

РАВНОВЕСИЕ “АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ - ХЛОР - ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ФЛЮИД”

Кравчук И.Ф. *, Котельников А.Р. **, Сенин В.Г. *

*Институт геохимии и аналитической химии РАН, г. Москва

**Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

kotelnik@iem.ac.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64990)

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#magm-7

Являясь главными компонентами вулканических газов, хлор, фтор и сера активно участвовали в формировании первичной атмосферы Земли и до сих пор существенно влияют на климат. Представляет несомненный интерес оценка исходных содержаний летучих компонентов в первичных магмах и потерь, связанных с вулканическими извержениями и в процессе кристаллизации при отделении флюидной фазы.

Возникает вопрос под влиянием каких факторов меняются кларковые содержания основных летучих компонентов в горных породах кислого состава, а именно Cl, F, S. Геохимические данные по содержанию летучих компонентов в Земной коре и породах различного состава варьируют в широких пределах. Так по данным разных авторов данные по содержанию хлора могут отличаться более чем на порядок: от 0,013 до 0,20 мас.%. По данным [1] кларковые содержания хлора, фтора и серы составляют (в мас. %) $2,4 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$, соответственно. Оценки потерь летучих компонентов при вулканических извержениях сделаны многими авторами, но эти оценки оказываются достаточно противоречивыми. Так, по данным [2] хлор является существенной составной частью вулканических фумарольных сублиматов и, несмотря на то, что содержания соединений хлора в вулканических газах (в форме HCl, NH₄Cl, NaCl, KCl) сравнительно невелико, общий объем их выделений может достигать огромных масштабов. Однако интерпретация этих цифр затруднена в связи с невозможностью оценки количеств выделившегося и первично содержавшегося в исходной магме хлора. Принимая во внимание масштабы вулканических эманаций за геологическую историю Земли, следует признать также и важную роль хлора, как при формировании первичной атмосферы Земли, так и в современный период, что может выражаться во влиянии на климат в результате обогащения хлором стратосферы. Напротив, данные, полученные в работе [3] говорят о незначительных потерях хлора в атмосферу. Однако, даже по этим данным, если содержания хлора в образцах из лавового потока составляют 1020 ppm., то в кристаллах оливина с близкими отношением Mg / Mg + Fe составляет 1850 ppm. Это означает, что при падении давления ниже 4 кбар может быть потеряно от 40 до 90 % хлора.

Что касается роли хлора в условиях земных глубин, то многими исследованиями установлено, что для большинства элементов присутствие хлора (хлоридов) в магматических процессах является основным условием их экстракции водными флюидами из магматических расплавов за счет комплексообразования. Можно говорить даже об определяющей роли хлора в мобилизации рудного (минерального) вещества, поскольку в отсутствие хлора элементы лишаются подвижности, удерживаясь магматическими расплавами практически полностью. Исключение составляют те элементы, о которых известно, что их хлориды подвержены сильному гидролизу: Mo, Si, Al и т.д.

Фтор (наряду с хлором) является одним из важнейших компонентом природных флюидов, элементом минерализатором, с ним часто сопряжено проявление редкометальной рудной специфики пород.

По данным разных авторов потери фтора из магм в течение извержения незначительны [4], и, тем не менее, представляет также интерес и изучение распределения фтора как в водных фторидных, так и в смешанных фтор-хлоридных системах. Между тем, данные о содержании фтора, полученные в результате исследования расплавных включений в различных типах магматических расплавов, колеблются в широких пределах: от 0,029 мас.% в ультраосновных и основных магмах с содержанием кремния от 40 - 53 мас.% до 2,087 мас.% в магмах кислого состава с содержанием кремния более 64 мас.% (топазовые риолиты и онгониты [5]. Эти данные служат ориентиром для оценки возможных концентраций фтора в природных расплавах.

Тем не менее, представляется весьма целесообразным получение прямых экспериментальных данных о растворимости хлора в модельных расплавах кислого состава при строго фиксированных температурах и давлениях. Из обзора данных о концентрации фтора в системах типа “расплав-флюид” [6] следует, что данные по растворимости фтора в водонасыщенных и сухих расплавах также крайне противоречивы.

Этим объясняется используемый в данной работе комплексный подход к исследованию равновесий модельных алюмосиликатных расплавов и полевых шпатов с фторсодержащими флюидами. Особое внимание было уделено исследований систем со смешанным фтор-хлоридным флюидом.

Методом катионнообменных равновесий проведено изучение распределения натрия, калия, хлора и фтора при температурах 750° и 800°С и 2 кбар. Равновесия были изучены на 5 гелях с разным соотношением натрия и калия, реагирующих с растворами состава: (0.5 М NaCl+ KCl +NaF + KF}.

Длительность опытов составляла 38-50 суток. После опытов проводили разделение фаз микрозондовым рентгеноспектральным анализом стекол и полевых шпатов.

Определение натрия и калия в жидкой фазе выполняли с помощью метода индуктивно-связанной плазмы, а фтора и хлора с помощью ионно-селективных электродов. В опытах с полевыми шпатами наблюдалось частичное плавление минералов с образованием расплава.

Основные результаты

Калий обогащает полевой шпат относительно расплава, фтор – расплав относительно флюида. Коэффициент распределения фтора (флюид – расплав) меняется от 0.11 до 0.22 и мало зависит от состава системы. Содержание хлора в расплаве незначительно (сотые доли массовых процентов), тогда как в отсутствие фтора в системе достигает 0.3-0.5 мас.%. Определены коэффициенты распределения калия и натрия, которые в пределах ошибок опытов практически не отличаются от единицы и таким образом, константа реакции обмена также близка к единице. Это соответствует практически идеальному замещению щелочных элементов в каждой из рассматриваемых фаз.

Были проведены опыты по изучению распределения фтора и хлора в двух типах систем в зависимости от содержания кремнезема в системах. Состав первой системы-Ab-Ort-Qz – 1м NaCl (800 С, 4 кбар). Содержание хлора в расплаве резко падает при добавлении очень небольших количеств SiO₂ и практически равняется при избыточном кремнеземе (3,5 %) и при составе расплавов: гель Ab в равновесии с растворами 0.5 М (NaCl+NaF) и гель Ort в равновесии с 0.5М (KCl-KF). В ряде опытов для сравнения также добавляли свободный кремнезем в количестве 5, 10, 20 мг. Полученные данные по растворимости фтора в расплавах Ab и Ort свидетельствуют о том, что в отличие от сложных систем в системах без катионного обмена установлены более низкие содержания фтора, мало зависящие от содержания избыточного кремнезема в системе. Существенным отличием от систем с катионным обменом в этих системах являются сравнительно высокие содержания хлора, т.е. в этом случае фтор способствует растворению хлора в алюмосиликатном расплаве.

Литература

1. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. N6.
2. *Anderson A.T.* Chlorine, Sulfur, and Water in magmas and oceans // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1974. V.85. P.1485-1492.
3. *Metrich N.* Chlorine and fluorine in tholeiitic and alkaline lavas of Etna // *J. of Volcanology and Geothermal Research*. 1990. V.40. P.133-140.
4. *Sigvaldason G.E., Oskarsson N.H.* Chlorine in salts from Iceland // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V.40. P.777-789.
5. *Наумов В.Б. и др.* Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов // *Геология рудных месторождений*. 1997. С.520-529.
6. *Carrol M. R., Webster S.D.* Solubilities of sulphur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine // *Reviews in Mineralogy*. 1994. V.30. P.231.