

УДК 550.89:553.062

## ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2019 г. А. Р. Котельников<sup>1,\*</sup>, Н. И. Сук<sup>1,\*\*</sup>, З. А. Котельникова<sup>2,\*\*\*</sup>,  
Й. Янев<sup>3</sup>, С. Енчева<sup>4</sup>, В. В. Ананьев<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН

ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, Московской обл., 142432, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

<sup>3</sup> Геологический институт БАН

бул. Акад. Г.Бончева, 24, София, 1113, Болгария

<sup>4</sup> Национальный музей «Земля и люди»

бул. Черный верх, 4, София, 1421, Болгария

<sup>5</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006, Россия

\*E-mail: kotelnik@iem.ac.ru; \*\*E-mail: sukni@iem.ac.ru; \*\*\*E-mail: kotelnik@igem.ac.ru

Поступила в редакцию 27.01.2018 г.

Получена после доработки 18.08.2018 г.

Принята к публикации 12.11.2018 г.

С целью изучения процессов жидкостной несмеси́мости проведено плавление в системе трахириолит–вода ± соль (NaF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в специальных условиях, имитирующих вулканический процесс. В качестве индикаторных компонентов использовались La, Nb, Sr, W, Mo, Cr, Fe, Rb, Cs. Опыты проводили на установке высокого газового давления. При 1200°C и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°C и 1 кбар возникала жидкостная несмеси́мость с образованием капель в основной массе расплава. Состав капель сходен с составом основной массы, отличаясь только содержанием воды, индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и щелочноземельных элементов. В присутствии соли (NaF) гетерогенизация расплава проходила по схеме: силикатный расплав–солевой расплав. При добавлении карбоната натрия явления несмеси́мости не наблюдались, было отмечено только увеличение агпаитности расплава.

**Ключевые слова:** жидкостная несмеси́мость, расплав, распределение элементов, эксперимент.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-59032206-224>

### ВВЕДЕНИЕ

Многие особенности корового петрогенеза определяются процессами дифференциации по кристаллизационному типу или путем расслоения магм во флюидно-магматических системах. Экспериментально наиболее изучены процессы кристаллизационной дифференциации. Было показано, что и температура ликвидуса, и сам ход кристаллизации зависят от количества растворенных в магме летучих. При кристаллизации магмы вода, углекислота и другие летучие в значительной степени по-

кидают систему, хотя могут частично концентрироваться в некоторых минералах. Большая часть литературы посвящена исследованию распределения компонентов между расплавом и флюидом. Вопросам экспериментального изучения процесса дифференциации по механизму расслоения магмы на несмеси́мые жидкости уделяется существенно меньшее внимание.

При изучении бинарных систем силикатный минерал (кварц, альбит)–вода выяснилось, что для них присущи фазовые равновесия, свой-

ственные для систем  $P$ – $Q$  типа, осложненных расслаиванием жидкости. Характерно наличие двух — нижней и верхней — областей флюидной несмеси, причем в верхней области сосуществуют две жидкости, в нижней — пар и жидкость. Кроме того, в определенном интервале  $P$ – $T$ – $X$  условий возможно расслаивание жидкой фазы, т.е. появляется еще одно поле несмеси. При увеличении числа компонентов в таких системах сосуществование несмешиваемых жидких фаз может иметь стабильный или сохранять метастабильный характер.

Известно, что схемы строения фазовых диаграмм сходны для огромного числа систем с компонентами разной летучести. Мы предположили, что особенности строения фазовых диаграмм такого типа можно использовать для применения особого экспериментального подхода, целью которого явилось моделирование формирования природных шаровых образований (сферолитов) в кислых породах. Такой подход может вызывать определенные сомнения, поскольку в расплавах химические связи иные, чем в кристаллических фазах. И это может являться причиной ограничений в применимости уже известных закономерностей строения фазовых диаграмм гидротермальных систем (например, вода–силикат) для прогнозирования фазового поведения системы вода–силикатный расплав. Однако на сегодняшний день не ясно, где же проходят границы, за которыми различия становятся существенными. Понятно, что это относится к случаям с низким содержанием воды, т.е. почти «сухим» системам, поскольку картина фазовых равновесий в таких областях обычно сильно изменяется. В качестве примера можно указать на расположение границ гетерогенизации жидкость–пар или жидкость–жидкость в пределах окрестностей конечных точек, что характерно для диаграмм состояния гидротермальных систем. Принимая во внимание такие аргументы, мы допустили существование фазовых равновесий, характерных для бинарных систем вода–силикат в качестве предельно упрощенной схемы флюидных равновесий системы вода–гранитный расплав. Следует отметить, что все диаграммы вода–силикатный минерал относятся ко второму ( $P$ – $Q$ ) типу, осложненному областью расслоения (Жариков, 1976, 2005; Равич, 1974). В случае гетерогенизации такой системы, обусловленной снижением давления, несмешиваемые жидкие

фазы, назовем их условно  $L_1$  и  $L_2$ , должны отличаться друг от друга только содержанием воды. Поэтому, если удастся закалить равновесие этих фаз ( $L_1$  и  $L_2$ ) в системе вода–алюмосиликатный расплав, возможно обнаружение границ между двумя несмешиваемыми алюмосиликатными фазами, близкими по составу. Таким образом, существует возможность получить объяснение феномена образования шаровых «глобулей» в вулканических породах. Именно существование природных вулканитов, для которых характерно наличие в основной массе изометричных округлых образований, отличительной особенностью которых является практически их полная идентичность по химическому составу с вмещающей породой, позволило предположить, что в данном случае имела место жидкостная несмеси. Один из таких объектов описан в работе (Encheva, Yanev, 2015). Подобные случаи отмечены также для субвулканических пород Западной Камчатки и современных лав вулкана Кизимен (Камчатка).

Цель настоящей работы — проверка предположения о возможности сосуществования двух кислых силикатных расплавов, главным различием в составе которых является содержание воды, методом экспериментального моделирования жидкостной несмеси во флюидно-магматических системах.

**Шаровые глобулы в природных объектах.** Среди вулканических пород часто встречаются шаровые образования (сферолиты), которым приписывается, начиная с работы (Tanton, 1925), ликвационный генезис. Для ряда основных пород это доказано экспериментально (Roedder, 1979). Однако для кислых вулканических пород экспериментальные подтверждения существования жидкостной несмеси отсутствуют. Следует отметить, что шаровые образования в кислых породах широко развиты (Петрографические критерии ..., 1963) и для них обычно характерно строго определенное геологическое положение (Yanev, 1987). Помимо ликвационного генезиса некоторыми исследователями предполагается, что формирование шаровых форм происходило путем кристаллизации (например, Волянюк, 1972; Наседкин, 1963; Генезис перлита, 1992 и др.).

В кислых вулканитах шаровые образования, размерами от первых миллиметров до метра, наблюдаются в зонах между раскристаллизованными частями кислых вулканических тел

(чаще всего, центральных ядер куполов выжимания и потоков, изредка даек) и стекловатой периферией (Yanev, 1987) из перлитов или обсидианов. Шары представляют собой сферолитовый агрегат из тонко проросших кристаллов кварца (или тридимит-кристобалита) и K-Na полевых шпатов. Их состав отличается от состава стекловатого матрикса только распределением щелочей и содержанием воды. Так, отношение  $K_2O/Na_2O$  (и, соответственно, мольная доля калия в расплаве,  $X_K^{melt}$ ) варьирует: в шаровых образованиях — от 0.19 ( $X_K^{melt}$  0.102) (вулканические купола Сырница, Восточные Родопы) до 1.22 (0.433) (Малхаз, Сибирь); в стекловатой основной массе — от 0.44 (0.208) до 2.60 (0.609) (Yanev, 1987; Петрографические критерии ..., 1963; Белянкин, 1956; Салова и др., 1990; Ewart, 1971). Кроме того, описаны другие морфологические особенности шаровых образований, в первую очередь — существование границ раздела (Белянкин, 1956; Салова и др., 1990; Ewart, 1971), свидетельствующие об их ликвационном генезисе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

*Стартовые материалы.* Среди кислых пород — риолитов и трахириолитов палеогенового возраста Восточных Родоп хорошо известны перлиты, в которых широко развиты шаровые образования. Для наших экспериментов в качестве исходного материала был использован трахириолит (СК-325-5, Yanev, 2003), представительный образец которого был отобран из центрального ядра перлит-трахириолитового купола выжимания перлитового месторождения Голобрадово (вулкан Студен кладенец). В породе в фельзитовой кварц-полевошпатовой основной массе содержится небольшое количество (первые проценты) вкрапленников: санидин ( $Or_{62}$ ), плагиоклаз ( $An_{22}$ ), биотит ( $Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 38$ , концентрация F в биотите 0.3 мас.%), авгит ( $Wo_{39.5}En_{24.5}$ ,  $Mg\#$  0.42) и редкие субпорфировые выделения кварца. Встречаются шаровые образования.

