [4], дегазация зон частичного плавления и поднимающихся магм [4, 40, 63], погружение в мантию окисленного материала океанической коры. Все



Р и с. 4.20. Зависимость $\Delta \lg f_{O_2}(\text{QFM})$ от T

1 - хромдиоксид [54], 2 - Al-авгит [54], 3 - Сан-Карлос [54], 4 - мантийные нодулы [20], А.В. - ксенолиты [19], 5, 6 - шпинелевые лерцолиты [13, 57], 7, 8 - шпинелевые лерцолиты Монголии (Ol, Crx, Spl) - данные авторов

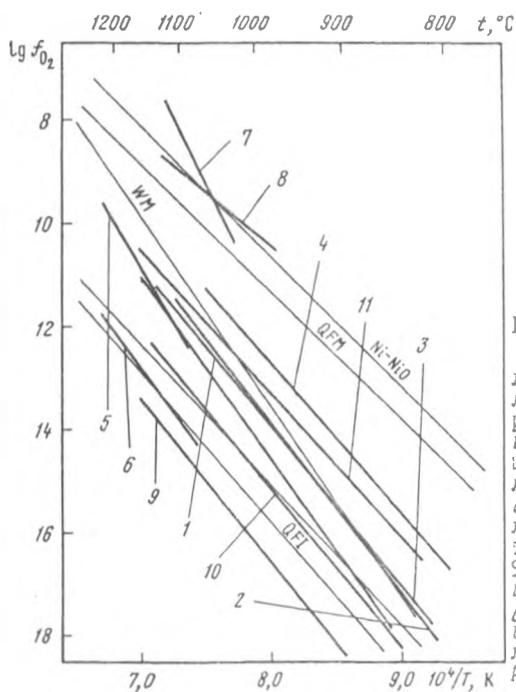
эти возможные факторы изменения потенциала кислорода в глубинах верхней мантии являются предметом обсуждения, которое весьма затруднено из-за отсутствия достаточного количества определений f_{O_2} глубинных реакций.

Проведенные нами экспериментальные определения f_{O_2} минералов шпинелевых лерцолитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии приводят к заключению, что в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ ее величина близка к буферному равновесию WM (рис. 4.17, 4.18). При максимальных температурах минеральных равновесий этой глубинной перидотитовой фа-

ции в данном районе (1050°C) f_{O_2} оказывается приблизительно на два порядка ниже аналогичных величин буферного равновесия QFM, которые, согласно термодинамическим оценкам, предполагаются свойственными окислительно-восстановительному состоянию шпинель-гранатовых лерцолитов из вулкана Шаварын-Царам. Эти расхождения не представляются значительными, если учесть неопределенность термодинамических данных, используемых в расчетах. Они вносят ошибку в определение f_{O_2} , составляющую, по-видимому, около одной логарифмической единицы f_{O_2} . Кроме того, согласно термодинамическому анализу, минеральные равновесия гранат-шпинелевых ксенолитов из других районов (кимберлиты Якутии) обнаруживают значительное понижение f_{O_2} с повышением давления. Согласно этим данным, приблизительно выше 20-30 кбар f_{O_2} оказывается на 3-4 порядка ниже летучести кислорода буферного равновесия QFM.

Для стекол щелочных базальтоидов (см. рис.4.19) обнаруживаются более высокие значения f_{O_2} , чем это установлено для минералов шпинелевого лерцолита.

Как указывалось ранее Аркулусом с соавторами [20] при экспериментальных исследованиях с использованием твердых электролитических ячеек для ряда ксенокristаллов шпинелей и шпинелей из перидотитовых ксенолитов Австралии и Аризоны были найдены весьма низкие значения f_{O_2} , лежащие в координатах $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ ниже буферного равновесия IW (рис.4.21).



Р и с. 4.21. Обобщенный график

1 - 4 - оливины шпинелевых лерцолитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Шаварын-Царам (данная работа); 5,6 - перидотитовые ксенолиты типа А из щелочных базальтоидов Сан-Карлос, Аризона [19]; 7,8 - перидотитовые и верлитовые ксенолиты типа В из щелочных базальтоидов Сан Карлос, Аризона [19]; 9,10 - SP1 из шпинелевых перидотитовых ксенолитов Австралии [20]; 11 - натриевый диопсид из диопсидпиропового нодуля кимберлитовой гружки Беркли Вест, Южная Африка [14]

Они оказываются значительно ниже тех значений f_{O_2} , которые были найдены для минералов шпинелевых лерцолитов из вулкана Шаварын-Цары (см. рис.4.17, 4.18). В более поздней работе Аркулуса с соавторами [19] были проведены измерения f_{O_2} как отдельных минералов, так и материала шпинелевых лерцолитовых в целом без разделения этих пород на отдельные фазы. Эти эксперименты показали значения летучести кислорода, лежащие в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ между буферными равновесиями IW и WM (см. рис.4.21). Изученные этими авторами ксенолиты шпинелевых перидотитов из района Сан-Карлоса в Аризоне, а также шпинелей перидотитовых ксенолитов из Итиноме-гата в Японии относятся к наиболее распространенному среди пород мантийных перидотитов высокомагнезиальному типу [55], содержащему хромдиопсидовый клинопироксен. Считается, что такие породы составляют основные объемы верхних горизонтов верхней мантии. Необходимо отметить, что изученный Аркулусом с соавторами образец из Аризоны относится к так называемым сложным ксенолитам, так как состоит из пироксенитового прожилка (vein) в перидотитовой матрице (host), т.е. имеет сложную природу. Образцы из Итиноме-гата также показывают многостадийность их формирования, т.к. в этой серии ксенолитов отмечаются минералогические признаки уменьшения давления. По сравнению с ними, изученные нами образцы шпинелевых перидотитов из вулкана Шаварын-Цары характеризуются в целом несколько более высокой летучестью кислорода, которая в области 1100-1200°C практически совпадает с данными работы [19] по перидотитовой части образца из Аризоны (см. рис.4.21). Таким образом, есть основания утверждать, что полученные оценки летучести кислорода характерны для наиболее распространенных в верхней мантии хромдиопсидовых перидотитов, тем более, что изученные образцы по минеральному и химическому составу относятся к так называемым "примитивным", т.е. наиболее близким к исходному недифференцированному веществу мантии, перидотитам.

С другой стороны, полученные оценки летучести кислорода для образца базальтоидного стекла ШЦ 4230/1 попадают в область значений полученных Аркулусом с соавторами для высокожелезистых перидотитов типа В (обычно относимых к типу П с низкохромистым Al-Ti-авгитом). Это согласуется с образованием ксенолитов такого типа в результате кристаллизации фракционированных базальтоидных расплавов (к которым относится изученный образец) в магматических камерах мантии, с которыми, как считается, связано также и образование изгкристов ильменита, клинопироксена и др. из кимберлитов и щелочных базальтоидов.

Более высокие значения f_{O_2} базальтоидных стекол по сравнению со значениями f_{O_2} минералов шпинелевых лерцолитов в целом подтверждают представления об изменении окислительно-восстановительного режима при образовании и подъеме магм к поверхности Земли в сторону увеличения f_{O_2} [4,63].

Следует отметить, что полученные значения f_{O_2} для стекол хорошо согласуются со значениями f_{O_2} глубинных порций базальтов океанического дна,

которые по термодинамическим оценкам также лежат между буферными равновесиями QFM и WM [23].

В целом, если учесть существующие экспериментальные и термодинамические данные (см. рис. 4.21), то следует признать возможность весьма широкой вариации f_{O_2} фации шпинелевых перидотитог верхней мантии (см. рис. 4.21). По-видимому, можно поставить под сомнение предположение о наличии в верхней мантии двух групп перидотитов с резко отличными окислительно-восстановительными условиями [20] (перидотиты группы А с f_{O_2} , близкой к буферному равновесию IW и перидотиты группы В с f_{O_2} , близкой к буферному равновесию NNO). Увеличение числа экспериментальных и термодинамических данных по определению f_{O_2} глубинных реакций приводит к выводу о том, что скорее всего имеются постепенные переходы в окислительно-восстановительном режиме, а не крайние группы его значений. По-видимому, эти постепенные переходы отражают всю сложность процессов дифференциации вещества верхней мантии.

Окислительно-восстановительные условия формирования
минералов алмазосных перидотитовых ксенолитов
из кимберлитов

Алмазосные хромпироповые перидотиты, которые обнаружены в виде ксенолитов в кимберлитовых породах трубки Удачная (Якутия), представляют собой весьма редкий вид ксенолитов с широкими вариациями соотношений основополагающих минеральных фаз - оливина, энстатита, пиропы и хромита [17]. Предполагается, что они являются в значительной степени дезинтегрированными представителями алмаз-пироповой фации верхней мантии, формирование которой, возможно, связано с ранними этапами ее эволюции [17, 56]. Определение потенциала кислорода, свойственного этим минеральным ассоциациям, должно пролить свет на особенности окислительно-восстановительного режима наиболее глубоких частей литосферных и астеносферных слоев верхней мантии под континентами, которые доступны наблюдению. В экспериментальные исследования были также вовлечены образцы лерцолитовых ксенолитов, деформированных из кимберлитов Якутии [18, 68], а также катаклазированный лерцолит из трубки Ягерсфонтейн, Южная Африка. Их образование, как предполагается, связано с динамическими процессами в верхней мантии под континентами, которые обусловлены подъемом диапиров мантийного вещества. Это движение мантийных пород, судя по геотермобарометрическим исследованиям сопровождается изменениями в температурном режиме, которые непосредственно предшествовали образованию кимберлитовых магм [18, 53, 68].

Ассоциации минеральных фаз, свойственных кимберлитовым породам, их ультраосновным модулям, неоднократно использовались для оценки окислительно-восстановительного режима верхней мантии под континентальными областями. Термодинамические и экспериментальные исследования $T-f_{O_2}$

условий кристаллизации мегакристаллов ильменитов из высокотемпературных кимберлитовых силлов наряду с изучением ильменитсодержащих перидотитовых нодулей [19, 28, 36, 41] позволяют предполагать умеренные окислительно-восстановительные условия образования и эволюции кимберлитовых магм. По величине f_{O_2} они близки к буферному равновесию кварц-фаялит-магнетит (QFM) и в некоторых случаях имеет более низкие значения, близкие к буферному равновесию вустит-магнетит (WM). Вместе с этим имеются признаки значительного изменения f_{O_2} минеральных равновесий пород верхней мантии с глубиной в сторону восстановительных условий. Так термодинамический анализ равновесий в гранатшпинелевых перидотитовых нодулях разной глубинности из трубки Обнежная (Якутия) обнаруживает значения f_{O_2} , близкие к буферному равновесию QFM при давлениях до ~20-30 кбар со значительным понижением летучести кислорода при более высоких давлениях [13]. Возможность существования глубоких частей верхней мантии в более восстановленном состоянии по сравнению с глубинами формирования кимберлитов следует из состава минеральных включений в кристаллах алмазов, которые, по-видимому, являются ксенокристаллами [8, 17, 21, 24, 34, 47, 48, 58, 67]. Прежде всего, это находки низконикелистого железа [16], которые свидетельствуют о близости среды алмазообразования к буферным равновесиям типа железовустит (IW) или типа кварц-фаялит-железо (QFI). Среди из распространенных включений в алмазах является хромит, его состав весьма близок к бинарному сечению $FeCr_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ с экстремально низким содержанием магнетитового компонента [8, 16, 17, 37, 46, 49, 67], что также указывает на среду минералообразования при низких летучестях кислорода. Основываясь на высоком содержании хрома в оливинах, включенных в кристаллы алмаза, и полуэмпирической зависимости $\lg(N_{Cr^{+2}})_{O_1} - \lg f_{O_2}$ было найдено, что формирование алмазонасных минеральных парагенезисов происходило при летучестях кислорода, значения которых на 3-4 порядка ниже таковых для буферного равновесия QFM [11].

Недавние находки первичных включений муассенита (SiC) в алмазах из кимберлитов Южной Африки [37] ставят вопрос о возможности существования в мантии чрезвычайно низких значений f_{O_2} . Связь между муассенитом, например в минеральной ассоциации оливин+ортопироксен+алмаз, согласно реакции [24]



требует значений f_{O_2} на несколько порядков ниже значений f_{O_2} буферного равновесия WM. Становится все более очевидным, что эволюция верхней мантии в областях формирования алмаз-пиролитовая фация верхней мантии сопровождается значительным изменением окислительно-восстановительного режима [28, 33, 35, 36]. Однако выяснение природы этого явления затруднено весьма ограниченными геохимическими данными о зна-

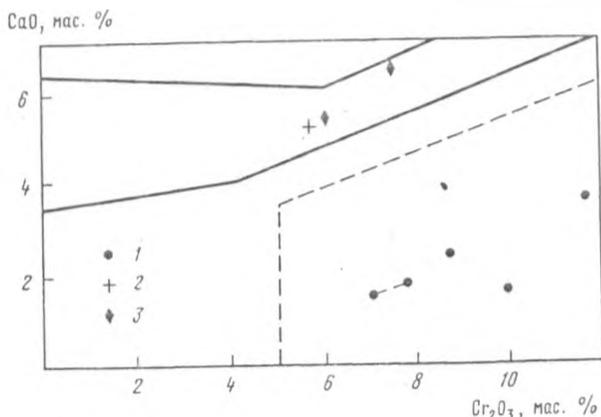
чениях химического потенциала кислорода, которые свойственны глубинным минералообразованиям.

