

УДК 550.42

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА И ФТОРА МЕЖДУ ФЛЮИДОМ И СУБЩЕЛОЧНЫМ БАЗАЛЬТОВЫМ РАСПЛАВОМ

© 2008 г. В. Ю. Чевычелов, Р. Е. Бочарников, Ф. Хольтц

Представлено академиком А.А. Маракушевым 03.07.2007 г.

Поступило 05.07.2007 г.

Исследование растворимости летучих компонентов в природных магматических расплавах различного состава и изучение их распределения между флюидом и расплавом представляет большой интерес для моделирования процессов магматической дегазации вулканов, понимания процессов транспорта и отложения рудных компонентов, а также для построения моделей образования месторождений. Нами впервые экспериментально изучено совместное распределение хлора и фтора между водными Cl- и F-содержащими флюидами и базальтовым расплавом. Установлен “аномальный” характер поведения летучих компонентов в исследованной системе, в результате которого силикатный расплав обогащался хлором, а водный флюид – фтором.

По экспериментальным данным [1–5] растворимость (максимальное содержание) Cl в базальтовых расплавах выше, чем в магматических расплавах другого состава, и может достигать 1.8–5.9 мас. %. Коэффициент распределения Cl между флюидом и расплавом ( $D_{Cl}^{fluid/melt}$ ) при этом близок к единице. Установлено сильное влияние состава расплава на растворимость хлора, особенно содержания Fe, Ca, Mg. Помимо состава расплава важное влияние на поведение Cl оказывает давление [2, 4]: при 5 кбар наблюдается минимум содержания Cl в расплаве, а при 1 кбар – максимум. В работе [5] рассмотрено поведение Cl и F в системе апатит–базальтовый (норитовый) расплав–флюид и показано, что модельные восстановленные базальтовые расплавы в 3–30 раз богаче Cl по сравнению с F. Растворимость в расплавах фтора, в отличие от хлора, слабо зависит от их состава

(заметное влияние оказывает только содержание Ca). Отношение весовых содержаний хлора во флюиде и расплаве (коэффициент  $D_{Cl}^{fluid/melt}$ ) варьирует в пределах 0.3–4.4.

В нашей работе в качестве исходного вещества использован образец субщелочного базальта этнаита [6] с вулкана Этна (приведено к 100, мас. %: 48.0 SiO<sub>2</sub>; 1.9 TiO<sub>2</sub>; 16.6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9.3 FeO<sub>tot</sub>; 0.22 MnO; 6.1 MgO; 11.5 CaO; 3.5 Na<sub>2</sub>O; 2.1 K<sub>2</sub>O; 0.59 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0.11 Cl; 0.05 F; 0.12 H<sub>2</sub>O; моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) = 0.57). Полученные в результате его плавления стекла подвергались воздействию водных растворов HCl, HF и HCl + HF с концентрацией от 1 до 7 м для каждой кислоты (табл. 1). В ампулу помещали около 5–6 мг раствора и около 50 мг базальтового стекла (отношение раствор/порошок стекла 0.09–0.14). Были использованы Au–Pd-ампулы с содержанием 20% Pd, которые предварительно насыщались железом при  $f_{O_2}$ , соответствующей Ni–NiO-буферу. Эксперименты проведены при  $T = 1200 \pm \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P = 200 \pm 1$  МПа и  $f_{O_2}$ –Ni–NiO в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом (ИНРВ) и приспособлениями для быстрой закалки и для задания и контролирования фугитивности водорода (кислорода) в ходе опыта.  $f_{H_2}$  задавалось смесью газов Ag + H<sub>2</sub> в рассчитанном соотношении, в ходе опыта величина  $P_{H_2}$  измерялась с помощью сенсорной мембраны из Pt, расположенной вблизи ампул с образцами [7]. Длительность экспериментов составляла 3–3.6 суток.

Продукты опытов состояли только из базальтового стекла без видимых кристаллов. Составы закалочных стекол определены с помощью электронного микрозонда “Cameca SX-100”. Содержания Cl, F и H<sub>2</sub>O во флюиде, находящемся в равновесии с базальтовым расплавом, были рассчитаны с использованием метода баланса масс. То есть для каждого опыта такой расчет проводился с использованием известных (с точно-

Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.