Валовый состав перлита (трахириолита), используемого в экспериментах, следующий (мас.%):  $Na_2O$  — 2.97(19),  $MgO$  — 0.15(6),  $Al_2O_3$  — 11.51(12),  $SiO_2$  — 72.78(13),  $K_2O$  — 5.53(11),  $CaO$  — 1.05(7),  $TiO_2$  — 0.13(6),  $FeO$  — 0.80(29),  $SrO$  — 0.60 (19) (в скобках приводятся погрешности анализа). Содержание

некоторых редких элементов (ppm): Rb — 282, Zr — 191, Cr — 350, Pb — 42, Zn — 17, Cu — 5, Ni — 6, Ba < 70. Коэффициент агпаитности ( $K_{agp} = (Na + K)/Al$ ) для исходного трахириолита равен 0.94.

В опытах использовали порошок трахириолита. Кроме того, в качестве фаз — активаторов жидкостной несмесимости добавляли соли: NaF и  $Na_2CO_3$  марки ос.ч. В качестве индикаторных элементов, в суммарном количестве не более 2.0–4.3 мас.%, использовали следующие компоненты:  $La_2O_3$  (ос.ч.),  $Nb_2O_5$  (ос.ч.), SrO (х.ч.), RbCl (х.ч.),  $CsNO_3$  (х.ч.),  $Cr_2O_3$  (ос.ч.),  $Fe_2O_3$  (х.ч.),  $Na_2MoO_4$  (ос.ч.),  $Na_2WO_4$  (ос.ч.). Оксид железа ( $Fe_2O_3$ ) в количестве 1.4 мас.% от массы навески добавляли для более корректного изучения его межфазового распределения, поскольку в исходной породе его содержание низкое. Потерями железа при взаимодействии с платиной пренебрегали.

В исходные навески для опытов добавляли 14–15 мас.% воды. Загрузки и условия проведения опытов показаны в табл. 1.

*Аппаратура.* Все опыты проводили на установке высокого газового давления (УВГД). Точность регулировки и контроля температуры составляла  $\pm 1^\circ C$ , давления  $\pm 50$  бар. Компримируемая среда в реакторе — аргон марки ос.ч. Потенциал кислорода в установке УВГД (по данным контрольных опытов) приблизительно соответствовал кислородному буферу QFM. Опыты проводили в платиновых ампулах диаметром 3 или 4 мм с толщиной стенок 0.1 мм. Герметичность ампул в процессе опыта контролировали весовым методом.

*Методика проведения опытов.* Исходные материалы загружали в ампулу, добавляли необходимое количество воды. Ампулы заваривали, взвешивали и загружали в реактор УВГД.

При проведении экспериментов ставилась задача смоделировать изменение внешних  $P$ - $T$  параметров при образовании вулканических пород с существованием промежуточного очага. Таким образом, условия проведения экспериментов подбирались так, чтобы сначала добиться полного плавления шихты, после чего снижали температуру и давление. Процесс проведения опытов описывается следующей схемой: (1 этап) при  $T = 1200^\circ C$  и  $P = 5$  кбар в течение 2–6 ч происходило плавление и насыщение расплава флюидными компонентами. Затем (2 этап) температуру и давление снижали до значений  $T = 1000^\circ C$  и  $P = 1$  кбар и выдерживали при этих условиях одни сутки.

**Таблица 1.** Условия и результаты опытов по плавлению трахириолитов

| Номер опыта | Загрузка <sup>1)</sup> | Добавочные компоненты, мг   | % дк <sup>2)</sup> | Соль, мг   | H <sub>2</sub> O, мкл | k <sup>3)</sup> | Фазы п/о <sup>4)</sup>              | p <sup>5)</sup> |
|-------------|------------------------|---|--------------------|--|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|
| 6903        | 73 мг СК325-5          | -   | -                  | -  | 10                    | 7.3             | L                                   | a               |
| 6936        | 70 мг СК325-5          | -   | -                  | -  | 10                    | 7.0             | L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>      | б               |
| 6929        | 67 мг СК325-5          | 1 мг SrCO <sub>3</sub> + 1 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +<br>+ 1 мг La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 4.3                | -  | 10                    | 7.0             | L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S   | б               |
| 6937        | 68 мг СК325-5          | 1 мг RbCl + 1мг CsNO <sub>3</sub>   | 2.8                | -  | 10                    | 5.7             | L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>      | б               |
| 6938        | 68 мг СК325-5          | 1.5 мг Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.5 мг Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 4.2                | -  | 10                    | 7.0             | L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S   | б               |
| 6939        | 68 мг СК325-5          | 1 мг Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O +<br>+ 1 мг Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O | 2.8                | -  | 10                    | 5.7             | L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +S   | б               |
| 6930        | 67 мг СК325-5          | 1 мг SrCO <sub>3</sub> + 1 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +<br>+ 1 мг La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 4.3                | 5 мг NaF   | 5                     | 7.0             | L <sub>Sil</sub> +L <sub>salt</sub> | б               |
| 6931        | 67 мг СК325-5          | 1 мг SrCO <sub>3</sub> + 1 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +<br>+ 1 мг La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 4.3                | 5 мг Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                     | 5                     | 7.0             | L                                   | б               |
| 6932        | 67 мг СК325-5          | 1 мг SrCO <sub>3</sub> + 1 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +<br>+ 1 мг La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 4.3                | 2.5 мг NaF +<br>+ 2.5 мг Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 5                     | 7.0             | L <sub>Sil</sub> +L <sub>salt</sub> | б               |

<sup>1)</sup>СК325-5 (трахириолит) – навеска порошка; <sup>2)</sup>мас.% добавочных компонентов (от общей суммы навески трахириолита + добавочные компоненты); <sup>3)</sup>соотношение навеска/флюид (под флюидом понимается сумма воды и водорастворимых солей); <sup>4)</sup>фазовый состав продуктов опыта: L – гомогенное стекло; L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> – гомогенное стекло 1 + капли (с фазовой границей) стекла 2; L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + S – гомогенное стекло 1 + + капли (с фазовой границей) стекла 2 + кристаллы рудной фазы; L<sub>Sil</sub> + L<sub>salt</sub> – гомогенное стекло + капли фторидного солевого компонента; <sup>5)</sup>режим опытов: а – нагрев до 1200°C (*P* = 5 кбар), выдержка 6 ч и изобарическая закалка; б – (1) (*T* = 1200°C, *P* = 5 кбар; выдержка 2 ч) → (2) (*T* = 1000°C, *P* = 1 кбар; выдержка 1 сутки) → изобарическая закалка.

Предполагалось, что в этих условиях возможна гетерогенизация расплава. Третьим этапом (3) являлась изобарическая закалка. Время изобарической закалки составляло около 5 мин.

Для сравнения был проведен опыт, в котором этап 2 не проводился, т.е. закалку осуществляли от температуры 1200°C.

После опыта ампулы взвешивали (для контроля герметичности) и разгружали. Продукты опытов изучали оптическими и аналитическими (микронзондовый анализ) методами.

**Методика анализов.** Состав продуктов опытов (стекол и кристаллов) определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Диапазон определяемых

элементов от Be до U. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При совместном использовании кристалл-дифракционного и энергодисперсионного спектрометра энергодисперсионные условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 с.