Результаты экспериментов

Минеральный состав изученных образцов совместно с химическим составом оливинов, использованных в опытах, приведены в табл.4.7. По структурным и текстурным особенностям алмазоносные перидотитовые ксенолиты можно разделить на три главные группы: гигантозернистые, равномернозернистые и катаклазированные равномернозернистые. Они отличаются по содержанию CaO и Cr_2O_3 в пиробах, как отражение особенностей эволюции алмазоносных перидотитов в глубинах (рис.4.22).

Температуры и давление образования алмазоносных перидотитов, оцененные по данным геотермобарометрии, приведены в табл.4.8.

Результаты измерений летучести кислорода оливинов приведены в табл.4.9 и на рис. 4.23 - 4.26. Для всех кристаллов оливинов установлена линейная зависимость в координатах $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ К.



Р и с. 4.22. Соотношение содержаний CaO и Cr_2O_3 в пиробах из ксенолитов перидотитов трубки Удачная, Якутия

1 - пиробы из гигантозернистых и грубозернистых перидотитов; 2 - пиробы из равномернозернистых перидотитов; 3 - пиробы из равномернозернистых перидотитов со следами деформации

Для обр. Ув 198/76, Ув 404, Ув 49/76, Ув 410 она сохраняется как при прямом (повышении температуры), так и при обратном (понижении температуры) ходе эксперимента, что свидетельствует о равновесном характере измеренных величин. В некоторых случаях (обр. Ув 255/75, Ув 406, Ув 676/86) обнаруживаются резкие отклонения от линейной зависимости (4.7), в сторону увеличения летучести кислорода на первом этапе эксперимента (повышение температуры), однако во всех случаях при обратном

Таблица 4.7

Микрозондовый анализ оливинов из трубки Удачная и оливины
из трубки Герсфонтен, Канада Африка

Элементы	УВ 200/75	УВ 1	I группа				II группа			
			УВ 126	УВ 198/76	УВ 49/76	УВ 410	УВ 406	УВ 676/86	УВ 404	УВ I
SiO ₂	41,42	41,08	41,17	42,12	42,44	42,03	41,47	41,99	41,12	
MgO	49,18	50,05	49,15	50,02	50,50	51,61	51,42	50,29	49,97	
CaO	0,07	0,05	0,06	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00	0,08	
TiO ₂	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	
FeO	8,78	8,64	8,49	7,24	6,55	7,05	7,60	6,84	8,74	
MnO	0,07	0,08	0,16	0,08	0,09	0,12	0,05	0,17	0,08	
Cr ₂ O ₃	0,03	0,07	0,03	0,02	0,01	0,05	0,01	0,00	0,01	
V ₂ O ₅	0,01	0,02	0,06	0,04	0,00	0,06	0,05	0,00	0,08	
P ₂ O ₅	0,37	0,40	0,38	0,37	0,34	0,36	0,30	0,31	0,47	
Сумма	100,27	100,52	99,56	100,16	100,25	101,48	101,88	99,61	100,52	
Fe	50,59	50,76	50,73	52,58	52,53	52,48	52,03	52,45	50,61	
Ca	0,11	0,22	0,27	0,07	0,47	0,02	0,07	0,55	0,58	

Аналитик А.Б.Лунова, ГЕОХИ АН СССР

Т а б л и ц а 4.8

Минеральные ассоциации в P-T условия формирования изученных
перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки
Удэчная (Якутия)

№ обр.	Порода	Минеральная ассоциация	P-T условия формирования	Примечания
Уэ 255/75	Алмазонаосный,иль- менит-пироповый лерцолит (следы деформации)	OI+Opx+Crpx+Ilm+d	1290°C, 60 кбар 1160°C, 44 кбар	Гистерезис
Уэ 1	Катаклазированный лерцолит	OI+gt+Opx+Crpx	1150°C- 1250°C 50 кбар	
I группа				
Уэ 126	Пироповый лерцолит с промежуточной структурой	OI+gt+Opx+Crpx+Chr		
Уэ 198/76	Алмазонаосный, круп- нозернистый хром- пироповый гарцбург- гит	OI+Opx+gt+Chr+d	930°C, 48 кбар	
Уэ 49/76	Гигантозернистый хромпироповый гарцбургит (сер- нифицирован)	OI+gt +Opx+Chr	990°C, 51 кбар	Выделение газов
II группа				
Уэ 410	Гигантозернистый хромпироповый гарцбургит	OI+gt+Opx+Chr	930°C, 46 кбар	
Уэ 406	Алмазонаосный хром- пироповый дунит			Выделение газов
Уэ 676/86	Равномернозернист- ый лерцолит			Выделение газов
Уэ 404	Алмазонаосный, ги- гантозернистый хромпироповый оливинит	OI+gt+d	940°C, 50 кбар	
Ягф. I	Катаклазированный лерцолит	К южной Африка OI+gt+Opx+Crpx		Выделение газов

ходе эксперимента (понижение температуры) от 1100°C до 800°C линейная зависимость вида (4.7) сохраняется. Устойчивость этой зависимости под-
тверждается на третьем этапе эксперимента, связанного с новым повыше-
нием температуры (см. рис. 4.23 б в).

Отклонение от линейной зависимости (4.7) при нагреве минералов,
по-видимому, связано со следами примесей органического происхождения,
которые задержались в микротрещинах кристаллов оливинов при подъеме
ксенолитов.

Значение коэффициентов А и В в эмпирической зависимости

$$\lg f_{O_2} = + A - B/T \quad (T - \text{в К})$$

для оливинов из трубки Удачная (Якутия)

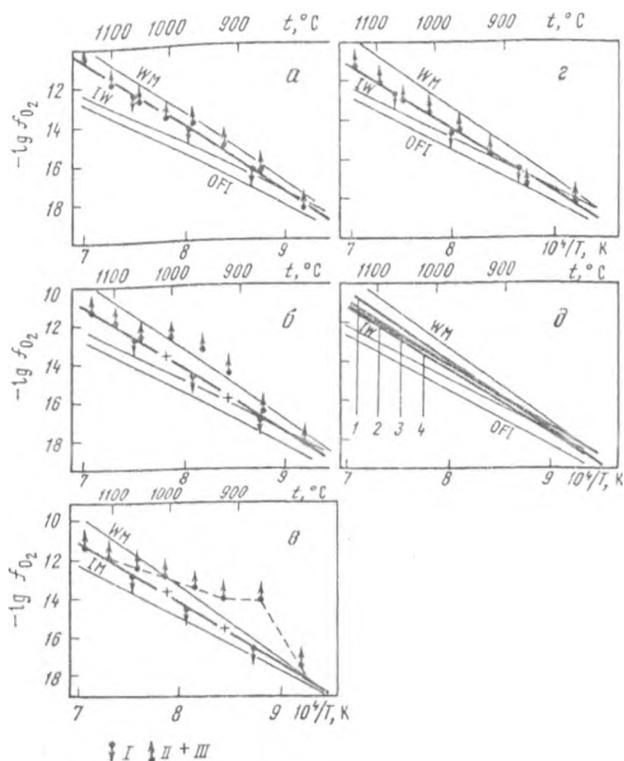
№ обр.	А	В	Кол-во точек	Коэффициент корреляции
Ув 255/75	11,918±1,7	31750,3±1967,0	5	0,994
	11,735±1,3	33121,7±1660,0	5	0,996
Ув I	14,180±0,9	35145,4±1170,0	10	0,996
I группа				
Ув I26	8,146±0,8	28851,8±989,1	9	0,996
Ув I98/76	7,268±0,6	28012,7±690,1	5	0,998
Ув 49/76	6,902±0,9	28051,8±1174,0	10	0,998
II группа				
Ув 410	14,160±0,8	35353,1±1088,0	9	0,997
Ув 406	11,962±0,6	32944,0±771,5	10	0,998
Ув 676/86	9,833±0,9	30041,8±1094,0	9	0,995
Ув 404	11,340±0,6	32353,1±767,4	10	0,998
Оливин из трубки Ягерсфонтейн (Южная Африка)				
Ув I	11,799±0,6	32847,0±776,7	3	0,998

Исключение составляет обр. Ув 255/75 (алмазосодержащий ильменит-пироповый перцолит) для которого обнаруживается значительный гистерезис (см. рис.4.24).

Зависимость летучести кислорода от температуры в исследованных кристаллах оливинов является сложной функцией состава фаз, содержания в них примесных элементов в различном валентном состоянии, количества дефектов в структуре. Она отражает особенности строения кристаллов в момент их образования в отношении химического потенциала кислорода окружающей среды, а также тех изменений, которые могли претерпеть перидотитовые ксенолиты во время их подъема к поверхности Земли вместе с кимберлитовой магмой.

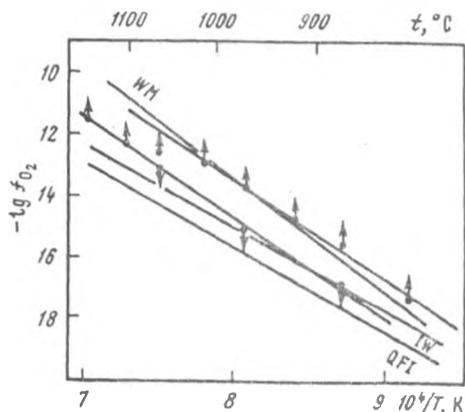
Измерение f_{O_2} минералов глубинного происхождения с помощью электрохимических ячеек осуществляется при нормальном давлении, поэтому возникает вопрос об адекватности этих значений тем, которые были свойственны минералам при высоких давлениях. Влияние давления на собственную летучесть кислорода силикатов еще недостаточно изучено.

Можно предполагать, что оно подобно тому влиянию, которое оказывает давление на изменение f_{O_2} твердофазовых буферных реакций (QFM, WM, IW и др.). В этом случае следует ожидать, что положение изме-

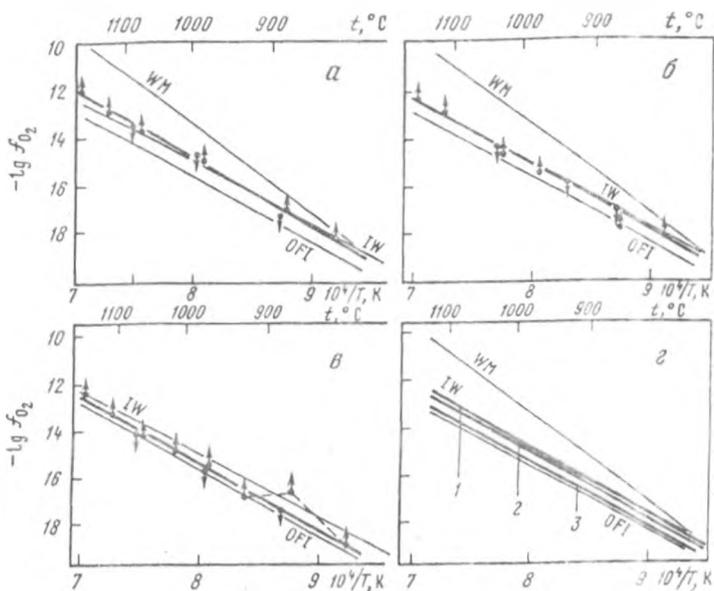


Р и с. 4.23. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из трубки Удачная (II группа)

а - Ув-410 гигантозернистый хромпироповый гарцбургит, б) - Ув-406 алмазонасный хромпироповый дунит, в - Ув-676/86 равномернозернистый лерцолит, г - Ув-404 алмазонасный, гигантозернистый хромпироповый дунит, д - объединенный график для оливинов из образцов: 1 - Ув-410, 2 - Ув-406, 3 - Ув-676/86, 4 - Ув-404

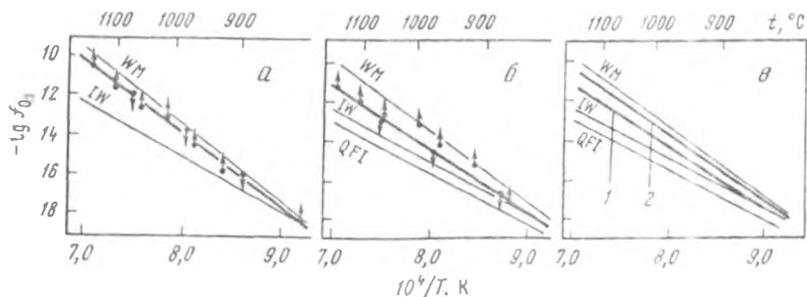


Р и с. 4.24. Экспериментальное определение зависимости $-\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из трубки Удачная из обр. Ув-255/75 - алмазонасный ильменит-пироповый лерцолит



Р и с. 4.25. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из трубки Удачная (I группа)

а - Ув-126 пироповый лерцолит с промежуточной структурой; б - Ув-198/76 крупнозернистый, алмазонасный хромпироповый гарцбургит; в - Ув-49/76 гигантозернистый хромпироповый гарцбургит, г - объединенный график для оливинов из образцов: 1 - Ув-126, 2 - Ув-198/76, 3 - 49/76.



