

К ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ

Макаров В.П.

Московский государственный геологоразведочный университет, г. Москва

litolog@msgpu.ru

Тел.: (095) 433- 56-77, доб.11-78

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#magm-10

Введение

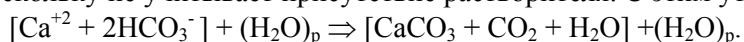
Анализ особенностей растворения в магме, и отделения воды из нее позволяет понять механизмы формирования магматических пород и гидротермальных месторождений, связь с магмами которых предполагается. Обычно эти задачи решаются экспериментами по растворимости воды в искусственных расплавах, распространяя полученные выводы на свойства природных расплавов. Наблюдения позволили наметить порядок кристаллизации, минералов, который обобщен последовательностью выделения от ранних к поздним **ОЛ- ОП- КП- АМ- БИ- МУ- КШ- КВ**, совпадающей расположением этих минералов по убыванию их плотностей. Этот ряд уточнялся на основе экспериментов по кристаллизации искусственных расплавов гранитоидов [1, 2]. Установлено, что первыми примерно одновременно выделяются **БИ** (биотит) и **ПЛ** (плагиоклаз), потом- **КВ** (кварц) и **КШ** (микроклин), хотя точных данных по их T выделения не приводились. При высоких давлениях паров воды вместе с **БИ** выделяется и амфибол **АМ**. По данным [3, 4] растворенная в расплавах вода при $T < 800^\circ\text{C}$ находится в молекулярной форме; при $T \approx 800-1200^\circ\text{C}$ начинается ее диссоциация либо на ионы H^+ и OH^- , либо иные формы – «пакеты» или «вода гидратирует катионы с образованием сложных ионов вида $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{-2} + \text{H}^+ \Rightarrow [\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}]^{-1}$ или $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{-2} + \text{OH}^- \Rightarrow [\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}]^{-3}$ ». При этом растворение в расплаве **АЛ** (альбит) или **КШ** происходит за счет распада их трехмерного каркаса. Полностью вода диссоциирована при $T \geq 1200^\circ\text{C}$. Это обобщается [5, 6] ионно- молекулярной гипотезой строения силикатных расплавов, основанной на принципах равновесной поликонденсации: в расплаве существуют 1). квазимолекулярные силикатные структурные формы и 2). ионы металлов, не входящих в эти формы. Пример- реакция растворения фторида $[\text{Na}-\text{O}-\text{Si}\equiv] + \text{Na}_2\text{F} \Rightarrow [(\text{Na}_2\text{F})-\text{O}-\text{Si}\equiv] + \text{Na}^+$. Проведенные исследования создают экспериментальную основу для решения поставленной задачи применительно к природным силикатным расплавам (магмам).

Ниже приведена качественная оценка решения этой проблемы на основе изучения температур кристаллизации природных минералов.

Методика исследования

1. Определение порядка кристаллизации минералов из магм на основе анализа расплавных включений (РВ) и ГЖВ, а также температурных изотопных исследований. Последние опираются на разработки автора в области температурных исследований распределений изотопов легких элементов, прежде всего кислорода и водорода [7, 8]. Определение изотопной $T_{\text{из}}$ основано на анализе изотерм распределений δD и $\delta^{18}\text{O}$ в слюдах и роговых обманках (**РО**) и $\delta^{18}\text{O}$ в других минералах, за эталон принята $T_{\text{из}}$ **КВ**.

2. Определение состава вещества **В** термодинамически изотопно равновесного (ТИР) изучаемому минералу **М**. Состояние ТИР возможно, если (**В**, **М**) образованы в результате распада некоторого исходного материнского вещества. Это утверждение основано на анализе особенностей кристаллизации кальцита **КЛ**. По принятой точке зрения **КЛ** выделяется по реакции $\text{Ca}^{+2} + 2\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, которая не точно отражает суть процесса, поскольку не учитывает присутствие растворителя. С этим уточнение реакция приобретает вид:



Следовательно, изотопно равновесные кальциту вода и CO_2 образуются при распаде частично гидратированной углекислоты в форме $[\text{HCO}_3^-] \Rightarrow [\text{CO}_2 - \text{OH}]^-$, поскольку только в этом случае возможно возникновение ТИР между **М** и **В**. Аналогичный механизм использован для анализа **КВ**, касситерита и пр.

Результаты исследований

В табл. 1 приведены результаты определения $T_{из}$ выделения минералов в кислых породах. Для всех силикатов установлено ТИР с водой. Это говорит, что вместе с минералом одновременно выделяется и вода в свободном состоянии. При кристаллизации водных минералов (БИ, МУ, РО) на величину δD влияет диффузии воды [8] (табл. 2. N_d – глубина диффузионного фракционирования [8]).