Точность количественного рентгено-спектрального анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра сопоставима с анализом, выполненным на кристалл-дифракционном спектрометре при содержании элементов выше 1 мас.% (Рид, 2008). Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев превышало 1 мас. %. При использовании энергодисперсионного детектора для регистрации рентгеновского излучения пределы обна-



ружения определяемых элементов находятся в интервале 0.1–1 мас.%, при определении элементов с помощью кристалл-дифракционного спектрометра пределы обнаружения элементов лежат в диапазоне 0.02–0.7 мас.%. Точность определения составляет 0.2 мас.% элемента при использовании энергодисперсионного спектрометра и 0.05 мас.% элемента на кристалл-дифракционном спектрометре.

Предполагается, что в случае значительного отклонения суммы анализа от 100% недостающая величина приблизительно отвечает содержанию воды:  $100 - \Sigma = \text{H}_2\text{O}$ , мас.%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В табл. 1 приводятся условия проведения опытов и фазовый состав продуктов опытов.

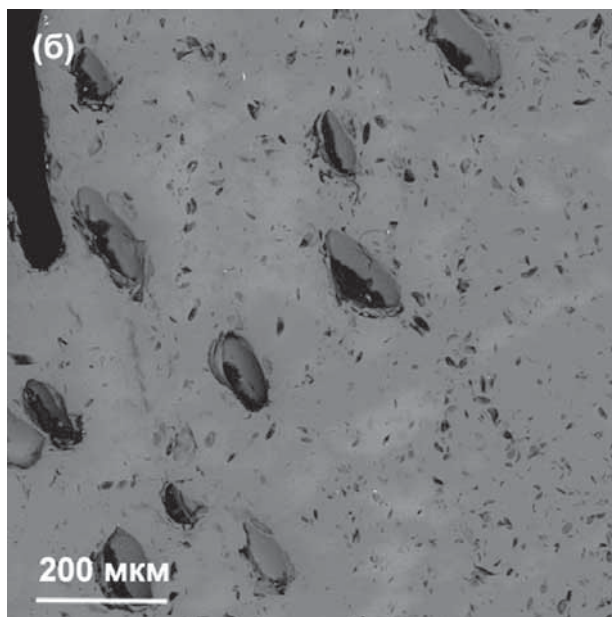
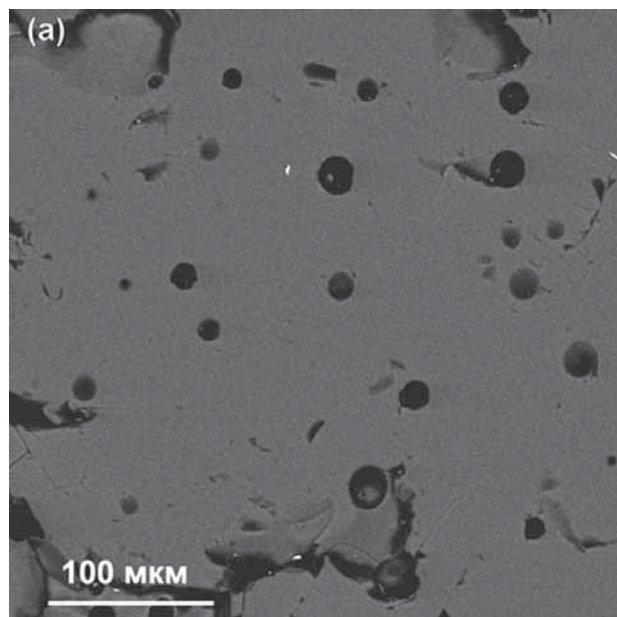
При плавлении трахириолита при 1200°C и давлении 5 кбар (опыт 6903, без этапа 2) было получено гомогенное стекло с небольшим количеством газовых пузырьков, которые на рис. 1а видны как шарообразные черные пустоты. Следует отметить, что длительность опыта (6 ч) достаточная для достижения равновесия в системе (Сук, 2017). Содержание воды в стекле, оцененное по дефициту суммы содержаний оксидов элементов (по данным микро-

зондового анализа), составляет около 10 мас.%.

Все последующие эксперименты были поставлены по схеме, содержащей все три вышеуказанных этапа: плавление с насыщением расплава водой, затем выдержку при сниженных *P-T* параметрах и изобарическую закалку. После опытов во всех образцах в основной массе стекла были обнаружены каплеобразные образования с явно видимыми фазовыми границами (Котельников и др., 2016; Kotelnikov et al., 2017).

В образце опыта 6936 с загрузкой, аналогичной предыдущему опыту 6903, в гомогенном расплаве появились каплеобразные выделения другой фазы, размером от 50 до 150 мкм (рис. 1б). Как видно из табл. 2, состав этих капель довольно близок к составу стекла основной массы. Различия состоят в некотором увеличении коэффициента алкаитности (от 0.94 в основной массе до 0.95 в каплях), уменьшении параметра AlSi (от 5.8 в основной массе до 5.6 в каплях) и уменьшении мольной доли калия (от 0.5 до 0.38 соответственно). Мольная доля калия рассчитана как соотношение  $\text{K}/(\text{Na} + \text{K})$  в стекле.

В стекле основной массы содержание воды, рассчитанное по дефициту суммы компонентов, составляет 6.2 мас.%, в каплях около 2.8 мас.%.



**Рис. 1.** Гомогенное стекло, полученное в процессе плавлении трахириолита при 1200°C и 5 кбар: (а) — опыт 6903, жидкостная несмесимость при плавлении трахириолита в условиях, имитирующих вулканический процесс; (б) — опыт 6936.

Каплевидные образования среди основной массы расплава представлены силикатным веществом (темно-серый цвет) и пустотами (черное).

**Таблица 2.** Состав фаз из опытов по плавлению трахириолитов (мас.%)

| Компоненты                      | 6903            | 6936           |                | 6929           |                |                | 6937                         |                |
|---------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|
|                                 | L <sup>1)</sup> | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> | L <sub>1</sub> <sup>2)</sup> | L <sub>2</sub> |
| Na <sub>2</sub> O               | 2.77            | 3.04           | 4.16           | 2.80           | 3.37           | -              | 2.72                         | 1.73           |
| MgO                             | 0.06            | -              | 0.12           | 0.07           | -              | -              | 0.05                         | -              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.73           | 11.42          | 12.14          | 10.65          | 11.41          | -              | 11.12                        | 10.25          |
| SiO <sub>2</sub>                | 68.00           | 71.66          | 74.05          | 67.57          | 71.71          | -              | 69.80                        | 72.11          |
| K <sub>2</sub> O                | 5.17            | 5.35           | 4.38           | 5.23           | 4.74           | -              | 5.30                         | 6.68           |
| CaO                             | 0.91            | 0.86           | 0.80           | 0.89           | 0.86           | 1.57           | 0.82                         | 0.77           |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.06            | 0.12           | 0.11           | 0.08           | -              | 3.01           | 0.12                         | 0.21           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -               | -              | -              | -              | -              | -              | -                            | -              |
| FeO                             | 0.81            | 0.92           | 0.96           | 0.81           | 0.83           | 3.74           | 0.80                         | 1.64           |
| Rb <sub>2</sub> O               | -               | -              | -              | -              | -              | -              | 1.17                         | 2.30           |
| SrO                             | 0.53            | 0.44           | 0.50           | 1.29           | 1.09           | 1.32           | -                            | -              |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -               | -              | -              | 0.74           | 1.00           | 32.52          | -                            | -              |
| Cs <sub>2</sub> O               | -               | -              | -              | -              | -              | -              | 1.11                         | 2.39           |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -               | -              | -              | 0.41           | 0.53           | 57.83          | -                            | -              |
| Сумма                           | 89.05           | 93.81          | 97.23          | 90.54          | 95.5           | 100.0          | 93.01                        | 98.33          |
| K <sub>agg</sub> <sup>3)</sup>  | 0.946           | 0.944          | 0.954          | 0.964          | 0.936          | -              | 1.012                        | 1.190          |
| X <sub>Al</sub> <sup>melt</sup> | 0.157           | 0.158          | 0.162          | 0.157          | 0.158          | -              | 0.158                        | 0.143          |
| A/CNK                           | 0.902           | 0.919          | 0.907          | 0.861          | 0.907          | -              | 0.881                        | 0.729          |
| C/S                             | 0.019           | 0.016          | 0.015          | 0.025          | 0.022          | -              | 0.013                        | 0.011          |
| AlSi                            | 5.755           | 5.816          | 5.604          | 5.498          | 5.743          | -              | 5.577                        | 5.091          |
| X <sub>K</sub> <sup>melt</sup>  | 0.510           | 0.500          | 0.385          | 0.511          | 0.448          | -              | 0.523                        | 0.671          |