Р и с. 4.26. Экспериментальное определение зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$

- $1/T$ для оливинов из трубки Удачная из образцов

а - Ув-1 - катаклизированный лерцолит; б - ЯГФ-1 - катаклизированный лерцолит, 1-ЯГФ-1, 2 - Ув-1

реинных величин летучести кислорода интервалов 1000-1100 °C, при этом в координатах $-\lg f_{O_2} - 1/T, K$ существенно не изменился по сравнению с аналогичной зависимостью для образцов стандартных твердофазных

ферных реакций (QFM, WM, IW, QFI и др.) при переходе от нормального давления к высоким давлениям.

В целом могут быть выделены две группы оливинов по зависимости $\lg f_{O_2}$ от $1/T$ (см. рис. 4.23, д, 4.25, г). К первой из них принадлежат оливины алмазосного хромпиропового гарцбургита (обр. Ув 198/76 и Ув 49/76) и пиропового лерцолита (обр. Ув 126) с более низкими значениями летучести кислорода (см. рис. 4.25). Измеренные величины летучести кислорода для них близки друг к другу и в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ располагаются вблизи летучести кислорода твердофазовых буферных реакций IW и QFI, сохраняя наклон прямой (коэффициент В в уравнении (4.7)) близким к этим реакциям.

Ко второй группе принадлежат оливины наиболее деплетированных образцов алмазосных перидотитов - алмазосный хромпироповый дунит (обр. Ув 406, см. рис. 4.23, б) и алмазосный гигантозернистый хромпироповый дунит (обр. Ув 404, см. рис. 4.23, г). К этой же группе относятся оливины гигантозернистого гарцбургита (обр. Ув 410, см. рис. 4.23, а), равномернозернистого лерцолита (обр. Ув 676/86, см. рис. 4.23, в). Измеренные величины летучести кислорода оливинов этой группы также близки друг к другу и в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ располагаются между твердофазных буферных равновесий WM и IW. По своему наклону (коэффициент В в уравнении (4.7)) зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$ занимают промежуточное значение между буферными реакциями IW и WM (см. табл. 49).

В целом, значение f_{O_2} оливинов второй группы близки к значениям f_{O_2} алмазообразования, оцененных термодинамическим путем [II].

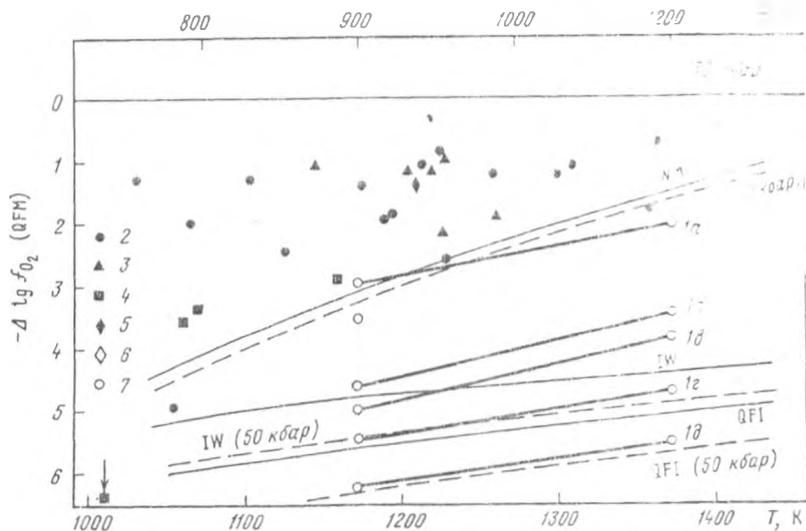
Отличительной чертой оливинов второй группы является выделение газов, которое, как указывалось ранее, фиксируется на первом этапе эксперимента, связанном с нагревом образца. Максимум выделения приходится на температуры около $800-850^{\circ}\text{C}$. Особого обсуждения заслуживает оливин из ильменит-пиропового алмазосного лерцолита (обр. Ув 255/75, см. рис. 4.24). для него характерно значительное выделение летучих компонентов на первом этапе эксперимента (режим нагрева), при этом достигаются летучести кислорода, которые превышают значения f_{O_2} буферного равновесия WM (см. рис. 4.24). После окончания их выделения при $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ летучесть кислорода кристалла-хозяина значительно повышается и становится близкой к той, которая характерна для алмазосных хромпироповых гарцбургитов (см. рис. 4.24). По-видимому, последние значения летучести кислорода наиболее близки к первичному окислительно-восстановительному состоянию этих оливинов.

По сравнению с алмазосными и гигантозернистыми перидотитами наиболее высокие значения летучести кислорода установлены для оливинов из группы катаклазированных лерцолитов, которые в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ оказываются близкими к летучести кислорода буферной реакции WM (обр. Ув-1, см. рис. 4.26).

Нами проведено сопоставление значений летучести кислорода для минеральных равновесий алмазосных перidotитовых нодул: из кимберлитов при 50 кбар с термодинамическим расчетом значений летучести кислорода перidotитовых ксенолитов различной природы (рис. 4.27), которые были оценены в работах Нейла с соавторами при 30 кбар [8, 22, 45, 51, 54] и И.Д.Рябчикова [13]. Однако можно сказать, что для случая перidotитовых ксенолитов, содержащих ильменит, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и термодинамическими данными. Вместе с тем алмазосные хромпироповые перidotитовые ксенолиты, согласно экспериментальным данным, обладают более низкими значениями летучести кислорода по сравнению с другими видами перidotитовых ксенолитов.

Петрологические следствия

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что значения летучести кислорода, которые характерны для оливинос алмазосных хромпироповых ксенолитов кимберлитовой трубки Удачная (Тянь-Шань), в целом лежат в области $T-f_{O_2}$, близкой к буферным равновесиям IW и QFI и несколько выше ее. Эти значения f_{O_2} находятся в согласии с находками включений низконикелистого железа в кристаллах алмаза:

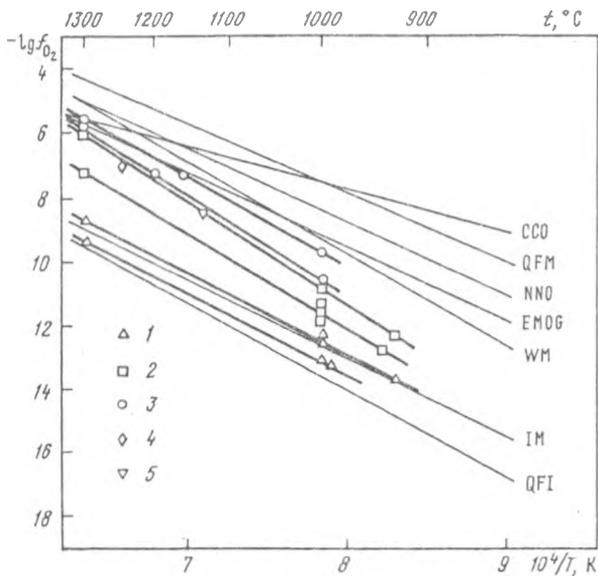


Р и с. 4.27. Зависимость $\Delta \lg f_{O_2} \text{ (QFM)}$ - T для кимберлитов

1 а - алмазосный ильменит пироповый лерцолит, 1 б - катаклазированный лерцолит (трубка Ягерсфонтейн), 1 в - алмазосный, гигантозернистый хромпироповый дунит, 1 г - пироповый лерцолит промежуточной структурой, 1 д - гигантозернистый хромпироповый гаюбургит (данные авторов); 2 - ультраосновные нодулы [22], 3 - катаклазированные ультраосновные нодулы [54], 4 - пироксен из ультраосновной породы [51], 5 - алмазосный ксенолит [8], 6 - включения в алмазах [45], 7 - кимберлит [13]

[16] и другими признаками восстановленной среды алмазообразования, о которых говорилось выше. Вместе с тем в экспериментах не обнаружены те чрезвычайно низкие летучести кислорода, которые следуют из равновесия муассанита с оливинами и пироксенами. Видимо, образование муассанита, которое наблюдается в виде весьма редких включений в алмазах, связано с процессами, протекающими в более глубинных частях мантии по сравнению с уровнем кимберлитобразования [56]. Значения летучести кислорода минеральных равновесий алмазоносных перидотитов оказываются значительно ниже таковых для кимберлитовых магм и ильменитсодержащих перидотитов (рис. 4.28). Последние рассматриваются в качестве продуктов метасоматических процессов в верхней мантии, ведущих к кимберлитобразованию [13, 19, 36, 76].

Ильменитсодержащие лерцолиты в координатах $-\lg f_{O_2} - 1/T$ характеризуются летучестью кислорода, которая лежит главным образом в области буферного равновесия QFM [28, 36] с некоторым отклонением от него как в сторону более высоких, так и более низких значений летучести кислорода (см. рис. 4.24). Аналогичные высокие значения летучести кислорода характерны и для кимберлитовых магм. К подобным заклю-



Р и с. 4.28. Обобщенный график зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$ для оливинов из алмазоносных хромпироповых перидотитов и кимберлитов

1 - I группа - хромпироповые гарцбургиты и пироповый лерцолит; 2 - II группа - хромпироповые дуниты, 3 - обр. Ур-255/75 ильменит-пироповый и Ур-1 катаклазированный лерцолиты, 4 - кимберлитовые силлы [69], 5 - кимберлитовые силлы [41]

нению приводит изучение весьма редкого проявления кимберлитового магматизма, а именно - высокотемпературных излияний в их магне на поверхность Земли в виде силлов богатых фенокристаллами и коэнкристаллами [41]. Термодинамические исследования преципитированных ильменит-хромитов и титаномagnetитов из них совместно с данными геотермометрических определений приводят к заключению, что летучесть кислорода кимберлитовых магм в области их образования при ~ 50 кбар и $1100-1250^{\circ}\text{C}$ была близка к буферному равновесию QFM. Эти значения летучести кислорода приблизительно на 2-3 порядка выше тех, которые свойственны минеральным равновесиям алмазосных хромпироповых перидотитов (см. рис.4.28), и приблизительно, на один порядок выше летучести кислорода, свойственной катаклазированным пироповым лерцолитам (см. рис.4.26). В то же время летучесть кислорода кимберлитов близка к летучести кислорода ильменитсодержащих перидотитовых нодулей, т.е. они принадлежат к одной области окислительно-восстановительного состояния верхней мантии.

Значительные различия в окислительно-восстановительных условиях формирования кимберлитов и алмазосных хромпироповых перидотитов еще раз подтверждают ксеногенную природу алмазов из кимберлитовых магм [8,17, 21,24,34,47,48,58,67].

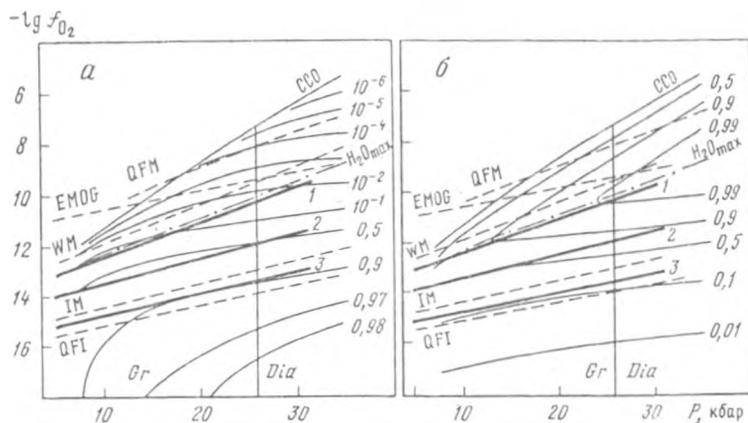
Разнообразие минерального состава алмазосных хромпироповых перидотитов, по-видимому, отражает сложную эволюцию глубинных частей верхней мантии, которая во многом остается неясной [17,56]. Экспериментальные определения f_{O_2} позволяют проследить за возникшей ее тенденцией к отношению окислительно-восстановительного режима. Обращает на себя внимание, что наиболее низкие значения летучести кислорода характерны для наименее деплетированных алмазосных хромпироповых гарцбургитов и лерцолитов, а также гигантозернистых хромпироповых гарцбургитов и пироповых лерцолитов с промежуточной структурой. В координатах - $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ они соответствуют буферному равновесию IW и QFI (см. рис.4.25). Оливины наиболее деплетированных перидотитов, представленных алмазосными хромпироповыми дунитами, имеют более высокое значение летучести кислорода, которые в координатах - $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ лежат между буферными равновесиями IW и QFI (см. рис.4.23). Наибольшие значения летучести кислорода устанавливаются для оливинов из алмазосных катаклазированных лерцолитов (см. рис.4.26).