Институт минералогии Университета Ганновера,  
Германия

**Таблица 1.** Исходный состав раствора, содержания Cl, F, H<sub>2</sub>O и атомные отношения Cl/F в базальтовом стекле и растворе (флюиде) после опыта, а также атомные коэффициенты распределения Cl и F между флюидом и расплавом

№ опыта	Исх. состав раствора	N	Cl во флюиде	F во флюиде	H <sub>2</sub> O во флюиде, мол. % (мас. %)	Cl в распл.	F в распл.	H <sub>2</sub> O в распл., мас. %*	Cl/F во флюиде	Cl/F в расплаве	$D_{Cl}^{fluid/melt}$	$D_F^{fluid/melt}$
			ат. % (мас. %)			ат. % (мас. %)						
PG-31	H <sub>2</sub> O	18	0.00 (0.01)	0.01 (0.01)	99.99 (99.99)	0.17 (0.11)	0.15 (0.05)	4.81 ± 0.07	0.38	1.15	0.02	0.05
PG-37	1.1mHCl	15	0.21 (0.42)	0.02 (0.02)	99.76 (99.56)	0.73 (0.46)	0.14 (0.05)	5.13 ± 0.14	9.44	5.09	0.29	0.16
PG-33	3.5mHCl	19	0.91 (1.77)	0.06 (0.06)	99.03 (98.17)	1.61 (1.01)	0.14 (0.05)	5.04 ± 0.07	14.6	11.5	0.56	0.44
PG-20	8.5mHCl	16	4.21 (7.96)	0.08 (0.08)	95.71 (91.96)	3.53 (2.26)	0.13 (0.05)	5.46 ± 0.07	50.7	26.3	1.19	0.62
PG-38	1.0mHF	15	0.00 (0.00)	1.70 (1.80)	98.30 (98.20)	0.17 (0.11)	0.45 (0.15)	5.13 ± 0.14	0.00	0.37	0.00	3.78
PG-34	3.1mHF	3	0.00 (0.00)	4.84 (5.09)	95.16 (94.91)	0.17 (0.11)	1.10 (0.37)	5.13 ± 0.14	0.00	0.15	0.01	4.40
PG-22	7.5mHF	19	0.00 (0.01)	15.74 (16.46)	84.25 (83.53)	0.17 (0.10)	1.82 (0.62)	5.21 ± 0.09	0.00	0.09	0.02	8.65
PG-36	1.1mHCl + 3.1mHF	15	0.26 (0.50)	5.52 (5.79)	94.23 (93.71)	0.73 (0.46)	1.08 (0.36)	5.13 ± 0.14	0.05	0.68	0.35	5.12
PG-30	1.1mHCl + 7.5mHF	18	0.30 (0.58)	17.27 (17.99)	82.43 (81.43)	0.68 (0.43)	1.76 (0.59)	5.03 ± 0.05	0.02	0.39	0.43	9.84
PG-35	3.5mHCl + 1.0mHF	16	1.07 (2.07)	2.21 (2.31)	96.72 (95.62)	1.77 (1.12)	0.45 (0.15)	5.13 ± 0.14	0.48	3.93	0.60	4.92
PG-32	3.4mHCl + 3.1mHF	18	0.53 (1.03)	8.79 (9.18)	90.68 (89.79)	1.65 (1.04)	0.87 (0.30)	5.04 ± 0.07	0.06	1.89	0.32	10.05
PG-21	3.4mHCl + 7.6mHF	15	1.57 (3.02)	15.13 (15.59)	83.30 (81.38)	2.03 (1.30)	2.31 (0.79)	5.31 ± 0.06	0.10	0.88	0.77	6.55
PG-29	8.5mHCl + 1.0mHF	18	3.39 (6.45)	3.90 (3.97)	92.71 (89.58)	3.35 (2.12)	0.41 (0.14)	5.16 ± 0.07	0.87	8.15	1.01	9.49
PG-19	8.3mHCl + 3.3mHF	18	3.74 (7.07)	8.36 (8.47)	87.90 (84.46)	4.16 (2.67)	1.22 (0.42)	5.28 ± 0.14	0.45	3.40	0.90	6.83

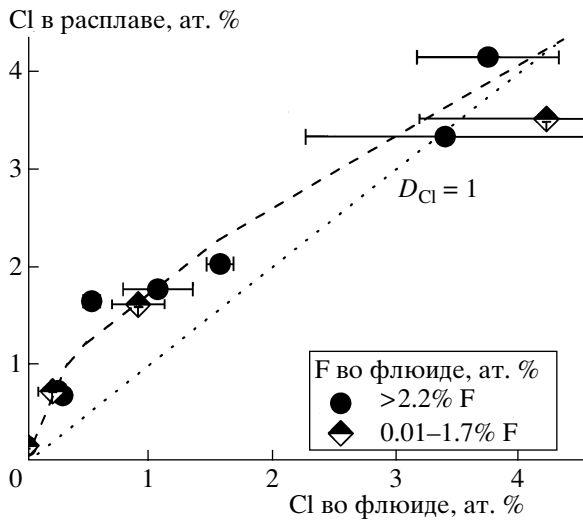
Примечание. m – моляльность раствора, т.е. число грамм-молей одного растворенного вещества, деленное на 1000 г (воды + второго растворенного вещества); N – число микронзондовых анализов в данном опыте.