Продолжение табл. 2 вправо

| Компоненты                      | 6938           |                |                              | 6939           |                |                |
|---------------------------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                 | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> <sup>4)</sup> | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> |
| Na <sub>2</sub> O               | 2.90           | 2.08           | -                            | 3.65           | 2.12           | -              |
| MgO                             | 0.06           | 0.12           | 0.61                         | 0.05           | -              | -              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 11.01          | 9.14           | 2.09                         | 11.07          | 10.24          | -              |
| SiO <sub>2</sub>                | 68.79          | 58.56          | -                            | 68.02          | 71.76          | -              |
| K <sub>2</sub> O                | 5.13           | 5.06           | -                            | 5.08           | 6.53           | -              |
| CaO                             | 0.79           | 0.84           | -                            | 0.36           | 0.45           | 21.85          |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.12           | 0.08           | -                            | 0.14           | 0.27           | -              |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.43           | 10.62          | 55.44                        | -              | -              | -              |
| FeO                             | 2.04           | 8.68           | 41.17                        | 0.80           | 1.49           | 0.23           |
| MoO <sub>3</sub>                | -              | -              | -                            | 0.37           | 0.22           | 18.50          |
| WO <sub>3</sub>                 | -              | -              | -                            | 1.46           | 1.94           | 58.91          |
| Сумма                           | 92.27          | 95.18          | 99.31                        | 91.00          | 95.02          | 99.49          |
| K <sub>agg</sub> <sup>3)</sup>  | 0.938          | 0.973          | -                            | 1.039          | 1.030          | -              |
| X <sub>Al</sub> <sup>melt</sup> | 0.159          | 0.155          | -                            | 0.161          | 0.144          | -              |
| A/CNK                           | 0.876          | 0.572          | -                            | 0.892          | 0.852          | -              |
| C/S                             | 0.012          | 0.015          | -                            | 0.006          | 0.007          | -              |
| AlSi                            | 5.528          | 3.686          | -                            | 5.552          | 5.931          | -              |
| X <sub>K</sub> <sup>melt</sup>  | 0.503          | 0.567          | -                            | 0.464          | 0.645          | -              |

Окончание табл. 2 вправо

| Компоненты                      | 6931  | 6932             |                   | Элементы,<br>мас. % | 6930   |                  |                       |                   |
|---------------------------------|-------|------------------|-------------------|---------------------|--------|------------------|-----------------------|-------------------|
|                                 | L     | L <sub>низ</sub> | L <sub>верх</sub> |                     | F-фаза | L <sub>низ</sub> | L <sub>середина</sub> | L <sub>верх</sub> |
| F                               | -     | 0.68             | 1.69              | F                   | 44.60  | 0.51             | 1.26                  | 3.67              |
| Na <sub>2</sub> O               | 5.73  | 6.73             | 7.20              | Na                  | 27.27  | 4.14             | 4.13                  | 6.67              |
| MgO                             | 0.08  | 0.09             | 0.05              | Mg                  | 0.22   | 0.08             | 0.05                  | 0.03              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.65 | 10.35            | 10.21             | Al                  | 2.71   | 5.36             | 5.47                  | 4.82              |
| SiO <sub>2</sub>                | 63.38 | 63.24            | 64.17             | Si                  | 0.98   | 29.67            | 30.04                 | 28.68             |
| K <sub>2</sub> O                | 4.95  | 4.89             | 4.70              | K                   | 0.15   | 4.07             | 4.17                  | 3.72              |
| CaO                             | 0.86  | 1.01             | 0.40              | Ca                  | 5.90   | 0.56             | 0.17                  | 0.07              |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.12  | 0.15             | 0.08              | Ti                  | -      | -                | -                     | -                 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -     | -                | -                 | Cr                  | -      | -                | -                     | -                 |
| FeO                             | -     | 0.81             | 0.47              | Fe                  | 0.11   | 0.76             | 0.67                  | 0.30              |
| Rb <sub>2</sub> O               | -     | -                | -                 | Rb                  | -      | -                | -                     | -                 |
| SrO                             | 1.36  | 1.00             | 0.36              | Sr                  | 6.72   | 0.59             | 0.58                  | 0.53              |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.23  | 1.48             | 1.03              | Nb                  | 0.04   | 0.89             | 0.97                  | 0.86              |
| MoO <sub>3</sub>                | -     | -                | -                 | Mo                  | -      | -                | -                     | -                 |
| Cs <sub>2</sub> O               | -     | -                | -                 | Cs                  | -      | -                | -                     | -                 |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.43  | 1.28             | 0.76              | La                  | 11.04  | 1.18             | 0.59                  | 0.12              |
| WO <sub>3</sub>                 | -     | -                | -                 | W                   | -      | -                | -                     | -                 |
| Сумма                           | 90.49 | 91.71            | 91.12             | Сумма               | 99.98  |                  |                       |                   |
| Сумма (2F = O)                  | -     | 91.24            | 89.96             |                     |        |                  |                       |                   |
| K <sub>агр</sub> <sup>3)</sup>  | 1.388 | 1.581            | 1.658             |                     |        |                  |                       |                   |
| X <sub>Al</sub> <sup>melt</sup> | 0.165 | 0.162            | 0.158             |                     |        |                  |                       |                   |
| A/CNK                           | 0.633 | 0.561            | 0.571             |                     |        |                  |                       |                   |
| C/S                             | 0.027 | 0.026            | 0.010             |                     |        |                  |                       |                   |
| AlSi                            | 3.832 | 3.472            | 3.621             |                     |        |                  |                       |                   |
| X <sub>K</sub> <sup>melt</sup>  | 0.344 | 0.306            | 0.294             |                     |        |                  |                       |                   |

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения элемента.

<sup>1)</sup>L – гомогенное стекло, L<sub>1</sub> – стекло основной массы, L<sub>2</sub> – стекло капель, S<sub>2</sub> – кристаллы в каплях.<sup>2)</sup>В стекле L<sub>1</sub> присутствует хлор в количестве 0.5 мас. %.<sup>3)</sup>K<sub>агр</sub> – коэффициент агпаитности, K<sub>агр</sub> = (Na + K + Rb + Cs)/Al; X<sub>Al</sub><sup>melt</sup> – мольная доля Al в расплаве, X<sub>Al</sub><sup>melt</sup> = Al/(Al+Si); A/CNK – относительная глиноземистость, A/CNK = Al/(Ca + Sr + Na + K + Rb + Cs + Mg + Fe + Mn); C/S – отношение кальций/кремний, C/S = (Ca + Sr)/Si; AlSi – параметр соотношения элементов-сеткообразователей к элементам-модификаторам, AlSi = (Al + Si + Ti)/(Na + K + Rb + Cs + Ca + Sr + Mg + Fe + Mn); X<sub>K</sub><sup>melt</sup> – мольная доля калия в расплаве, X<sub>K</sub><sup>melt</sup> = K/(Na + K + Ca).<sup>4)</sup>В кристалле содержится 0.61 мас. % MnO.

Если по этим содержаниям рассчитать мольную долю воды в расплаве по формуле:  $X_{H_2O}^{Liq} = (m_{H_2O}) / (\sum(m_{MeO}) + m_{H_2O})$ , где  $\sum(m_{MeO}) = m_{Na_2O} + m_{MgO} + m_{Al_2O_3} + m_{SiO_2} + m_{K_2O} + m_{CaO} + m_{TiO_2} + m_{FeO} + m_{SrO}$ , где  $m$  – мольное количество компонента, получим, что мольная доля воды в основной массе составляет 0.19, в каплях – 0.09.

Обозначим более «водную» фазу как L<sub>1</sub>, в нашем случае это основная масса стекла,

а капли, содержащие меньшее количество воды, – L<sub>2</sub>. Коэффициенты разделения элементов между фазами L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub>, рассчитанные по формуле  $K = [C_i(L_2)/C_i(L_1)]$ , где  $C_i$  – содержание оксида элемента  $i$ , приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание близость значений коэффициентов разделения главных элементов к единице. При этом капли фазы L<sub>2</sub> (опыт 6936) обогащены Na, Al, Si и обеднены K, Ca, Fe относительно основной массы L<sub>1</sub>.