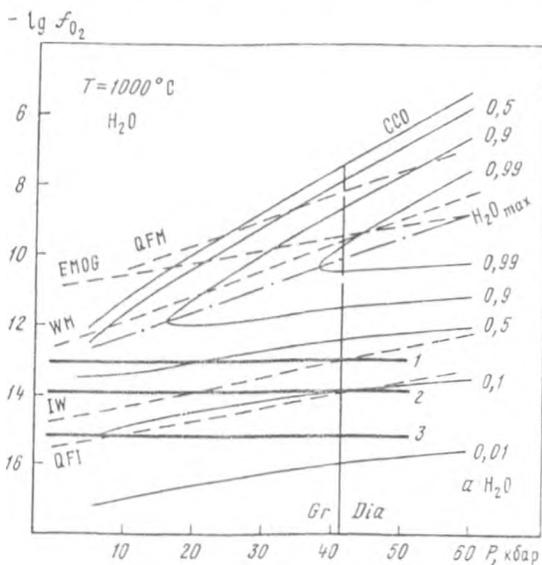
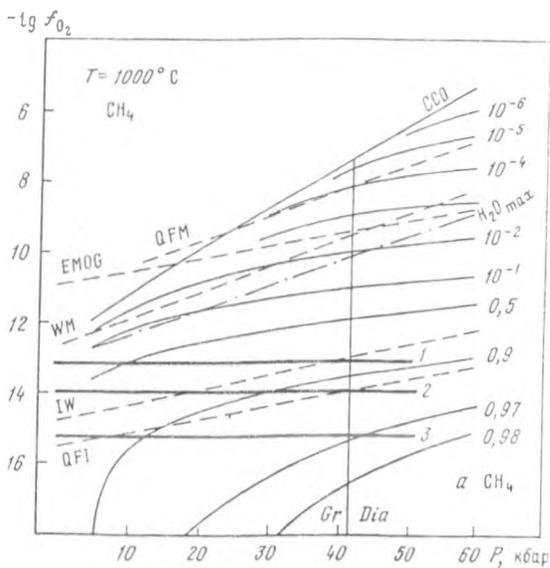
Проведенные исследования особенностей минеральных реакций наиболее глубинных представителей вещества верхней мантии в виде алмазосных хромпироповых перидотитов в отношении потенциала кислорода наряду с определениями значений f_{O_2} для других представителей перидотитов верхней мантии и кимберлитов позволяют наметить определенную тенденцию к эволюции окислительно-восстановительного режима верхней мантии под континентами (рис.4.30). Она определяется повышением химического потенциала кислорода при переходе алмазосные хромпироповые гарцбург-

гиты и лерцолиты $IW-WM \rightarrow$ алмазоносные хромпироповые дуниты $IW - WM \rightarrow$ катаклазированные лерцолиты $WM \rightarrow$ ильменитсодержащие лерцолиты карбонатизированные кимберлитовые магмы ($WM \rightarrow QFM$).

Причины подобной эволюции окислительно-восстановительного режима представляются весьма разнообразными. Они могут быть обусловлены взаимодействием верхней мантии с летучими компонентами, которые мигрируют из нижней мантии, процессами плавления, дегазации, погружением более окисленного вещества литосферы в верхнюю мантию [2,35,36,76]. Для решения этого сложного вопроса представляется важным восстановить особенности флюидного режима в областях формирования алмазоносных хромпироповых перидотитов и кимберлитов. Некоторые шаги в этом направлении могут быть сделаны благодаря полученным оценкам f_{O_2} , что позволяет осуществить оценку состава флюидной фазы в отношении содержания компонентов H_2O , H_2 , CH_4 , CO , CO_2 . Воспользуемся для этого термодинамическими расчетами равновесий в системе $C-O-H$ [4,76] с использованием найденных значений f_{O_2} , а также геотермобарометрическими определениями $T-P$ условий образования алмазоносных перидотитов (см. табл. 4.3).

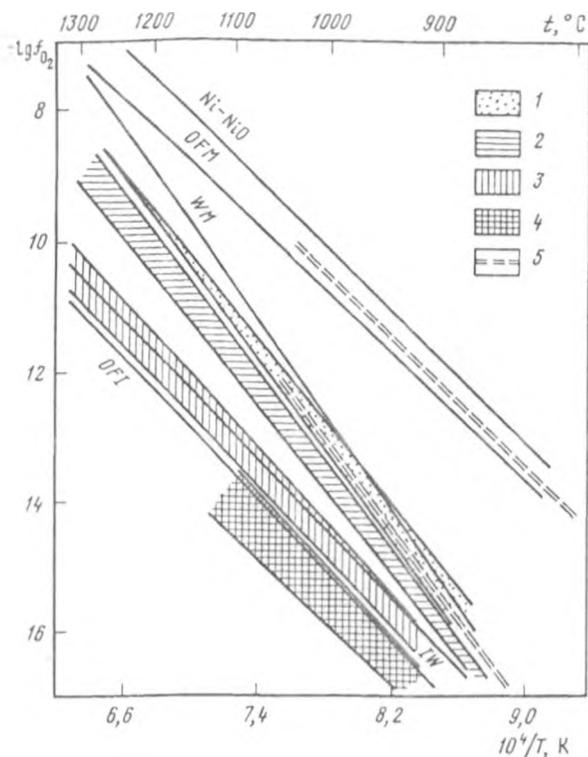
На рис. 4.29 проведено сопоставление состава флюидной фазы со значениями f_{O_2} оливинов из первой и второй группы алмазоносных перидотитов и ильменит-пиропового лерцолита при температуре $1000^\circ C$ и давлениях до 50 кбар. Поскольку вопрос о необходимости внесения поправки на давления для значений f_{O_2} минералов глубинного происхождения, измеренных экспериментально при нормальном давлении остается открытым вопросом [2,19,71], то сопоставление произведено в двух вариантах. Первый из них рассматривает значения f_{O_2} минералов, измеренных с помощью электрохимических ячеек, как адекватные тем, которые были свойственны среде их образования при высоких давлениях. Второй вариант, содержит поправку на давление в предположении, что его влияние на f_{O_2} оливинов аналогично тому, которое оказывает давление на изменение f_{O_2} твердофазных буферных реакций (IW , WM , QFM и др.). В зависимости





Р и с. 4.29. Сопоставление экспериментальных данных по определению летучести кислорода оливинов с сечениями $-\lg f_{O_2} - P$ в системе C-O-H при $1000^\circ C$ [4,76]

а, б - с учетом поправки на давление: 1 - алмазосный ильменит-пироповый лерцолит; 2 - алмазосный хромпироповый дунит, 3 - гигантозернистый хромпироповый герцбургит, в, г - без учета поправки на давление: 1 - алмазосный ильменит-пироповый лерцолит, 2 - алмазосный хромпироповый дунит, 3 - гигантозернистый хромпироповый герцбургит



Р и с. 4.30. Обобщенный график зависимости $\lg f_{O_2}$ - $1/T$ для оливинов из трубки Удачная (Якутия), ильменитовых нодулей и хондритов

1 - ильменит-пирроповый и катаклазированный лерцолиты, 2 - оливины II группы, 3 - оливины I группы, 4 - хондриты, 5 - ильменитовые нодули

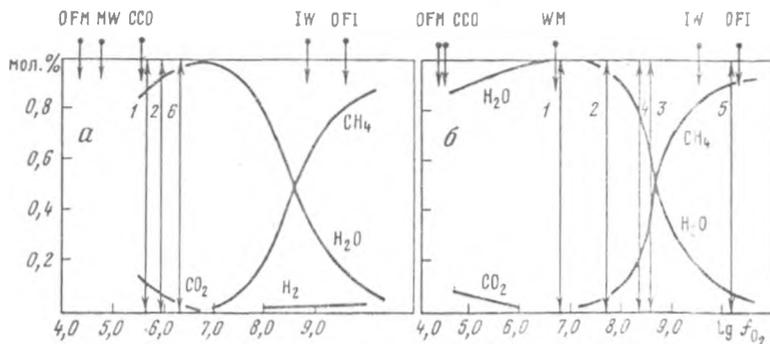
$\lg f_{O_2} = a - b/T + c(P-1)/T$ величина поправки на давление была выбрана исходя из того, какой твердофазной реакции в координатах $T - f_{O_2}$ близки f_{O_2} измеренных оливинов (см. рис. 4.29, а). При пересчете на 50 кбар при 1000°C поправка в значениях f_{O_2} составляет $\sim \Delta \lg f_{O_2} = 2,12$ для первой группы и около $\Delta \lg f_{O_2} = 2,0$ для оливинов второй группы. В целом при обоих способах оценок значений f_{O_2} состав флюидов, равновесных с алмазонасными перидотитами, характеризуется широкими вариациями в соотношении H_2O и CH_4 , которые при 50 кбар и 1000°C оказываются главными летучими компонентами (рис. 4.31). Содержание остальных компонентов (CO_2 , CO , H_2) находится в подчиненных количествах. Алмазонасный хромпирроповый гарцбургит и пирроповый лерцолит (обр. Ув 126) с наиболее низкими значениями f_{O_2} минеральных равно-

весий, оказываются в области $T-P-f_{O_2}$ существования флюидов с весьма высокой долей CH_4 ($\approx 35-97$ мол %). При переходе к алмазосным перидотитам с более высокими значениями f_{O_2} минеральных равновесий (алмазосные хромпироповые дуниты, доля CH_4 во флюиде уменьшается (50-90 мол %, а доля H_2O , соответственно, увеличивается ($\sim 0-50$ мол.%). Гигантозернистый хромпироповый гарцбургит, испытавший серпентинизацию, по значениям f_{O_2} оказывается в области $T-P-f_{O_2}$ существования флюидов с весьма высокой долей H_2O ($\sim 50-90$ мол.%). Проведенный анализ подтверждает возможность формирования алмазов в присутствии существенно водных флюидов [11], однако вместе с этим окислительно-восстановительные условия образования алмазосных хромпироповых перидотитов позволяют предполагать, что флюидная среда может иметь и весьма высокую концентрацию метана.

Катаклазированные лерцолиты и ильменит-пироповый лерцолит со следами деформации, образованные при более высоких температурах (1200-1300°C) и наиболее высоких значениях f_{O_2} оказываются в области $T-P-f_{O_2}$ существования флюидов, главными компонентами которых являются H_2O и CO_2 (см. рис.4.31).

Следует отметить, что глубинные продукты кристаллизации: кимберлитов, например, высокотемпературных кимберлитовых силлов Южной Африки [41], по значениям f_{O_2} и составу равновесной флюидной фазы соответствуют катаклазированным лерцолитам (см. рис.4.31).

Сопоставим результаты термодинамических оценок составов флюидов с весьма малочисленными определениями содержания летучих компонентов в кристаллах алмазов [25, 30, 32, 42-44, 66]. Следует учесть, что коли-



Р и с. 4.31. Сопоставление экспериментальных данных по определению летучести кислорода оливинов с составом флюида в системе C-O-H [9] при 50 кбар, 1000°C и 1300°C

1 - алмазосный ильменит-пироповый лерцолит, 2 - катаклазированный лерцолит, 3 - алмазосный хромпироповый дунит, 4 - равномернозернистый лерцолит, 5 - хромпироповый гарцбургит, 6 - кимберлитовый силл [69]

Число углерода в газовых включениях может быть изменено из-за взаимодействия летучих компонентов со стенками кристалла-хозяина при пониженной температуре и давления [11], однако при этом соотношении Н/О должно сохраняться, если, конечно, не происходит диффузионная потеря H_2 из кристаллов. В связи с этим воспользуемся атомным соотношением газов $N/(H+O)$, которое лежит в пределах 0,6-0,8 [44, 66]. Сельшоп Дж. с соавторами [66] получил значения $N/(H+O) = 0,81-0,91$. Поскольку в области $T-P-fO_2$ существования алмазоносных перидотитов, согласно термодинамическим оценкам, резко преобладающими компонентами являются CH_4 и H_2O , пересчитаем указанные выше атомные соотношения $N/(H+O)$ на молекулы CH_4 и H_2O . Получаем, что максимальному значению $N/(H+O)=0,9$ соответствует концентрация CH_4 равная 91 мол.%, а $N/(H+O) = 0,6-26$ мол.%. Таким образом, атомарные соотношения $N/(H+O)$ в целом согласуются с термодинамическими оценками, показавшими возможность высокой концентрации CH_4 во флюидах, равновесных с алмазоносными перидотитами. Следует отметить, что высокие концентрации CH_4 во флюидной фазе подтверждаются некоторыми оценками изотопных соотношений C^{12}/C^{13} в алмазах, требующих участия CH_4 в реакциях алмазообразования [69]. Таким образом, согласно проведенному анализу, эволюция алмазоносных перидотитов, связанная с изменением окислительно-восстановительного режима, характеризуется значительным изменением состава флюидной фазы от существенно метанового до водно-метанового составов. Высокотемпературные катаклазированные перидотиты, содержащие ильменитовую фазу, формируются в присутствии водно-углекислых флюидов и в этом приближаются к условиям формирования кимберлитовых магм.