1. Обобщение литературных данных по РВ и ГЖВ и определение нами $T_{из}$ минералов гранитоидов, магматическая суть которых у исследователей не вызывает сомнений, приводит к последовательности кристаллизации:

БИ, КВ ($\approx 750^\circ\text{C}$) > ИЛ (≈ 650) > МТ (600-650) > КШ (≈ 570) > МУ (450-570) > АЛ (440-500) > ГР (≈ 300).

Таблица 1

Температуры кристаллизации минералов по изотопным данным

Породы	Регионы	КВ	БИ	ИЛ	МТ	КШ	МУ	АЛ	ГР
Пегматит	Калифорния	780	-	-	-	-	490	510	-
Пегматит	США	700	-	-	-	-	-	-	320
Пегматит	США	-	-	680	-	-	-	480	-
Пегматит	Норвегия	760	770	-	660	-	480	440	260
Аплит	Калифорния	710	-	-	-	580	570	-	-
Аплит	Карелия	710*	-	-	-	-	-	440	-
Гранит	Альпы	-	-	-	-	-	490	-	-
Гранит	Кавказ	710*	-	-	584	-	-	-	-
Трондьемит	США	710*	-	-	-	-	-	570	-
Гранодиорит	Япония	700*	-	-	-	570	-	-	-

Примечание: (*)- принята условно. ИЛ- ильменит, МУ- мусковит, ГР- гранат.

Она не соответствует принятой (А.Н. Заварицкий, 1956), а также экспериментам по кристаллизации минералов гранитоидов [1.2].

Таблица 2.

Определение глубины N_d диффузионного фракционирования изотопов Н.

№ п.п	Минерал	Породы	Регион	Расчет-ная $T_{из}^\circ\text{C}$	N_d	Материалы
1	РО	Гранодиорит	Невада	553	1.5	Taylor B.E. 1977
2	Мусковит	Пегматит	Калифорния	476	1.0	Taylor B.E et. al. 1968
3		пегматит	Калифорния	472	1.0	
4		Аплит	Калифорния	470	1.0	

Примечание: N_d – глубина диффузионного фракционирования. РО- роговая обманка.

При кристаллизации рудных минералов (ИЛ, МТ) выделения воды не происходит: все они равновесны рутилу РУ.

Таким образом, выделение силикатов сопровождается разложением гидратированных комплексов $(\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{H})_{\text{распл}}$; их формирование осуществляется по схеме $(\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si})_{\text{распл}}^{+6} \Rightarrow 2(\text{H} - \text{O} - \text{Si})_{\text{распл}}^{+3}$ [6]. В окрестности точки $T_{\text{крит}}$ полимеризация сиботаксической группы $(\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{H})_{\text{распл}}$ приводит к образованию ассоциата H_4SiO_4 и дальнейшему разложению его по схеме $\text{H}_4\text{SiO}_4 \Rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты соответствуют осаждению, например, АЛ (или КШ) по схеме (В.А. Алексеев и др., 1989; В.И. Рыженко и др., 1981): $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}^+ (\text{K}^+) \Rightarrow \text{Na}(\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие термодинамических данных для $\text{Fe}(\text{OH})_4$ не позволяет более уверенно обосновать этот механизм образования силикатов.

ИЛ возможно образован при разложении ульвошпинели, а МТ- ильменита по схеме $6\text{ИЛ} + \text{O}^{2-} \Rightarrow 6\text{РУ} + 2\text{МТ}$ (П.Я. Ярош, 1955). Эти данные не подтверждают существование сиботаксита типа $((\text{OH}) - \text{Me} - \text{Si})_{\text{распл}}$, предполагаемого В.Н. Анфиловым [6].

Литература

1. *Хитаров Н.И., Нагапетян Л.Б., Лебедев Е.Б.* Кристаллизация расплава дацитового состава в условиях давления водяного пара. // *Геохимия*. 1969. №1. С.8-13.
2. *Хитаров Н.И., Нагапетян Л.Б., Лебедев Е.Б.* Особенности кристаллизации кислых расплавов. // *Геохимия*. 1969. №9. С.273- 287.
3. *Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах // М.: Наука. 1971.
4. *Кадик А.А.* Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах кислого состава при высоких давлениях паров воды) // *Геохимические исследования в области паров повышенных давлений и температур* // М.: Мир. 1965.
5. *Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Брагина Г.И.* Вопросы физической химии силикатных расплавов // *Проблемы геохимии эндогенных процессов*. Новосибирск: Наука. 1977. С.262-269.
6. *Анфилов В.Н., Бобылев И.Б.* Термодинамический анализ растворимости воды в силикатных расплавах // *Геохимия*. 1985. №9. С.1277-1285.
7. *Макаров В.П.* Способ определения температуры образования природных соединений // *Бюлл. изобр. откр.* 1987. №19. С.192.
8. *Макаров В.П.* Способ определения глубины диффузионного фракционирования изотопов природных соединений // *Бюлл. изобр. откр.* 1986. №36. С.197.