Таблица 3. Коэффициенты межфазового разделения компонентов

| Компоненты                     | 6936            | 6929              | 6937            | 6938            | 6939               | 6930            |
|--------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
|                                | K <sup>1)</sup> | K <sup>2)</sup>   | K <sup>1)</sup> | K <sup>1)</sup> | K <sup>1)</sup>    | K <sup>3)</sup> |
| F                              | -               | -                 | -               | -               | -                  | 0.081           |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.37            | 1.20              | 0.64            | 0.71            | 0.62               | 0.245           |
| MgO                            | -               | 0.71              | -               | -               | 3.2                | 0.143           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.07            | 1.07              | 0.92            | 0.83            | 0.85               | 1.812           |
| SiO <sub>2</sub>               | 1.04            | 1.06              | 1.03            | 0.85            | 1.02               | 34.59           |
| K <sub>2</sub> O               | 0.82            | 0.91              | 1.26            | 0.98            | 1.44               | 4.88            |
| CaO                            | 0.92            | 0.97              | 0.94            | 1.04            | 0.94               | 0.012           |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.00            | -                 | ≈3              | 0.60            | 0.64               | -               |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -               | -                 | -               | 7.43            | -                  | -               |
| FeO                            | 1.05            | 1.02              | 2.01            | 4.25            | 3.32               | 2.73            |
| Rb <sub>2</sub> O              | -               | -                 | 1.97            | -               | -                  | -               |
| SrO                            | 1.14            | 0.84              | -               | -               | -                  | 0.079           |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | -               | ≈10 <sup>2)</sup> | -               | -               | -                  | 21.5            |
| MoO <sub>3</sub>               | -               | -                 | -               | -               | 1.11 <sup>4)</sup> | -               |
| Cs <sub>2</sub> O              | -               | -                 | 2.15            | -               | -                  | -               |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -               | ≈29 <sup>2)</sup> | -               | -               | -                  | 0.011           |
| WO <sub>3</sub>                | -               | -                 | -               | -               | 1.64 <sup>4)</sup> | -               |

<sup>1)</sup> $K = (C_i^{L2})/C_i^{L1}$ , концентрации  $C_i$  для оксидов;  $L_1$  — водная фаза силикатного расплава;  $L_2$  — капли мало-водного силикатного расплава.

<sup>2)</sup>Коэффициенты разделения оксидов ниобия и лантана рассчитаны с учетом количества кристаллов лантано-ниобатов в фазах  $L_1$  и  $L_2$ .

<sup>3)</sup> $K = (C_i^{Sil})/C_i^F$  — коэффициенты разделения между силикатным расплавом ( $L$ ) и фторидной фазой, концентрации  $C_i$  даны в мас. %.

<sup>4)</sup>С учетом кристаллов молибдошеелита в фазе  $L_2$  — коэффициенты разделения молибдена и вольфрама следующие:  $K = (C_{MoO_3}^{L2})/C_{MoO_3}^{L1} \approx 26.3$ ,  $K = (C_{WO_3}^{L2})/C_{WO_3}^{L1} \approx 20.9$ .

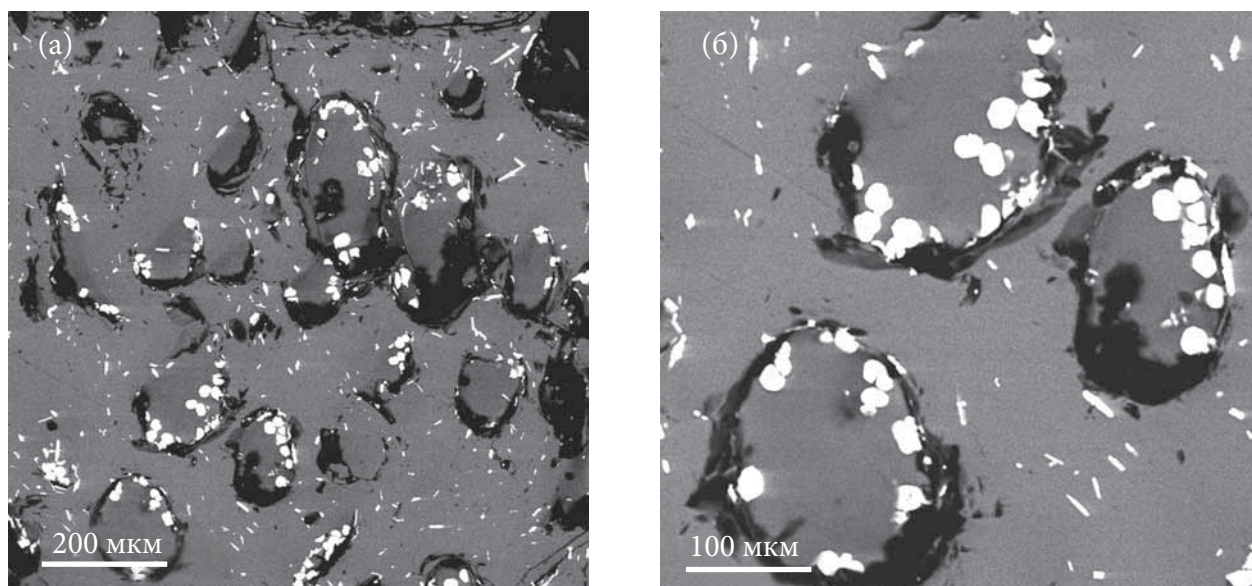
Таким образом, можно констатировать, что изменение режима опыта путем выдержки расплавленной шихты при относительно более низких  $P$ - $T$  условиях привело к проявлению жидкостной несмесимости. В результате появились две силикатно-водные фазы с близкими составами по основным элементам, но существенно различающиеся по содержанию воды.

Следующая серия экспериментов проводилась с добавлением в шихту различных групп малых («индикаторных») элементов (La, Nb, Sr, Rb, Cs, Cr, Fe, Mo, W) (табл. 1). Рассмотрим результаты этих экспериментов последовательно.

В опыте 6929 в качестве добавок были использованы La, Nb, Sr в оксидной фор-

ме. После закалки в основной массе стекла ( $L_1$ ), как и в предыдущем случае, обнаружены капли ( $L_2$ ). Помимо них в основной массе присутствуют удлинённые кристаллы состава  $LaNbO_4$ . Составы фаз приведены в табл. 2. Капли ( $L_2$ ) достигают размера 100–120 мкм и включают в себя изометричные кристаллы ниобатов лантана (рис. 2). Количество их существенно больше, чем содержится в основной массе и приурочены они в основном к границам капель. Скорее всего, кристаллы ниобатов лантана являются закалочными фазами (как в основной массе, так и в каплях). Можно также предположить, что мы наблюдаем процесс разделения La и Nb в динамике, когда равновесное распределение этих компонентов между двумя расплавами





**Рис. 2.** Явление жидкостной несмешиваемости и появление рудных фаз в основной массе и в каплях (белое) в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками La, Nb, Sr.  
(а) — опыт 6929, (б) — увеличенный фрагмент. Пояснения см. в тексте.

еще не достигнуто. Состав субизометричных кристаллов в фазе  $L_2$  (рис. 2) отвечает формуле:  $(\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_{0.16}\text{La}_{1.08})_{1.36}(\text{Ti}_{0.11}\text{Nb}_{0.75})_{0.86}\text{O}_4$ .

Из результатов анализов (табл. 2) следует, что составы фаз  $L_1$  и  $L_2$  схожи по распределению главных элементов, кроме щелочей и воды. В основной массе ( $L_1$ ) меньше натрия по сравнению с каплями ( $L_2$ ) и больше калия. Стронций обогащает фазу  $L_1$ .