Следует отметить, что полученные экспериментальные и термодинамические данные о значительных вариациях значений летучести кислорода в областях магмообразования находятся в согласии с аналогичными заключениями, полученными Н.В.Соболевым при изучении химического состава минеральных включений в алмазах [15]. Можно высказать следующие предположения о столь значительных изменениях окислительно-восстановительного и флюидного режимов верхней мантии в областях формирования алмазоносных перидотитов. Повышение летучести кислорода в областях эволюции алмазоносных перидотитов может быть обусловлено поступлением из нижней мантии значительно восстановленных флюидов, которые испытывают окисление при взаимодействии с породами континентальной литосферы, в частности с водой, согласно реакции типа $CH_4 + O_2 \rightarrow H_2O + C$ [33]. Альтернативным является представление о проникновении из нижней мантии значительно окисленных флюидов, которые взаимодействуют с более восстановленными породами верхней мантии, вызывая ее окисление [36, 76].

Авторы склонны к первому предположению, которое находит свое подтверждение в находках муассанита в виде включений в кристаллах алмазов, образование которых требует чрезвычайно низких значений fO_2

одновременно с фазами весьма высокого давления. Это свидетельствует о весьма восстановительных условиях в областях генерации кимберлитовой магмы.

В общей схеме эволюции алмазонасных перидотитов формирование кимберлитовых магм, как представляется, соответствует образованиям водно-углекислых флюидов со значительным понижением температуры плавления перидотитового вещества.

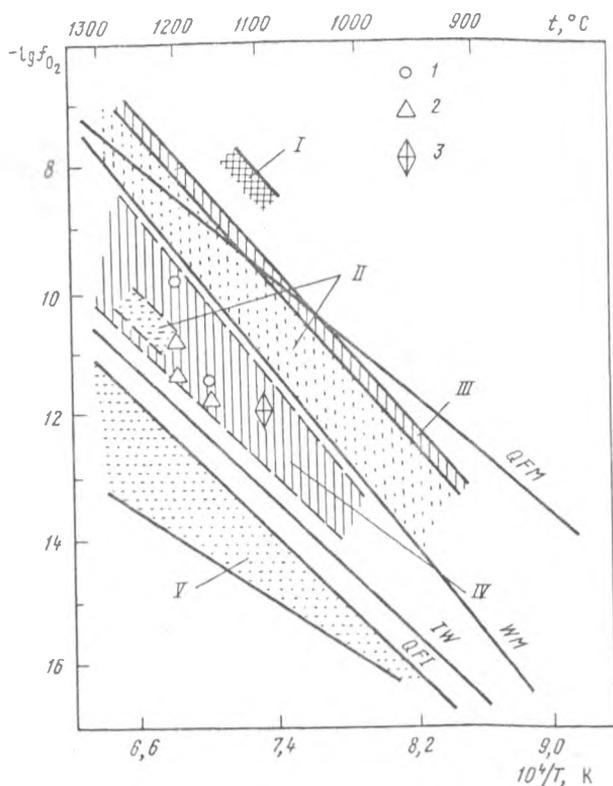
Окислительно-восстановительный режим верхней мантии и факторы его эволюции

Обобщение экспериментальных и термодинамических данных по определению летучести кислорода глубинных минеральных реакций двойственных шпинелевым, ильменит-шпинелевым и гранатовым перидотитовым модулям из кимберлитов и щелочных базальтов совместно с аналогичными данными для продуктов глубинной кристаллизации базальтов (рис. 4.32) позволяет сделать ряд заключений об особенностях окислительно-восстановительного режима верхней мантии.

1. По-видимому, глубинные реакции в верхней мантии характеризуются широкой вариацией летучести кислорода, которая составляет приблизительно 4 порядка по величине и лежит между двумя буферными равновесиями QFM и Iw . Иначе говоря литосферные и встеносферные слои верхней мантии значительно неоднородны в отношении окислительно-восстановительного режима, что обусловлено всей сложностью процессов, протекающих в них. Это заключение полностью согласуется с представлениями ряда исследователей [19, 63, 73].

2. В целом летучесть кислорода, свойственная глубинным порциям базальтовых магм, а также шпинелевым перидотитовым модулям, далека от равновесия силикат-металлическое железо — она более высокая. Это совпадает с геохимическими данными об отсутствии металлической фазы железа на глубинах формирования шпинелевой перидотитовой фации и базальтов. Вместе с тем, если придерживаться гипотезы, предполагающей равновесие мантии с железом на ранних этапах формирования Земли, то в этом случае высокие значения летучести кислорода минеральных равновесий шпинелевых перидотитов и базальтовых расплавов должны свидетельствовать о значительной эволюции окислительно-восстановительного режима верхних слоев верхней мантии.

3. Наиболее глубинные фазы перидотитов верхней мантии, содержащие алмазы и обогащенные хромом пирропы, характеризуются летучестью кислорода, которая весьма близка к равновесию силикат-железо. Находки свободной фазы никелистого железа в виде вclusions в алмазах [46] показывают возможность подобного равновесия. Поскольку алмазонасные хромпирроповые перидотиты рассматриваются как древние значительно дезинтегрированные породы древней литосферы [4, 15, 34, 54], то это свидетельствует о более восстановленном характере мантии на ранних этапах ее эволюции.



Р и с. 4.32. Окислительно-восстановительное состояние базальтовых магм и продуктов их дифференциации по экспериментальным и термодинамическим данным

1 - интрузивный комплекс Стиллвуотер [60,65], 2 - бушвельдский интрузивный комплекс Южной Африки [29], 3 - скаергардский интрузивный комплекс в Гренландии [65]; I - андезиты [72], II - океанические базальты [60], III - базальты островных дуг - данные авторов, IV - слоистые интрузии [29,65], V - лунные базальты [62]

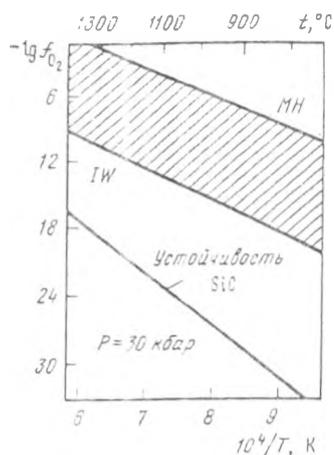
4. Экспериментальные и термодинамические исследования свидетельствуют о том, что главной тенденцией эволюции окислительно-восстановительного состояния верхней мантии, ее литосферных и астеносферных слоев является повышение потенциала кислорода. Оно каким-то образом связано с подъемом мантийного вещества, его плавлением и дегазацией, вопрос, который будет проанализирован далее.

5. Области кимберлитогенеза под континентами являются, по-видимому, областями с катастрофическими изменениями окислительно-восстановительного и флюидного режимов. Экспериментальные исследования значений f_{O_2} минеральных равновесий алмазосодержащих перидотитов подтверждают представления [15, 33] о том, что образованию кимберлитовых магм пред-

существует существенное повышение потенциала кислорода в глубинах со значительным изменением состава флюидов от метановых до водно-углекислых. Выплавление кимберлитовых магм оказывается приуроченным к тем стадиям окисления флюидов, когда они оказываются обогащенными углекислотой и водой.

В целом мы еще далеки от полного и глубокого понимания эволюции окислительно-восстановительного режима верхней мантии. Свидетельством этого могут служить находки первичных включений муассанита в алмазах из кимберлитов Южной Африки [13, рис. 4.33] которые обычно указывают на существование экстремально восстановленных условий в мантии под континентами.

Р и с. 4.33. $T - f_{O_2}$ условия образования муассанита при 30 кбар, согласно реакции $MgSiO_4 + C + O_2 = 2MgSiO_3 + C$ [14], в сравнении с окислительно-восстановительным режимом пород верхней мантии и магматических явлений



Образование муассанита при реакциях углерода с пироксенами и оливинами требует значений летучести кислорода, которые на несколько порядков ниже тех, которые свойственны равновесию металлического железа с силикатами (см. рис. 4.33). Можно предположить несколько объяснений этому явлению: 1) муассанит является продуктом неравновесных локальных реакций, 2) муассанит отражает особенности окислительно-восстановительного режима тех глубинных слоев мантии, которые лежат ниже области формирования кимберлитовых магм. Последнее находит подтверждение в высоких давлениях, которые необходимы для образования ферроспериклазов - спутников муассанита в алмазах. Можно предположить, что ферроспериклазы являются продуктами превращения оливина со шпинелевой структурой в пироксен с перовскитовой структурой при давлениях выше 200-250 кбар [50].

Существует несколько путей определения значений f_{O_2} глубинных реакций:

1) термодинамические расчеты величин летучести кислорода глубинных минеральных реакций по ассоциациям минералов (оливин-ортопироксен-шпинелевое равновесие, оливин-ортопироксен-илменитовое равновесие,

гранат-ортопироксен-оливиновое равновесие, ильменит-шпинелевое равновесие) [10,28,36,55];

2) по отношению Fe^{2+}/Fe^{3+} в вулканических стеклах, как функции f_{O_2} [23];

3) по наличию свободной графитовой фазы в глубинных флюидных включениях, как отражение определения значений f_{O_2} [30];

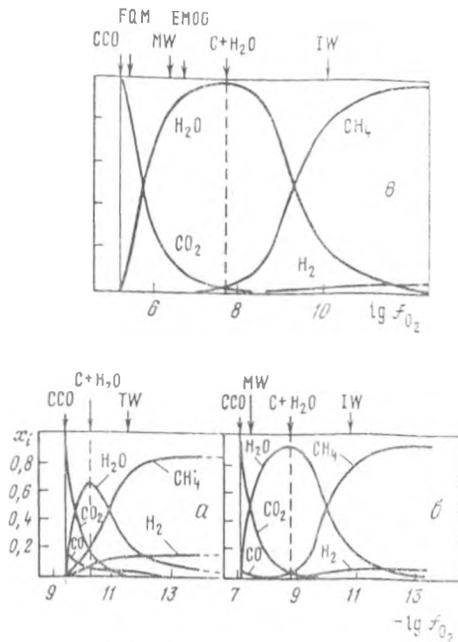
4) экспериментальные определения с помощью электрохимических ячеек собственной летучести кислорода кристаллов глубинного происхождения [20,60, 72].

Из всех этих предполагаемых факторов изменения состава мантии остановимся на плавлении и сопряженной с ним дегазации – главных механизмах химической дифференциации Земли. Одним из первых и значительных этапов дифференциации мантии при плавлении следует считать те крупномасштабные процессы плавления, которые происходили, как предполагается, на ранних этапах эволюции Земли [9]. Источником тепла для плавления и образования "магматического океана" могло быть выделение энергии при ударном метаморфизме при падении крупных метеоритных тел, а также высвобождение гравитационной энергии при формировании металлического ядра планеты. Образование подобных "океанов магм" у поверхности планеты должно привести к интенсивной дегазации мантии, разделению жидкости и кристаллов и, следовательно, к изменению химического потенциала кислорода в глубинах [3]. Более поздние глобальные проявления базальтового магматизма являются последующим этапом вклада плавления в химическую дифференциацию мантии.

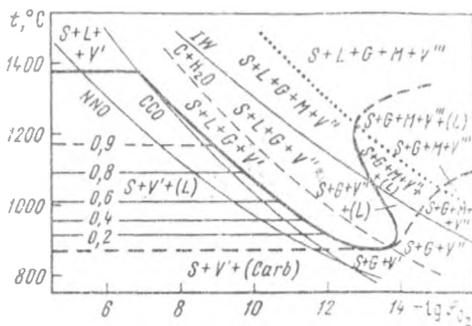
Рассмотрим три главных вопроса обсуждаемой проблемы: 1) связь возникновения плавления с окислительно-восстановительным режимом Земли; 2) вклад возникновения плавления на изменение состава летучих и окислительно-восстановительного состояния мантии; 3) возможный вклад крупномасштабных процессов плавления верхних оболочек Земли в дегазацию планеты и изменению окислительно-восстановительного процесса ее недр.

Компоненты флюидной фазы H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , растворяясь в расплаве, приводят к понижению температуры плавления силикатов. Однако это влияние существенно различно [4]. Вода является компонентом, который приводит к значительному понижению температуры плавления силикатов и не имеет равных конкурентов в этом отношении. В то же время, H_2 , CO , CO_2 оказывают незначительное влияние на понижение температуры плавления силикатов, CH_4 занимает промежуточное положение между H_2O и этими компонентами. Таким образом, изменение состава флюидов или под влиянием вариаций окислительно-восстановительного режима, или при изменении общего давления (рис.4.34) должно иметь своим следствием изменение температуры плавления перидотитового вещества верхней мантии. Рассмотрим эти закономерности.