\* Титрование по Карлу Фишеру.

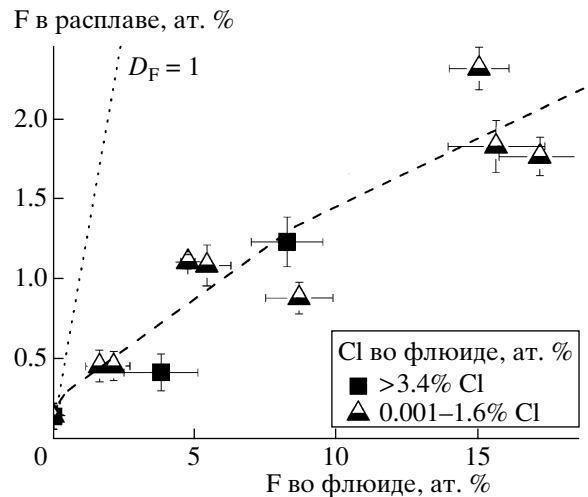
стью до  $n \cdot 10^{-5}$  г) масс исходных компонентов, точных концентраций исходных растворов и составов закалочных базальтовых стекол. Расчетный метод использовался из-за невозможности прямого определения состава закалочного флюида вследствие его малого количества. Более подробно метод расчета описан, например, в [8]. Содержание воды в закалочных стеклах составило 4.81–5.46 мас. %. Определение воды проведено с помощью стандартного метода кулонометриче-

ского титрования по Карлу Фишеру [9]. Знание содержаний Cl, F и H<sub>2</sub>O во флюиде и в расплаве позволило рассчитать коэффициенты распределения Cl и F между флюидом и базальтовым расплавом ( $D_{Cl(F)}^{fluid/melt}$ , табл. 1).

Содержание Cl в базальтовом расплаве достигало 4.16 ат. % (2.67 мас. %). Установлено, что растворимость Cl в базальтовом расплаве прямо пропорциональна содержанию Cl во флюиде. За-



**Рис. 1.** Зависимость содержания Cl в базальтовом расплаве от содержания Cl в сосуществующем H<sub>2</sub>O–Cl–F-содержащем флюиде при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа и  $f_{\text{O}_2}$  –Ni–NiO. Пунктирная линия ( $D_{\text{Cl}} = 1$ ) – линия равных содержаний Cl в расплаве и флюиде.



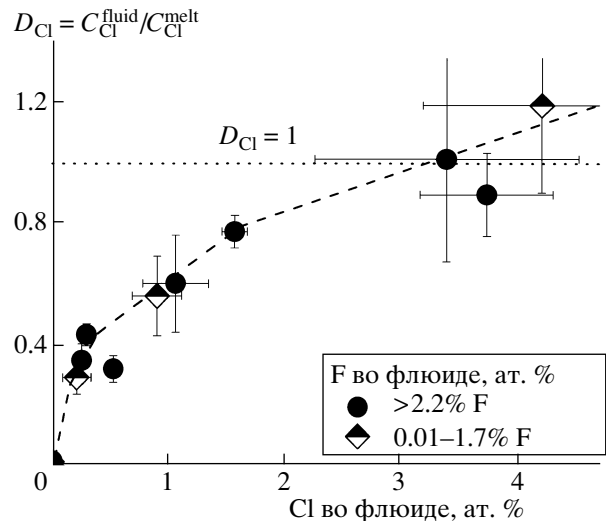
**Рис. 2.** Зависимость содержания F в базальтовом расплаве от содержания F в сосуществующем H<sub>2</sub>O–Cl–F-содержащем флюиде при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа и  $f_{\text{O}_2}$  –Ni–NiO. Пунктирная линия ( $D_{\text{F}} = 1$ ) – линия равных содержаний F в расплаве и флюиде.