Следует отметить, что стекло фазы  $L_2$  несколько обогащено лантаном и ниобием по сравнению с фазой  $L_1$ : коэффициенты разделения между этими фазами составляют 1.35 и 1.29 соответственно. Однако, если рассчитать содержание оксидов лантана и ниобия в фазах с учетом присутствия кристаллов ниобатов лантана, т.е. оценить валовое содержание лантана и ниобия в расплавах  $L_1$  и  $L_2$  до начала кристаллизации ниобатов лантана, то коэффициенты разделения для  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  будут уже равны  $\approx 10$  и  $\approx 29$  соответственно. В случае недостижения равновесия в перераспределении Ta и Nb между расплавами, вследствие осаждения ниобатов лантана в фазе  $L_2$  видимые коэффициенты разделения этих элементов могут достигать и более высоких значений.

Таким образом, мы получаем свидетельство обогащения фазы  $L_2$  лантаном и ниобием при преимущественном концентрировании лантана относительно ниобия. Полученные коэффициенты разделения и определяют форми-

рование ниобатов лантана указанного выше состава в фазе  $L_2$ .

При добавлении в исходную шихту небольших количеств  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsNO}_3$  (опыт 6937) в продуктах опыта также обнаружены фазы  $L_1$  и  $L_2$  (рис. 3а). Размеры капель фазы  $L_2$  колеблются в пределах от 50 до 200 мкм. Фаза  $L_2$  обогащается K, Fe, Rb и Cs (коэффициенты разделения оксидов этих элементов равны 1.26, 2.01, 1.97 и 2.15 соответственно, табл. 3) и обедняется Na. Добавки рубидия и цезия привели к повышению щелочности сосуществующих стекол  $L_1$  и  $L_2$  ( $K_{\text{агр}}$  равен 1.01 и 1.19 соответственно) по сравнению с исходным расплавом ( $K_{\text{агр}} = 0.94$ ). При этом мольная доля калия в расплаве  $L_2$  равна 0.67, а в фазе  $L_1$  — 0.52, что свидетельствует о перераспределении калия и натрия между ними. Практически весь хлор распределился в более водную фазу  $L_1$  (содержание до 0.5 мас.%). В расплаве из капель ( $L_2$ ) хлор не обнаружен.

В опыте 6938 к исходному составу трахириолита добавлялись  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В продуктах опыта также наблюдалось наличие капель  $L_2$  в общей массе  $L_1$  (рис. 3б, 3в). Размеры фазы  $L_2$  варьируют от 40 до 160 мкм. Менее водная фаза  $L_2$  обедняется практически всеми главными элементами за счет увеличения содержания Fe и Cr (табл. 2). Коэффициенты разделения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) составляют 4.25 и 7.43 соответственно.

Как и в других опытах, за счет перераспределения натрия и калия, возрастает мольная доля калия в фазе  $L_2$ , где она составляет 0.57 (в фазе  $L_1$  — 0.50). Также несколько возрастает коэффициент апгаитности (до 0.97).

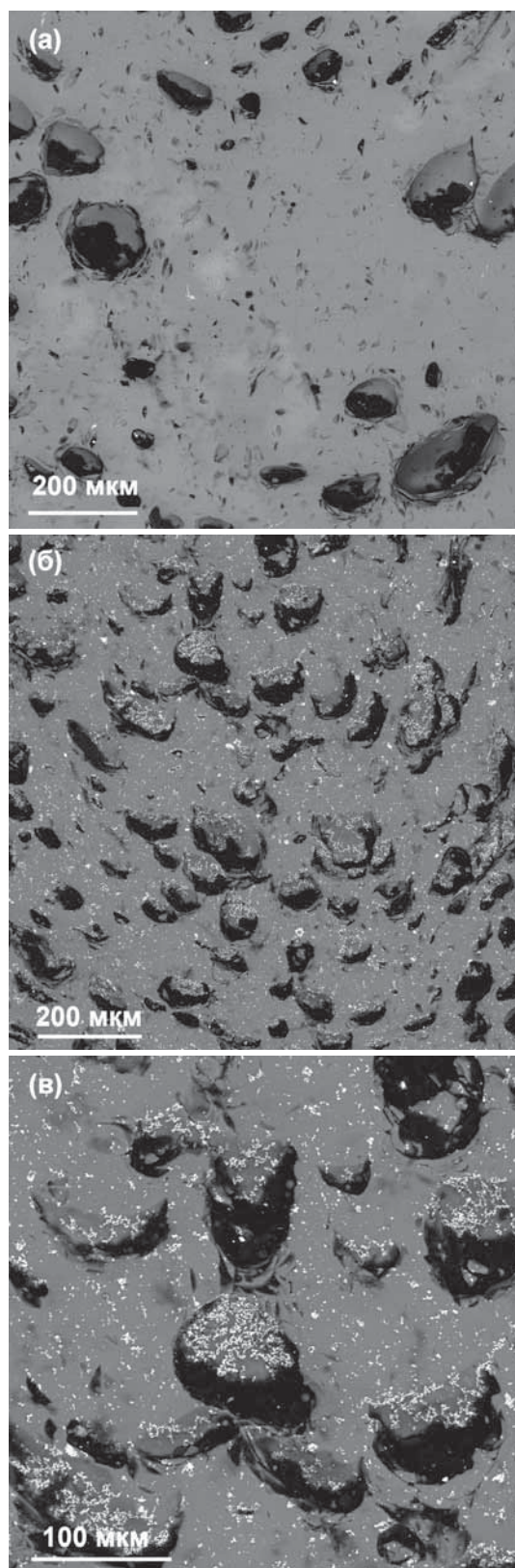
Как в основной массе ( $L_1$ ), так и в фазе  $L_2$  наблюдаются мелкие 1–5 мкм субизометричные кристаллы рудной фазы. Состав кристаллов рудной фазы отвечает формуле хромита:  $(\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.95})_{1.00}(\text{Al}_{0.09}\text{Fe}_{0.31}\text{Cr}_{1.60})_{2.00}\text{O}_4$ .

В продуктах опыта 6939, проведенного с добавками в шихту  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , также наблюдается появление фаз  $L_1$  и  $L_2$ . Размеры выделений фазы  $L_2$  варьируют от 40 до 350 мкм. Как в основной массе, так и в каплях  $L_2$  встречаются кристаллы рудной фазы (рис. 4). Как видно из табл. 2, фаза  $L_2$  относительно обогащена К и Fe, а также Mo и W, коэффициенты разделения которых в пересчете на  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  имеют значения 1.11 и 1.20 соответственно.

Рудная фаза представлена молибдошеелитом:  $\text{Ca}_{1.01}(\text{Mo}_{0.33}\text{W}_{0.66})_{0.99}\text{O}_4$ . Кристаллы молибдошеелита встречаются и в основной массе ( $L_1$ ), но в фазе  $L_2$  их относительно больше. В некоторых каплях они занимают около 1/3 всего объема. С учетом количества рудной фазы (молибдошеелита) в стеклах, коэффициенты разделения (в пересчете на  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ ) составляют 26.3 и 20.9. Для образования молибдошеелита требуется кальций, поэтому фазы  $L_1$  и  $L_2$  обеднены кальцием ( $\text{CaO} = 0.35$  мас.%) по сравнению с исходным составом трахириолита.

Для того чтобы определить влияет ли состав соли на возникновение жидкостной несмеси-мости была проведена специальная серия опытов (6930, 6931, 6932). В этих опытах во флюидообразующую смесь добавляли навески солей  $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (табл. 1). В качестве индикаторных элементов использовали La, Nb и Sr.

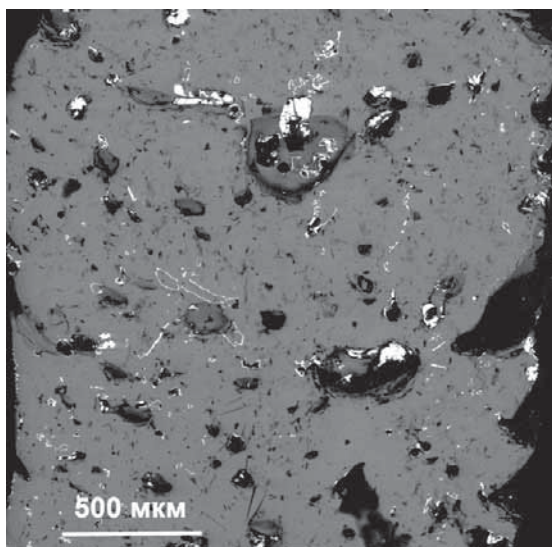
В опыте, в котором флюид состоял из воды и  $\text{NaF}$  в соотношении 1 : 1 (опыт 6930), наблюдается жидкостная несмеси-мость между алюмосиликатным и фторидным расплавом (рис. 5а, 5б). Фторидная фаза представлена сферическими глобулами, размером от 2 до 30 мкм. Интересно отметить, что в верхней части ампулы расплав обогащен глобулами фторидной фазы. Возможно, фторидная фаза всплывала и концентрировалась в этой части ампулы. Алюмосиликатный расплав неоднороден по составу (табл. 2). Снизу вверх увеличивается содержание фтора (от 0.5 до



**Рис. 3.** Жидкостная несмеси-мость в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками Rb и Cs (а — опыт 6937) и Fe и Cr (опыт 6938: б — общий план, в — увеличенный фрагмент).