На рис.4.35 представлены фазовые диаграммы плавления перидотита при заданном давлении от величины летучести кислорода и состава флюидной



Р и с. 4.54. Влияние f_{O_2} на состав флюидной газы, равновесной с графитом, в системе С-О-Н [4] при 1200°C и давлениях 10 кбар (а), 50 кбар (б), 50 кбар (в)



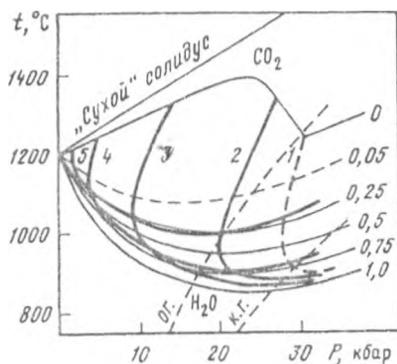
Р и с. 4.35. Влияние f_{O_2} на плавление в системе С-О-Н - перидотит при 20 кбар

Числа - соотношение C/(C+N) в системе, S - силикатная кристаллическая фаза, С - графит, М - металлическая фаза, L - расплав, V - флюидная фаза, Carb - карбонатная фаза, CCO - буферное равновесие C-CO-CO₂, NNO - буферное равновесие Ni-NiO, IW - буферное равновесие

фазы в отношении C/(C+N). В области устойчивости графитовой фазы понижение летучести кислорода приводит к значительному понижению температуры плавления, которая достигает глубокого минимума и затем вновь начинает возрастать. Наличие подобного глубокого минимума обусловлено из-

менением содержания H_2O в флюиде в области устойчивости графита при переходе к водно-углекислому и затем водно-метановому и метано-водородным флюидам. Температурный минимум на поверхности плавления соответствует максимальному содержанию воды в флюиде (см. рис.4.34). Таким образом, в области устойчивости графитовой фазы летучесть кислорода оказывается существенным фактором плавления ультраосновных пород, причем окислительно-восстановительный режим имеет наиболее значительное влияние на понижение температуры солидуса перидотитов как раз в области летучести кислорода, которые наиболее типичны для пород верхней мантии (см.рис.4.32).

Рассмотрим теперь влияние давления на температуру солидуса перидотитового вещества при заданном окислительно-восстановительном режиме, когда величина летучести кислорода определяется теми или иными твердофазовыми реакциями (рис.4.36). Прежде всего нас интересует влияние понижения давления на температуру солидуса перидотита, как одного из существенных факторов фазовых превращений перидотитового вещества верхней мантии при его восходящем движении. Как мы обсуждали ранее, понижение давления приводит к значительному изменению состава флюидов с глубиной в отношении концентрации H_2O и других летучих компонентов. Уменьшение по мере понижения давления концентрации воды в флюиде, которая расходуется на реакцию с графитом, обуславливает наличие резкого излома на кривой плавления перидотита. Его положение находится в существенной зависимости от окислительно-восстановительного режима. Этог



Р и с. 4.36. P-T проекции солидуса в системе С-О-Н-перидотит в присутствии графита и заданной летучести кислорода. Тонкие линии - положение солидуса в системе H_2O-CO_2 - перидотит, числа при них - мольная доля H_2O во флюидной фазе; жирные кривые - положение солидуса в присутствии графита при заданной летучести кислорода, которая представлена по отношению буферного равновесия никель-бузенит ((NiO)), для вариантов солидуса 1 - 5 равны соответственно - 0,5; - 1; - 2; - 3; - 4; штриховые линии - геотермы; океаническая (о.г.) и континентальная (к.г.)

температурный излом сдвигается в сторону более низких давлений, по мере уменьшения летучести кислорода.

Суммируя, мы можем сказать, что в области устойчивости графитовой фазы как окислительно-восстановительный режим, так и понижение общего давления при восходящем движении мантийного вещества оказывают существенное влияние на температуру плавления перидотитового вещества верхней мантии. Вариации этих двух параметров могут обусловить образование своеобразных термодинамических ловушек для плавления перидотитов в виде минимумов на поверхности солидуса при изменении летучести кислорода или в виде температурных барьеров по плавлению при подтеме мантийного вещества.

Какова же может быть роль подобных термодинамических ловушек в химической дифференциации мантии и развитии магматизма?

Геохимические данные свидетельствуют о весьма ограниченном количестве (менее 0,5%) летучих компонентов в породах верхней мантии [9], поэтому их присутствие не может привести к значительной степени плавления перидотитов верхней мантии при температурах солидуса.

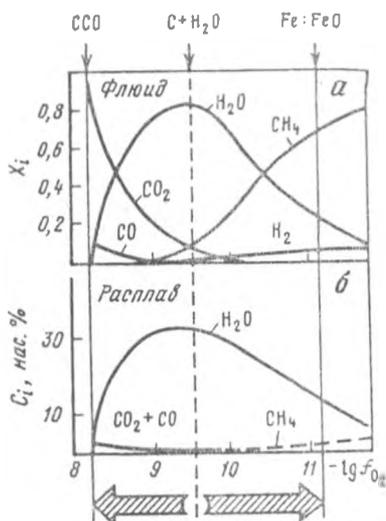
Это должно быть пленочное межзерновое плавление ($\sim 1-3$ мас.%), тем не менее его роль в химической дифференциации мантийного вещества может быть значительной. Пленочное плавление, которое рядом исследователей отождествляется с астеносферой Земли, меняет условия массообмена в мантии, усиливая миграцию компонентов в межзерновом пространстве, прежде всего таких высокоподвижных, как летучие и щелочи. Эти процессы могут быть одной из причин геохимических неоднородностей мантии, образование которых предшествует главной стадии магматобразования.

Возникновение пленочного плавления меняет реологические свойства пород, приводя к нарушению механической устойчивости среды и формированию диапиров. Их декомпрессия при восходящем движении, как показывают расчеты, сопровождается более значительным плавлением пород, приводя к образованию главных масс мантийных магм [16].

Связывая возникновение областей пленочного расплава в мантии и магматобразование при восходящем движении пород с окислительно-восстановительным режимом, следует отметить, что наиболее благоприятные условия этих процессов соответствуют умеренным значениям летучести кислорода (Q_{FM-MW}), при которых существует водно-углекислый флюид (см. рис. 4.34). Область восстановленных флюидов ($\sim IV$) с высокой концентрацией CH_4 и H_2 (см. рис. 4.34) является менее благоприятной из-за более высокой температуры солидуса перидотитовых пород. Таким образом, окислительно-восстановительный режим и его изменения оказываются тесным образом связанными с созданием областей высокой миграции компонентов и плавления мантии по механизму адиабатической декомпрессии пород.

Рассмотрим, какое влияние может оказать на состав летучих компонентов верхней мантии и окислительно-восстановительный режим появле-

ние магматических жидкостей, т.е. процесс дифференциации мантии, обусловленный образованием магм. Оно оказывается неизбежным в силу различной растворимости летучих компонентов. Как указывалось ранее, наибольшей растворимостью обладает H_2O , наименьшей — CH_4, CO, CO_2 . И здесь мы вновь обращаемся к вопросу об исключительном влиянии окислительно-восстановительного режима верхней мантии на процесс фракционирования летучих компонентов. В области Т-Р- f_{O_2} существования водно-углекислых флюидов плавление и удаление расплава из зон частичного плавления приведет к обогащению остаточных флюидов CO_2 , при этом летучесть кислорода должна увеличиваться, т.е. происходит окисление (рис.4.37). Максимальные летучести кислорода остаточных пород будут определяться либо графитовым буфером, либо карбонатным равновесием. В то же время в области существования водно-метанового флюида в силу более высокой растворимости метана по сравнению с водородом, остаточные флюиды после удаления отдельных порций расплава должны обогащаться водородом с уменьшением величины летучести кислорода, т.е. должно происходить восстановление остаточных пород (см. рис.4.37). Предельным случаем может оказаться равновесие металл-силикат, близкое к буферному равновесию железо-вустит. Таким образом, частичное плавление является одним из факторов изменения окислительно-восстановительного состояния верхней мантии с различной тенденцией в этом процессе.



Р и с.4.57. Влияние летучести кислорода на состав флюидной фазы (а) и содержание летучих компонентов в равновесном базальтовом расплаве (б) в присутствии графита при 20 кбар и 1200°C. Стрелками показано изменение направления f_{O_2} и содержания летучих компонентов в флюидной фазе и расплаве при увеличении доли расплава в зоне частичного плавления

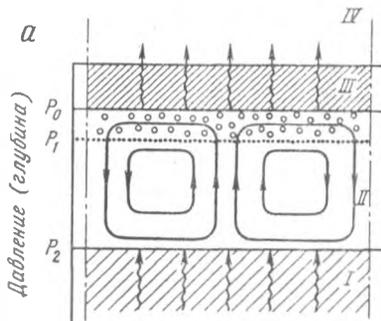
Как свидетельствуют геохимические данные и термодинамические расчеты, формирование базальтовых магм в верхней мантии происходит при Т-Р- f_{O_2} условиях, которые соответствуют существованию в глубинах водно-углекислых флюидов [4,10]. Это позволяет рассматривать базальтовый магматизм в качестве того процесса, который приводит к некоторому окис-

лению верхней мантии после удаления расплава. Можно предполагать, что минеральные равновесия в деплетированной мантии характеризуются более высокой летучестью кислорода по сравнению с ее недеплетированными частями.

В настоящее время мы не имеем свидетельств образования магм в присутствии восстановленных однометановых флюидов, поэтому возможность формирования слоев мантии с весьма низкой летучестью кислорода в виде кристаллических остатков после плавления остается открытым вопросом.

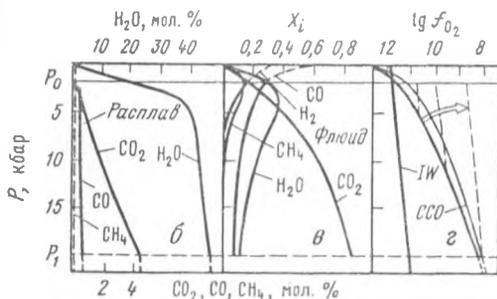
Как указывалось ранее, ряд ученых предполагает возможность образования глобальных расплавленных оболочек на заключительных этапах формирования Земли, планет земной группы и Луны. Если этот процесс происходит, то он должен оказать значительное влияние на равновесную дифференциацию мантии, в том числе на фракционирование летучих компонентов и изменение окислительно-восстановительного состояния магм. Особую роль в этом может играть присутствие графитовой фазы [4], источником которой, как предполагается, должны быть углистые хондриты, участвующие в той или иной степени в образовании верхних слоев мантии Земли [1].

Какие главные особенности фракционирования летучих компонентов следует ожидать при эволюции глобальной расплавленной оболочки? В присутствии графитовой фазы давление должно оказывать существенное влияние на соотношение летучих соединений углерода CO_2 , CO , CH_4 , а также H_2 и H_2O , как во флюидной фазе, так и в равновесном с ней расплаве (рис. 4.38). В связи с этим реакционные взаимоотношения между графитом и летучими соединениями углерода в верхних частях зоны плавления, расположенных при давлениях ниже 1-3 кбар, должны характеризоваться преобладанием восстановленных летучих соединений - таких, как CO , CH_4 , H_2 , тогда как при более высоких давлениях, т.е. в более глубоких частях расплавленной зоны преобладающими летучими компонентами оказываются H_2O и CO_2 . При таком характере изменения состава летучих компонентов с глубиной интенсивный массоперенос летучих компонентов при конвекции расплава должен иметь одно важное следствие, а именно: приток летучих компонентов из глубинных частей расплавленной зоны в ее приповерхностные части с более высоким содержанием H_2O и CO_2 приводит к "выгоранию" графита в ее верхних частях согласно реакции типа $4\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$, $\text{C} + \text{CO}_2 = \text{CO}$. В результате это приведет к образованию безграфитовой зоны, которая со временем будет расширяться сверху вниз до полного исчезновения графита. Процесс освобождения зоны плавления от графита позволяет предполагать следующую последовательность в изменении состава газов, которые будут поступать на глубин магматического океана к поверхности планеты. Это начальный этап преимущественного отделения "плохорастворимых" восстановленных газов - таких, как H_2 , CO , CH_4 , с последующим поступлением нового этапа дегазации - преимущественным отделением в газовую фазу CO_2 и H_2O . Осуждаемые особенности дегазации близповерхностного магматического слоя дакт 243



Р и с. 4.38. Схема процесса дегазации конвектирующего слоя магмы (магматического океана) у поверхности планеты (а) и предположаемое изменение содержания летучих компонентов и режима fO_2 по его высоте в присутствии графита (б, в, г)

1 - мантийный резервуар; II - слой магмы (точками показана область кипения); III - кристаллическая кора, покрывающая слой магмы; IV - атмосфера; б - изменение содержания летучих компонентов в расплаве по его высоте; в - то же самое для равновесной флюидной фазы; г - схема, показывающая направленность изменения летучести кислорода в магматическом слое (ее увеличение) по мере дегазации и выгорания графитовой фазы



возможность предположить существование у планет на первых этапах эволюции магматического океана атмосфер, состоящих главным образом из восстановленных газов - CO, CH_4, H_2 , а на ее последних этапах - атмосфер, в которых главными летучими компонентами оказываются окисленные газы - H_2O, CO_2 . Таким образом, фракционирование во времени летучих компонентов, которые выделяются из "магматического океана", может во многом обусловить специфику экзогенных реакций, участвующих в формировании древней атмосферы.