висимость близка к линейной (рис. 1), с более крутым наклоном при низком (не более 0.3 ат. %) содержании Cl во флюиде. Положение на графике линии равных содержаний Cl в расплаве и флюиде ( $D_{\text{Cl}} = 1$ ) подчеркивает обогащение хлором расплава по сравнению с флюидом. Точки опытов с низким (0.01–1.7 ат. %) и повышенным (2.2–17.3 ат. %) содержаниями F во флюиде образуют единый тренд, т.е. добавление F в систему не оказывает заметного влияния на растворимость Cl.

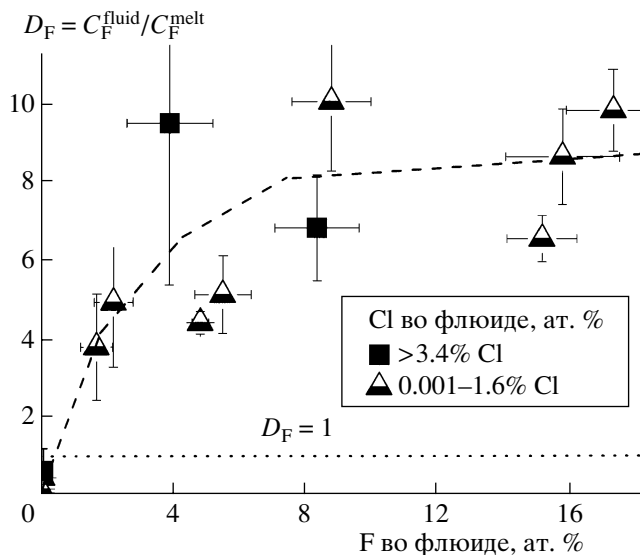
Содержание F в базальтовом расплаве достигало 2.31 ат. % (0.79 мас. %). Прямая зависимость растворимости F в базальтовом расплаве от содержания F во флюиде (рис. 2) также близка к линейной, с несколько более крутым наклоном при низком содержании F и последующим слабым выполаживанием. Положение на графике линии равных содержаний F в расплаве и флюиде ( $D_{\text{F}} = 1$ ) подчеркивает обогащение фтором флюида относительно расплава. Опыты с низким (0.001–1.6 ат. %) и повышенным (3.4–4.2 ат. %) содержаниями Cl во флюиде не показывают заметного влияния добавления Cl на растворимость F в расплаве, что, возможно, связано с недостаточным количеством опытов. Обогащение силикатного расплава хлором, а водного флюида фтором наглядно иллюстрирует, например, опыт PG-32, исходный раствор которого имел равные содержания хлора и фтора  $3\text{MnCl} + 3\text{MnF}$ , а закалочное стекло содержит 1.65 ат. % Cl и 0.87 ат. % F (табл. 1).

Пропорциональное увеличение растворимости Cl или F в расплаве с ростом содержания этих

летучих во флюиде (близкий к линейному вид зависимостей на рис. 1 и 2) может свидетельствовать о гомогенном (однофазном) состоянии флюида, сосуществующего с базальтовым расплавом при данных параметрах. По данным [8, 10 и др.] известно, что характер растворимости Cl в водонасыщенных алюмосиликатных расплавах сильно меняется с изменением фазового состояния сосуществующего хлоридного флюида. Так, с увеличением общего содержания Cl во флюиде



**Рис. 3.** Распределение Cl между флюидом и расплавом в зависимости от содержания Cl в сосуществующем флюиде во время опыта. Пунктирная линия ( $D_{\text{Cl}} = 1$ ) подчеркивает, что в большинстве опытов коэффициенты распределения Cl меньше единицы.



**Рис. 4.** Распределение F между флюидом и расплавом в зависимости от содержания F в сосуществующем флюиде во время опыта. Пунктирная линия ( $D_F = 1$ ) подчеркивает, что в большинстве опытов коэффициенты распределения F существенно больше единицы.

растворимость Cl в расплаве будет пропорционально возрастать в равновесии с однофазным флюидом и оставаться постоянной в случае двухфазного флюида (водная паровая фаза + солевой рассол).

В изученных условиях величина атомного коэффициента распределения Cl между флюидом и расплавом ( $D_{Cl}^{\text{fluid/melt}}$ ) составляет 0.3–1.2 (рис. 3). Этот коэффициент заметно меньше единицы при содержании Cl во флюиде < 3 ат. % (6 мас. %), т.е. в этих условиях Cl может накапливаться в расплаве. Величина атомного коэффициента распределения F между флюидом и расплавом ( $D_F^{\text{fluid/melt}}$ ) намного больше и составляет 3.8–10 при содержании F во флюиде 1.7–17 ат. % (рис. 4). Таким образом, содержание F в расплаве исследованных субщелочных базальтов заметно ниже, чем во флюиде, т.е. в изученной системе F концентрируется во флюиде. Если исключить опыты с крайне низким F во флюиде, то полученные в наших опытах Cl/F-отношения в базальтовом расплаве, изменяясь от 0.1 до 8.2 (табл. 1), всегда выше Cl/F-отношений во флюиде, которые меньше единицы (0–0.87). И только при крайне низком содержании F во флюиде (<0.1 ат. %) получена обратная зависимость, при которой Cl/F-отношения во флюиде больше, чем в расплаве.