Гетерогенизация расплава наблюдается в обоих опытах. На снимках (б) и (в) хорошо видны мелкие выделения хромита (белое).





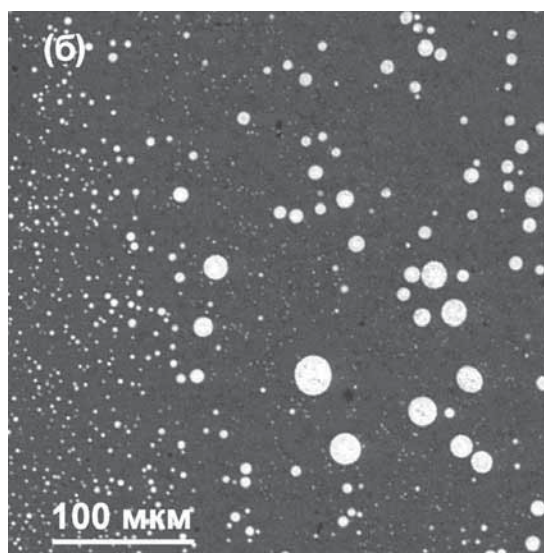
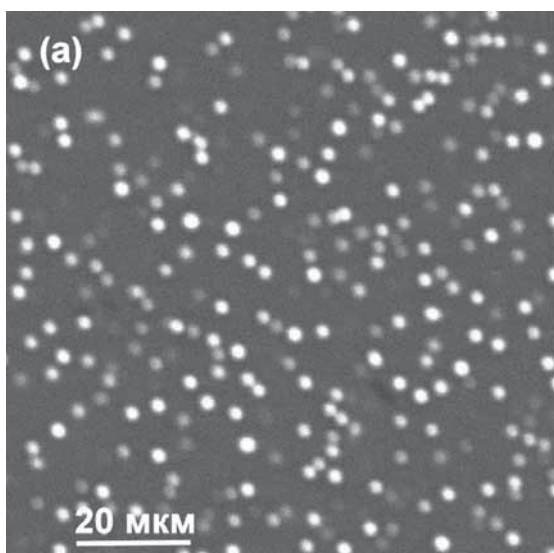
**Рис. 4.** Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками Mo и W. Белые кристаллические фазы — кристаллы молибдошее-лита (опыт 6939).

3.7 мас.%) и натрия (от 5.6 до 8.99 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). В соответствии с повышением содержания натрия увеличивается коэффициент агпаитности (от 1.4 до 2.2). При этом в направлении снизу вверх наблюдается монотонное снижение концентраций таких элементов, как Mg, Ca, Fe, La. В то же время содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  практически не изменяется ( $1.30 \pm 0.08$  мас.%). В верхней части расплава относительно нижней уменьшаются значения таких параметров, как A/CNK (от 0.62 до 0.45), C/S (0.019 до 0.008), AlSi (от

3.9 до 3.0),  $X_K^{\text{melt}}$  (от 0.35 до 0.25). Фторидная фаза (ее состав представлен в табл. 2) выглядит достаточно однородно (рис. 5б). Состав этой фазы можно пересчитать на следующие минералы (в мол.%):  $\text{NaF}$  — 71.7,  $(\text{Ca}_{0.62}\text{Sr}_{0.34}\text{Mg}_{0.04})\text{F}_2$  — 15.1,  $\text{AlF}_3$  — 6.3,  $\text{LaF}_3$  — 5.0,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  — 1.9. Коэффициенты межфазового разделения элементов приведены в табл. 3.

При использовании карбоната натрия (опыт 6931) в продуктах опыта присутствовало однородное стекло без каких-либо признаков расслоения. Отмечается увеличение агпаитности расплава от 0.94 (для исходного трахириолита) до 1.39. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  увеличилось от 2.97 мас.% (исходный трахириолит) до 5.73 мас.%. Если судить по недостатку суммы, в расплаве содержится около 10 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ .

В эксперименте с использованием в качестве флюидообразующей смеси солей ( $\text{NaF} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$ ) в стекле видны микрокапельки фторидной фазы. Анализ этой фазы затруднен, так как размеры капелек составляют от 1 до 5 мкм. В стекле, как и в опыте с одной солью  $\text{NaF}$ , также наблюдается повышение содержания натрия и фтора снизу вверх: от 6.73 до 7.20 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и от 0.68 до 1.69 мас.% F. В то же время концентрации таких элементов, как Ca и Fe уменьшаются в направлении снизу вверх: от 1.01 до 0.40 мас.%  $\text{CaO}$  и от 0.81 до 0.47 мас.%  $\text{FeO}$ . Содержание  $\text{La}_2\text{O}_3$  также уменьшается от 1.21 (в нижней части) до 0.76 мас.%. Агпаитность стекла увеличивается от 1.58 (низ) до 1.66 (верх). Наиболее вероят-



**Рис. 5.** Жидкостная несмесимость силикатный расплав—солевой расплав в системе трахириолит—вода— $\text{NaF}$  (а, б). Белые сферы — глобулы фторидов (опыт 6930).

ным объяснением этого является всплывание фторидной фазы вверх и концентрирование в ней таких элементов, как Ca, La, Fe.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость воды в расплавах гранитного и гаплогранитного состава при различных  $P$ - $T$  параметрах изучалась многими исследователями (Johannes, Holtz, 1996; Dingwell et al., 1984, 1997; Holtz et al., 1992). По их данным растворимость воды в этих расплавах при  $T = 1200^\circ\text{C}$  и  $P = 5$  кбар составляет  $9.5 (\pm 0.5)$  мас.%, а при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар —  $3.5 (\pm 0.5)$  мас.%. Таким образом, в ходе наших опытов, проведенных при  $T = 1200^\circ\text{C}$  и  $P = 5$  кбар и начальной загрузке 12 мас.% воды, достигалось насыщение расплава, и в системе сосуществовали насыщенный водой расплав и фаза водяного флюида. Алумосиликатный расплав при данных параметрах ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  кбар) был гомогенным (рис. 1а). В опытах, проведенных при снижении  $P$ - $T$  параметров ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 5$  кбар —  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар), происходило (1) уменьшение растворимости воды в расплаве с  $9.5 (\pm 0.5)$  мас.% до  $3.5 (\pm 0.5)$  мас.%, при этом избыточное количество воды уходило из расплава в паровую фазу; (2) гетерогенизация расплава (рис. 1б). Фаза  $L_2$  представлена каплевидными образованиями с четкой фазовой границей. Размеры отдельных капель фазы  $L_2$  варьируют от 200 до 10–20 мкм. Приняв во внимание, что пропорции площадей фаз  $L_1$  и  $L_2$  отвечают их объемным соотношениям, а также учитывая близость значений плотностей этих расплавов, было оценено относительное количество фазы  $L_2$ , которое составляет  $7 (\pm 1.0)$  мас.%. Такое небольшое количество ее легко объясняется тем, что валовый состав системы в данном опыте существенно ближе к составу фазы  $L_1$  по сравнению с  $L_2$ , если рассматривать купол жидкостной несмеси на диаграмме плавкости.