Крупномасштабное плавление на ранних этапах эволюции Земли рассматривается в качестве одной из причин химической дифференциации верхних частей мантии и ее геохимической неоднородности [9]. Подводя итоги анализа можно сказать, что в отношении изменения первоначального состава летучих компонентов и окислительно-восстановительного состояния пород этот процесс приведет: 1) к некоторому окислению пород, 2) к уменьшению содержания H_2O в остаточной флюидной фазе, 3) к изменению состава летучих соединений углерода в сторону обогащения CO_2 , 4) к уменьшению содержания свободной углеродной фазы. Возможно, высокие содержания CO_2 в глубинах верхней мантии, во всяком случае в об-

ластях формирования базальтовых магм [4, 10], и отражат особенности эволюции мантии на ее ранних этапах.

Образование в верхних частях верхней мантии областей с более высоким химическим потенциалом кислорода, как следствие ранней химической дифференциации Земли, ставит вопрос о взаимодействии с ними восстановленных флюидов, которые, возможно, продолжат мигрировать из глубинных частей Земли. При значениях f_{O_2} близких к буферному равновесию IW, преобладающим летучим компонентом флюидов при высоких давлениях является CH_4 . Следует ожидать реакции окисления CH_4 в областях с высоким потенциалом кислорода согласно реакции вида: CH_4 (глубинный флюид) + O_2 (верхняя мантия) = H_2O (флюид + С. Во время этой реакции состав флюида будет изменяться вдоль поверхности его насыщения углеродом (как это представлено, например см. на рис.4.35) с увеличением f_{O_2} .

В соответствии с увеличением доли воды в флюиде происходит значительное понижение температуры солидуса перидотитовых пород, иначе говоря, место встречи в мантии восстановленных флюидов с более окисленным материалом является областью формирования тех термодинамических ловушек для плавления, которые рассматривались ранее (см. рис.4.35; 4.36). Эти же области мантии должны быть подвержены интенсивному метасоматическому преобразованию. Количество возникшего магматического расплава будет зависеть от интенсивности миграции летучих и кислородной емкости пород, которые в настоящее время не поддаются оценкам.

Возникает предположение о том, что редкие проявления наиболее глубинного магматизма Земли, связанные с формированием кимберлитовых, лампроитовых магм, а также щелочных базальтоидов, могут в той или иной степени отражать процессы окисления восстановленных мантийных флюидов. Аналогичная точка зрения высказывается Гринсом с соавторами [33]. В отношении кимберлитов эта гипотеза объясняет приуроченность образования алмазов к определенным глубинам (~50 кбар) в результате окисления CH_4 . В рамках этих представлений находят свое объяснение существенные различия в окислительно-восстановительных условиях формирования алмазов (более восстановленные) и кимберлитовых магм (более окисленные). Формирование последних происходит на заключительных стадиях процесса, когда летучесть кислорода достигает наибольших значений. Достижению в кимберлитовых магмах значений f_{O_2} близких к QF^1 и QF^2 , могут способствовать процессы дегазации при подъеме расплазов к поверхности Земли.

Таким образом, подводя итог анализу, мы можем сказать, что верхняя мантия, как та часть Земли, которая была подвержена неоднократно процессам плавления и дегазации, не может быть гомогенна в отношении ее окислительно-восстановительного состояния и состава летучих компонентов. И плавление, и дегазация мантийного вещества приводят, главным образом, к окислению мантийного вещества, хотя возможна и другая на-

правленность - восстановление в локальных участках. По-видимому, мы можем предполагать, что окислительно-восстановительное состояние, по крайней мере верхней части верхней мантии, где развит магматизм, должен значительно отличаться от более глубоких частей Земли, не подверженных этому виду химической дифференциации в значительной мере.

Неоднородность верхней мантии в отношении ее окислительно-восстановительного режима, распределения свободной углеродной фазы и летучих компонентов должен оказать влияние и на геофизические свойства верхней мантии. Особый интерес представляет присутствие свободной фазы углерода в породах верхней мантии, поскольку это должно привести к значительному изменению электропроводности глубинных пород.

На этой основе предпринимается попытка интерпретации природы астеносферы, как области верхней мантии, где присутствует графит [27]. Проведенный анализ позволяет предполагать возможность присутствия углерода на глубинах формирования базальтовых магм. Можно также предсказать, что положение верхней границы устойчивости графита должно определенным образом зависеть от вариаций окислительно-восстановительного режима верхней мантии, а именно: в областях с более высокой летучестью кислорода она должна быть расположена на меньших глубинах, а с более высокой - на больших глубинах. Дегазация или плавление мантии приводит к "выгоранию" графитовой фазы, т.е. к повышению глубины, где может быть устойчив графит, или, может быть, к его полному исчезновению.

Л и т е р а т у р а

1. Г а л и м о в Э.М., Б а н н и к о в а Л.А., Б а р с у к о в В.Л. О веществе, сформировавшем верхнюю оболочку Земли//Геохимия. 1982. № 4. С.473-489.
2. К а д и к А.А., Ж а р к о в а Е.В., К о в а л е н к о В.И., И о н о в Д.А. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: Экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Цараи (Монголия)// Там же. 1988. № 6. С.783-793.
3. К а д и к А.А., Л у к а н и н О.А. Дегазация внешних оболочек планет в условиях существования "магматического океана"//Там же. 1986. № 2. С.147-156.
4. К а д и к А.А., Л у к а н и н О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 96 с.
5. К а д и к А.А., Ф р е н к е л ь М.Я. Декомпрессия пород коры и верхней мантии как механизм образования магм. М.: Наука, 1982. 119 с.
6. К е п е ж и н с к а с Б.В. Кайнозойские щелочные базальтоиды Монголии и их глубинные включения. М.: Наука, 1979. 312 с.
7. М а р а к у ш е в А.А., П е р ч у к Л.Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли//Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Т.4. С.102-130.
8. П о х и л е н к о Н.П., С о б о л е в Н.В., С о б о л е в В.С., Л а в р е н т ь е в К.Г. Ксенолит алмазонасного ильменит-пирропового мерцолита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия)// ДАН СССР. 1976. Т.231, № 2. С.438-441.

9. Р и н г в у д А. Происхождение Земли и Луны/ Изд ред. А.А.Ярошевского. М.: Недра, 1982. 293 с.
10. Р я б ч и к о в И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии//ДАН СССР. 1983. Т.268, № 3. С.703-706.
11. Р я б ч и к о в И.Д., Г р и н Д.Х., У о л л В.Дж., Б р е й Г. Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей//Геохимия. 1981. № 2. С.221.
12. Р я б ч и к о в И.Д., К о в а л е н к о В.И., И о н о в Д.А. и др. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранат-шпинелевых дерцолитах Монголии //Там же. 1983. № 7. С.967-880.
13. Р я б ч и к о в И.Д., У х а н о в А.В., И ш и н Т. Окислительно-восстановительные равновесия в ультраосновных породах из верхней мантии Якутской кимберлитовой провинции//Там же. 1985. № 8. С.1110-1123.
14. С а т о М. Окислительно-восстановительное состояние верхней мантии: Термодинамическое моделирование и экспериментальные данные// Докл. ХХУП Междунар.геол. конгр. М.: Наука, 1984. Т.11: Геохимия и космохимия. С.165-174.
15. С о б о л е в Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974, 264 с.
16. С о б о л е в Н.В., Е ф и м о в а Э.С., П о с л е л о в а Д.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис//Геология и геофизика. 1981. № 12. С.25-28.
17. С о б о л е в Н.В., П о х и л е н к о Н.Д., В ф и м о в а Е.С. Ксенолиты алмазосных перидотитов в кимберлитах и проблема происхождения алмазов//Там же. 1984. № 12. С.88-90.
18. Х а р ь к и в А.Д., П о х и л е н к о Н.Д., С о б о л е в Н.В. Крупные ксенолиты катаклизированных дерцолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия)// Там же. 1986. № 1. С.74-79.
19. A r c u l u s R.J., D a w s o n J.B., M i t c h e l l R.H. et al. Oxidation state of the upper mantle recorded by megacryst ilmenites in kimberlite and type and B spinel hercynolites // Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol. 85. P. 85-94.
20. A r c u l u s R.J., D e l a n o J.W. Intrinsic oxygen fugacity measurements: Techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblages // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45, N 6. P. 899-913.
21. B o y d F.R., F i n n e r t y A.A. Condition of origin of natural diamonds of peridotite affinity // J. Geophys. Res. 1980. Vol. 85. P. 6911-6919.
22. C a r s w e l l D.A., C l a r k e D.B., M i t c h e l l R.H. The petrology and geochemistry of ultramafic nodules from Pipe 200, Northern Lesotho // The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics. Wash. (D.C.): Amer. Geophys. Union, 1979. P. 127-144.
23. C h r i s t i e D.H., C a r m i c h a e l J.S.E., L a n g m u i r Ch.H. Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses // Earth and Planet. Sci. Lett. 1986. Vol. 79. P. 397-411.
24. D a w s o n J.B. Kimberlites and their xenoliths. B. etc.: Springer, 1980. 252 p.
25. D e i n e s P. The carbon isotopic composition of diamond: Relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44. P. 943-961.
26. D e i n e s P., N a f z i g e r R.H., U l m e r G.C., W o e r m a n n E. Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-O-H at one atmosphere total pressure // Bull. Earth and Miner. Sci. Pa. State Univ. 1974. N 88. P. 1-129.

27. Duba A., Shankland T.J. Free carbon and electrical conductivity in the Earth's mantle // *Geophys. Res. Lett.* 1982. Vol. 9. P. 1271-1274.
28. Eggleer D.H. Upper mantle oxydation state: Evidence from olivine-orthopyroxene-ilmenite assemblages // *Ibid.* 1983. Vol. 10. P. 365-368.
29. Flynn T., Ulmer G.C., Suthphen C.F. Petrogenesis of the Eastern Bushveld complex: Crystallization of the middle critical zone // *J. Petrol.* 1978. Vol. 19, N 1. P. 136-151.
30. Freund F., Katherinein H., Wengler H. et al. Carbon in solid solution in forsterite - a key to the untractable nature of reduced carbon in terrestrial and cosmogenic rocks // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. Vol. 41. P. 1319-1334.
31. Garvie R.C. Zirconium dioxide and some its binary systems in high temperatures oxides. N.Y.: Acad. press, 1970. Pt.2.
32. Giardini A.A., Melton C.E. Gases released from natural and synthetic diamonds by crushing under high vacuum at 200°C and their significance to diamond genesis // *Fortschr. Miner.* 1975. Bd. 52. S. 455-464.
33. Green D.H., Faloon T.J., Brey G.P., Nickel K.G. Peridotite melting to 6 GPa and genesis of primary mantle-derived magmas // *IV IKC: Extended abstracts.* Perth West, Australia, august, 11-15-th, 1986. P. 181-183.
34. Haggerty S.E. Diamond genesis in multiply-constrained model // *Nature.* 1986. Vol. 320, N 6057. P. 34-38.
35. Haggerty S.E. Source regions for oxides, sulfides and metals in the upper mantle: Clues to the stability of diamonds, and the origin of kimberlites and lamproites // *IV IKC: Extended abstracts.* Geol. Soc. Austral., 1986. N 16. P. 250-251.
36. Haggerty S.E., Tompkins L.A. Redox state of the Earth's upper mantle from kimberlitic ilmenites // *Nature.* 1983. Vol. 303. P. 295-300.
37. Harris J.W., Gurney J.J. Inclusions in diamond // *The properties of diamond.* L.: Acad. press, 1979. P. 555-591.
38. Huebner J.S., Sato M. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers // *Amer. Miner.* 1970. Vol. 55. P. 934-952.
39. Kikkola K., Wagner C. Measurement on galvanic cells involving solid electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1957. Vol. 104. P. 379-387.
40. Mattioli G.S., Wood B.J., Carmichael I.S.E. Ternary-spinel volumes in the System $MgAl_2O_4$ - Fe_3O_4 - $Fe_8/3O_4$: Implications for the effect of P on intrinsic f_{O_2} measurements of mantle-xenolith spinels // *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 468-480.
41. McMahon B., Haggerty S.E. The Benfontein kimberlite sills: magmatic reaction and high intrusion temperatures // *Amer. J. Sci.* 1984. Vol. 284. P. 893-941.
42. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brasil // *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 775-782.
43. Melton C.E., Giardini A.A. Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds // *Ibid.* 1975. Vol. 60. P. 413-417.
44. Melton C.E., Giardini A.A. The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds // *Ibid.* 1981. Vol. 66. P. 746-750.
45. Meyer H.O.A., Boyd F.R. Inclusions in diamonds // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1970. Vol. 68. P. 315-322.