Общеизвестно [11 и др.], что во флюидонасыщенных магматических системах при условиях, представляющих геологический интерес, хлор накапливается в водном флюиде охотнее, чем в

алюмосиликатном расплаве, а фтор преимущественно концентрируется в расплаве. Нами получены прямо противоположные, “аномальные”, результаты. При распределении хлора и фтора между водным Cl- и F-содержащим флюидом и субщелочным базальтовым расплавом в изученных  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$ -условиях расплав обогащается хлором, а водный флюид – фтором. Можно предположить, что в “природе” при определенных условиях подщелоченные расплавы основного состава также могут накапливать хлор в результате флюидно-магматического взаимодействия.

По данным изучения расплавных включений в базальтах, как правило, содержание F выше, чем Cl (0.03–0.04 мас. % Cl, 0.07–0.17 мас. % F, а Cl/F-отношение составляет 0.2–0.5) [12–14]. Вслед за авторами [2] мы полагаем, что столь низкие содержания хлора могут быть связаны с его потерей в условиях дегазации магм в близповерхностных условиях. Можно предположить, что фтор лучше удерживается в составе расплава, чем хлор, и его потери в процессе дегазации существенно ниже.

Согласно данным работы [15], за период 1992–1995 гг. устойчивое Cl/F-отношение в газовых пробах из фумарол вулкана Этна составляло 5–14. Сравнение этих данных с полученными экспериментальными результатами показывает, что при допущении равновесия проанализированных фумарольных газов с базальтовым расплавом в глубинном очаге при изученных  $PT$ -параметрах хлор должен был резко преобладать над фтором.

Авторы благодарны акад. А.А. Маракушеву, а также проф. Г.П. Зарайскому и А.Р. Котельникову за обсуждение статьи и квалифицированные советы и замечания.

Работа выполнена при поддержке ДААД (Германия – реферат № 325, 2004 г.), РФФИ (грант 05–05–64754) и НШ–3763.2008.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косяков А.В. Особенности поведения хлора в модельных и природных магматических системах основного состава. Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. М.: ИЭМ АН СССР, 1990. 16 с.
2. Горбачев Н.С., Ходоревская Л.И. // ДАН. 1995. Т. 340. № 5. С. 672–675.
3. Webster J.D., Kinzler R.J., Mathez E.A. // Geochim. et cosmochim. acta. 1999. V. 63. № 5. P. 729–738.
4. Чевычелов В.Ю., Сук Н.И. // Петрология. 2003. Т. 11. № 1. С. 68–81.
5. Mathez E.A., Webster J.D. // Geochim. et cosmochim. acta. 2005. V. 69. № 5. P. 1275–1286.
6. Tanguy J.C. // Contribs Mineral. and Petrol. 1978. V. 66. P. 51–67.

7. *Berndt J., Liebske C., Holtz F. et al.* // Amer. Miner. 2002. V. 87. P. 1717–1726.
8. *Signorelli S., Carroll M.R.* // Geochim. et cosmochim. acta. 2000. V. 64. № 16. P. 2851–2862.
9. *Ihinger P.D., Hervig R.L., McMillan P.F.* // Rev. Miner. 1994. V. 30. Ch. 2. P. 67–121.
10. *Shinohara H., Iiyama J.T., Matsuo S.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1989. V. 53. № 10. P. 2617–2630.
11. *Carroll M.R., Webster J.D.* // Rev. Mineral. 1994. V. 30. Ch. 7. P. 231–279.
12. *Hansteen Th.H., Gurenko A.A.* // Proc. Ocean Drilling Program. Sci. Results. 1998. V. 157. P. 403–410.
13. *Thordarson Th., Self S., Oskarsson N., Hulsebosch T.* // Bull. Vulcanol. 1996. V. 58. P. 205–225.
14. *Thordarson Th., Self S.* // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1996. V. 74. P. 49–73.
15. *Pennisi M., Le Cloares M.-F.* // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. № B3. P. 5061–5066.