46. Meyer H.O.A., Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1972. Vol. 36. P. 1255-1273.
47. Meyer H.O.A. Chromium and the genesis of diamond // *Ibid.* 1975. Vol. 39. P. 929-936.
48. Meyer H.O.A. Genesis of diamond: A mantle saga // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 344-345.
49. Meyer H.O.A., Tsai H.M. Mineral inclusions in diamond: Temperature and pressure of equilibration // *Science.* 1976. Vol. 191. P. 849-851.
50. Moore R.O., Otter M.L., Rickard R.S. et al. The occurrence of moissanite and ferro-periclase as inclusions in diamond // *IV IKC: Extended abstracts. Geol. Soc. Austral., 1986.* N 16. P. 409-411.
51. Mori T. Pyroxene equilibria in ultramafic rocks: Ph.D. thesis. Canberra, 1976.
52. Myers J., Eugster H.P. The system Fe-Si-O: buffer calibrations to 1500°K // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1983. Vol. 82, N 1. P. 75-90.
53. Nickel K.G., Green D.H. Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1985. Vol. 73. P. 158-170.
54. O'Neill H.S.C., Wall V.J. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle // *J. Petrol.* 1987. Vol. 28, pt 6. P. 1169-1191.
55. O'Neill H.S.C., Ortez N., Arculus R.J. et al. Oxygen fugacities from the assemblage olivine-orthopyroxene-spinel // *Terra Cognita.* 1982. Vol. 2. P. 228, abstr.
56. Pokhilenko N.K., Sobolev N.V. Xenoliths of diamondiferous peridotites from Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia // *IV IKC: Extended abstracts. Geol. Soc. Austral., 1986.* N 16. P. 309-310.
57. Preb S., Witt G., Seck H.A. et al. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat depression, Mongolia: Major element chemistry and mineralogy of a primitive mantle xenolith suite // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1986. Vol. 50. P. 2587-2599.
58. Richardson S.H., Gurney J.J., Erlark A.J., Harris J.W. Origin of diamonds in old enriched mantle // *Nature.* 1984. Vol. 310, N 5974. P. 198-202.
59. Sato M. An electrochemical measurement and control of oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte sensors // *Research techniques for high pressure and high temperature.* N.Y.: Springer, 1971. P. 43-99.
60. Sato M. Intrinsic oxygen fugacity of iron bearing oxide and silicate minerals under low total pressure // *Geol. Soc. Amer. Mem.* 1972. Vol. 135. P. 289-307.
61. Sato M., Hickling N.L., Melane J.B. Oxygen fugacity values of Apollo 12, 14 and 15 lunar samples and reduced state of lunar magmas // *Proc. of the IV Lunar sci. conf. Houston, 1973.* Vol. 1. P. 1061-1079.
62. Sato M. Oxygen fugacity and other thermochemical parameters of Apollo 17 high-Ti basalts and their implications on the reduction mechanism // *Proc. of the VII Lunar sci. conf. Houston, 1976.* P. 1323-1344.
63. Sato M. Oxygen fugacities of basaltic magmas and the role of gas-forming elements // *Geophys. Res. Lett.* 1978. Vol. 5. P. 447-449.

64. S a t o M. The driving mechanism of lunar pyroclastic eruptions inferred from the oxygen fugacity behaviour of Apollo 17 orange glass // Proc. X Lunar and Planet. Sci. conf. Houston, 1979. P. 311-325.
65. S a t o M., V a l e n z a M. Oxygen fugacities of the layered series of the Skaergaard intrusion, East Greenland // Amer. J. Sci. A. 1980. Vol. 280. I. 134-158.
66. S e l l s h o p J.P.F., M a d i b a C.C.P., A n n e g a r n H.J. Light volatiles in diamond: physical interpretation and genetic significance // Nucl. Instrum. Meth. 1980. Vol. 168. P. 529-534.
67. S o b o l e v N.V. Deep-meated inclusions in kimberlites and problem of the composition of the upper mantle. Wash. (D.C.): Amer. Geophys. Union, 1977. 279 p.
68. S o b o l e v N.V., P o k h i l e n k o N.P., C a r s w e l l D.A., R o d i o n o v A.S. Sheared lherzolites from kimberlites of Yakutia // IV ILC: Extended abstracts. Geol. Soc. Austral., 1986. N 16. P. 338-339.
69. S p e n c e r K.J., L i n d s l e y D.H. A solution model for coexisting iron-titanium oxides // Amer. Miner. 1981. Vol. 66. P. 1189.
70. U l m e r G.C. Increasing evidence for graphite as a primary phase in many mafic plutons // Geol. Soc. Amer. Abstr. with Programm. 1983. Vol. 15. P. 709.
71. U l m e r G.C., G r a n d s t a f f D.E., W e i s s D. et al. The mantle redox state: An unfinished story // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1987. N 215. P. 5-23.
72. U l m e r G.C., B o s e n h a u e r M., W o e r m a n n E. et al. Applicability of electrochemical oxygen fugacity measurements to geothermometry // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 653-660.
73. U l m e r G.C., R o s e n h a u e r M., W o e r m a n n E. Glimpses of mantle redox conditions // EOS. 1980. Vol. 61. P. 413.
74. V i r g o D., H u g g i n s F.F., R o s e n h a u e r M. Petrologic implications of intrinsic oxygen fugacity measurements on titanium-containing silicate garnets // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1976. Vol. 75. P. 730-735.
75. W e l l s P.R.A. Pyroxene thermometry in simple and complex systems // Contrib. Miner. and Petrol. 1977. Vol. 62, N 2. P. 129-139.
76. W o e r m a n n E., R o s e n h a u e r M. Fluid phases and the redox state of the Earth's mantle: Extrapolations based on experimental, phase-theoretical and petrological data // Fortschr. Miner. 1985. Bd. 63, N 2. S. 263-349.
77. W o t a n a b e S., M i s h i m a K., M a t s u o S. Isotopic ratios of carbonaceous materials incorporated in olivine crystals from the Hualalai volcano, Hawaii - an approach to mantle carbon // Geochem. J. 1983. Vol. 17. P. 95-104.

Оглавление

Введение	3
Глава I. Растворимость летучих компонентов в силикатных расплавах	6
Термодинамический анализ условий насыщения расплавов летучими компонентами	7
Методы исследования силикатных систем в присутствии летучих компонентов	8
Методы определения растворимости летучих компонентов в расплавах	11
Основные закономерности растворения H_2O	12
Влияние температуры и давления на растворимость H_2O	12
Влияние состава расплава на растворимость H_2O	13
Основные закономерности растворения CO_2	13
Влияние температуры и давления на растворимость CO_2	14
Влияние состава расплава на растворимость CO_2	17
Влияние воды на растворимость CO_2	19
Модель поверхности насыщения магматических расплавов водой и двуокисью углерода	21
Растворимость CO	33
Растворимость CH_4	33
Растворимость H_2	34
Растворимость графита	34
Дегазация магм океанического дна как отражение режима летучих компонентов (H_2O и CO_2) в областях магмообразования	36
H_2O и CO_2 в продуктах закалки магматических излияний океанического дна	37
Возможные соотношения $CO_2/(CO_2+H_2O)$ и содержания H_2O в магматических расплавах в глубинных условиях	44
Состав флюидной фазы магм	48
О возможных соотношениях H_2O и CO_2 в областях магмообразования базальтовых магм	48
Литература	49
Глава 2. Распределение элементов в равновесиях с участием флюидов	57
Аппаратура и методика	58
Аппаратурные и методические особенности исследования равновесий флюид-расплав	58
Подготовка вещества (пробы) для опытов	62
Методы анализа	62

Физическая химия флюидного состояния	64
Система вода-газ	64
Система вода-соль ($H_2O-NaCl$)	65
Система H_2O-CO_2-NaCl	66
Распределение иона хлора	70
Распределение петрогенных элементов	79
Распределение редкоземельных элементов	87
Распределение рудных элементов Mo, W, Zn, Pb, Cu	95
Заключение	108
Литература	113
Глава 3. Влияние летучести кислорода и давления на редокс реакции с участием элементов переменной валентности в магматических расплавах	118
Основные закономерности редокс реакций в расплавах с участием элементов переменной валентности	119
Влияние летучести кислорода	120
Влияние температуры расплава	121
Влияние состава расплава	122
Взаимное влияние элементов переменной валентности	124
Влияние давления	125
Влияние фугитивности кислорода на валентное состояние хрома, ванадия, никеля и меди в силикатных расплавах при 1 атм общего давления	127
Методика экспериментов	127
Определение соотношения концентраций разновалентных форм элементов переменной валентности методом ЭПР	131
Результаты экспериментальных исследований	138
Влияние давления на окислительно-восстановительные реакции в магматических расплавах с участием железа и хрома	148
Методика экспериментов	150
Результаты экспериментальных исследований	154
Обсуждение полученных результатов	159
Термодинамический анализ зависимости редокс реакций с участием железа и хрома от параметров магнообразования	161
Взаимосвязь валентного состояния железа и его координация в природных базальтовых расплавах	162
Соотношение двух- и трехвалентного хрома в природных магматических расплавах при 1 атм общего давления	167
Выводы	172
Литература	177
Глава 4. Окислительно-восстановительные условия минеральных равновесий в верхней мантии	183
Определение окислительно-восстановительных условий формирования минералов глубинного происхождения с помощью электрохимических ячеек	185

Окислительно-восстановительные условия кристаллизации базальтов	194
Окислительно-восстановительные условия формирования шпинелевых перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтоидов Монголии	204
Результаты экспериментов	207
Обсуждение	214
Окислительно-восстановительные условия формирования минералов алмазонских перидотитовых ксенолитов из кимберлитов	218
Результаты экспериментов	220
Петрологические следствия	227
Окислительно-восстановительный режим верхней мантии и факторы его эволюции	235
Литература	246

CONTENTS

Introduction	3
Chapter 1. The solubility of volatile components in silicate melts	6
Thermodynamic analysis of melt saturation conditions by volatile components	7
Methods of investigation of silicate melts with volatile components	8
Methods of determination of volatile components solubility in melts	11
Principal appropriatenesses of H ₂ O solution	12
Temperature and pressure influence on solubility of H ₂ O	12
Influence of melt composition on solubility of H ₂ O	13
Principal appropriatenesses of CO ₂ solution	13
Temperature and pressure influence on solubility of CO ₂	14
Influence of melt composition on solubility of CO ₂	17
Influence of water on solubility of CO ₂	19
Pattern of H ₂ O and CO ₂ saturation surface	21
Solubility of CO	33
Solubility of CH ₄	33
Solubility of H ₂	34
Graphite solubility	34
Outgassing of ocean-floor magma as a reflection of volatile (H ₂ O and CO ₂) conditions in the magma generation region .	36
H ₂ O and CO ₂ in quenching products in ocean-floor magmas	37
Possible CO ₂ /(CO ₂ ·3H ₂ O) ratios and H ₂ O contents in magmatic melts under plutonic conditions	44
Fluid-phase compositions	48
The possible relation between H ₂ O and CO ₂ in regions of magma formation	48
Bibliography	49
Chapter 2. Element partition in equilibria with participation of fluids	57
Apparatus and methods	58

Methodical peculiarities of investigations fluid-melt equilibria	58
Preparating of substances for experiments	62
Analytical methods	62
Physical Chemistry of fluid state	64
System water-gas	64
System water-salt (H_2O-HCl)	65
System H_2O-CO_2-NaCl	66
Partition of Cl^-	70
Partition of petrogenetic elements	79
Partition of REE	87
Partition of ore elements: Mo, Zn, Pb, Cu	95
Conclusions	108
Bibliography	113
Chapter 3. Influence of oxygen fugacity and pressure on redox reactions with participation of multivalent elements in magmatic melts	118
Basic laws of the redox reactions with participation of multivalent elements in melts	119
Effect of oxygen fugacity	120
Temperature effects	121
Effects of liquid composition	122
Mutual interactions of multivalent elements	124
Pressure effects	125
Effects of oxygen fugacity on valency of chromium, vanadium, nickel and copper in silicate melts at 1 atm total pressure	127
Experimental methods	127
Determination of redox ratio of multivalent elements by EPR method	131
Results	138
Pressure effects on redox reactions in magmatic melts with participation of iron and chromium	148
Experimental methods	150
Results	154
Discussion	159
Thermodynamic analysis of the dependence of redox reactions with participation of iron and chromium on magmatic conditions	161
Connection of iron valency and coordination in natural basaltic melts	162
Chromium valency in basaltic melts at 1 atm total pressure	167
Conclusions	172
Bibliography	177

Chapter 4. Redox conditions of mineral reactions in the upper mantle
Determination of redox condition for mineral formation of endogenic origin with the help of electrochemical cells
Redox conditions of basalt crystallization
Redox conditions of spinel peridotite xenolith formation from alkaline basaltoids of Mongolia
Results
Discussion
Redox conditions of diamond-bearing peridotite xenoliths formation from kimberlites
Results
Petrological application
Redox regime of the upper mantle and some factors of its evolution
Bibliography

Научное издание

ФЛОИДЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Утверждено к печати Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Редактор Т.А. К а с а т к и н а
Художник А.Г. К о б р и н
Художественный редактор И.В. М о н а с т ы р с к а я
Технический редактор Е.И. С е м е н о в а

ИБ № 46948

Подписано к печати 25.06.91
Формат 60x90/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная
Усл. печ. л. 16,0. Усл.кр.-отт. 16,3. Уч.-изд. л. 17,4.
Тираж 530. Тип.зак. 1372. Цена 7р. 00к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени I-я типография
издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

183

185

194

204

207

214

218

220

227

235

246