Добавление в систему таких компонентов как  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (например, опыт 6929), по-видимому, смещает фигуративную точку состава системы (а также расширяет область сосуществования фаз  $L_1 + L_2$ ), и количество фазы  $L_2$  возрастает до 45–50 мас.% (опыт 6929). Этот факт можно сопоставить с показанным в работе (Sowerby, Keppler, 2002) увеличением области расслоения расплава в связи с добавками фтора или бора при заданных

$P$ - $T$  параметрах. Добавки таких компонентов, как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (опыт 6938) увеличивают содержание фазы  $L_2$  до 33%, в то время как щелочные компоненты ( $\text{CsNO}_3$  и  $\text{RbCl}$  — опыт 6937) расширяют поле до 15%.

Как правило, капли фазы  $L_2$  содержат, кроме стекла, пустоты. Если допустить, что эти капли не являются еще одной фазой силикатного расплава, что это — застывшие пузырьки флюидной фазы, из которой при закалке высадилось силикатное вещество, количество последнего хотя бы приблизительно должно отвечать величине растворимости силикатов в воде при параметрах опыта. Рассмотрим это предположение. В 11 «каплях»  $L_2$  размером от 50 до 200 мкм проведены замеры площадей, занимаемые фазами стекла и пара. Приняв, что площади, занимаемые стеклом и паровой фазами в каплях  $L_2$  пропорциональны их объемам, рассчитан средний относительный объем пара: они занимают приблизительно 10% объема капель. Учитывая, что плотности пара и расплава при  $1000^\circ\text{C}$  и 1 кбар равны 0.2 и 2.0 г/см<sup>3</sup> соответственно, среднее содержание воды в фазе  $L_2$  составляет  $1.0 (\pm 0.6)$  мас.%. Это противоречит высказанному выше предположению, поскольку валовый состав фазы  $L_2$  отвечает силикатному расплаву, а не водному раствору.

Можно предположить, что при закалке в фазе  $L_2$ , вследствие снижения температуры, появляются пустоты усадки. Используя данные по тепловому расширению полевых шпатов (Angel, 1994), а также алумосиликатных стекол (Мазурин и др., 1969; Бабичев и др., 1991), мы оценили уменьшение объема при (1) отверждении расплава (примерно в 2.5 об.%) и (2) при термическом сжатии, вследствие снижения температуры от 1000 до  $25^\circ\text{C}$ , при постоянном давлении (~3 об.%). Суммарно вместе с объемом флюида, выделившегося при дегазации, это близко к среднему объемному проценту пустот ( $10 \pm 6$ ) в продуктах опытов.

Добавление в систему  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводило к подщелачиванию системы (повышению  $K_{\text{agp}}$  до 1.39) и смещению фигуративной точки системы за пределы поля сосуществования фаз  $L_1 + L_2$ . Никаких признаков несмеси расплава не наблюдалось (опыт 6931, табл. 1, 2). С введением в систему фторида натрия реализовалось жидкостное расслоение типа силикатный расплав–солевой расплав (опыты 6930, 6932, табл. 1).



**Таблица 4.** Коэффициенты корреляции<sup>1)</sup> коэффициентов разделения главных элементов между каплями и основной массой и параметров состава силикатных стекол

| Параметры состава               | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | FeO    |
|---------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|
| Капли                           |                   |                                |                  |                  |        |
| K <sub>agp</sub>                | -0.966            | -0.993                         | -0.893           | 0.980            | 0.934  |
| X <sub>Al</sub> <sup>melt</sup> | 0.987             | 0.987                          | -                | -0.997           | -0.932 |
| A/CNK                           | 0.962             | 0.999                          | -                | -0.992           | -0.958 |
| C/S                             | -                 | 0.909                          | 0.991            | -                | -0.913 |
| AlSi                            | 0.926             | 0.991                          | 0.934            | -0.966           | -0.956 |
| X <sub>K</sub> <sup>melt</sup>  | -0.999            | -0.940                         | -                | 0.958            | -      |
| X <sub>H2O</sub>                | -                 | -                              | -                | -                | -      |
| Основная масса                  |                   |                                |                  |                  |        |
|                                 | Na <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | FeO    |
| K <sub>agp</sub>                | -0.970            | -0.881                         | -                | 0.980            | -      |
| X <sub>Al</sub> <sup>melt</sup> | -                 | -                              | -                | -                | 0.931  |
| A/CNK                           | -                 | -                              | -                | -                | -      |
| C/S                             | -                 | -                              | 0.975            | -                | -0.899 |
| AlSi                            | -                 | -                              | -                | -                | -      |
| X <sub>K</sub> <sup>melt</sup>  | -                 | -                              | -                | -                | -      |
| X <sub>H2O</sub>                | -                 | -                              | 0.980            | -                | -      |

Полученные экспериментальные данные позволили рассмотреть вопрос о межфазовом разделении элементов как главных (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe), так и редких (Rb, Cs, Sr, La, Cr, Nb, Mo, W). Коэффициенты межфазового разделения компонентов (K) приведены в табл. 3. Среди главных элементов можно выделить элементы-сеткообразователи (Al, Si, Ti) и элементы-модификаторы (Na, Mg, K, Ca, Fe). Отметим, что железо, в зависимости от степени окисления, может выступать как в качестве модификатора (Fe<sup>2+</sup>), так и в качестве сеткообразователя (Fe<sup>3+</sup>) (Калугин, 2002). Индикаторные элементы (элементы, добавляемые в небольших количествах для иллюстрирования процессов межфазового распределения) также можно подразделить на сеткообразователи — Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и модификаторы — Rb, Cs, Sr, Fe<sup>2+</sup>, Nb, La, Mo, W. Как видно из табл. 3, главные порообразующие элементы имеют относительно небольшие значения K — от 0.62 до 1.44; максимальные значения характерны для щелочных элементов — натрия и калия. Был проведен анализ зависимостей ко-

эффициентов разделения оксидов различных порообразующих элементов между каплями и основной массой от параметров состава силикатных стекол. Рассмотрены результаты опытов 6936, 6929, 6937 и 6939, данные опыта 6938 были исключены из-за смещения составов фазы L<sub>2</sub> — резкого обогащения железом и хромом. Коэффициенты корреляции значений K (для оксидов Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, FeO) и различных параметров расплава фазы L<sub>2</sub> (K<sub>agp</sub>, X<sub>Al</sub><sup>melt</sup>, A/CNK, C/S, AlSi, X<sub>K</sub><sup>melt</sup>) представлены в табл. 4. На 95% доверительном уровне критическое значение коэффициента корреляции для количества точек n = 4 составляет r<sub>krit</sub> = 0.878. Как видно из табл. 4, коэффициенты корреляции значимы для зависимостей: (1) коэффициент разделения всех порообразующих элементов (K<sub>agp</sub>) — коэффициент агпаитности; (2) (K) — параметр AlSi (отношение содержания элементов-сеткообразователей к содержанию элементов-модификаторов); (3) коэффициенты разделения Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, FeO — величины X<sub>Al</sub><sup>melt</sup> и A/CNK. Таким образом, распределение главных ком-

понентов между двумя расплавами ожидаемо зависит от особенностей параметров состава расплавов.

Для индикаторных элементов — модификаторов (Rb, Cs, Sr) величины коэффициентов разделения относительно невелики и варьируют от 0.8 (SrO) до 2.15 (Cs<sub>2</sub>O). Для относительно редкого элемента — сеткообразователя хрома — величины К достигают 7.4 (опыт 6938), для этого же опыта величина К для FeO составляет 4.2. Для элементов, не влияющих на параметры состава расплава (Nb, La, Mo, W), коэффициенты разделения еще выше, оценочные расчеты с учетом наличия кристаллической минеральной фазы в каплях дают следующие величины:  $K_{(Nb_2O_5)} \approx 10$ ,  $K_{(La_2O_3)} \approx 29$ ,  $K_{(MoO_3)} \approx 26$ ,  $K_{(WO_3)} \approx 21$ .

Таким образом, наименьшие величины коэффициентов разделения между двумя несмешиваемыми расплавами характерны для главных породообразующих элементов, причем наиболее контрастно распределяются щелочи. Для индикаторных элементов-модификаторов Rb, Cs, Sr коэффициенты разделения имеют более высокие значения. Максимальные величины характерны для редких индикаторных элементов: Nb, La, Mo, W.

В опытах без добавок реперных элементов присутствуют только две фазы: основная масса и капли. Если в качестве индикаторных элементов были использованы La, Nb, Sr, Cr, Fe, Mo, W, то дополнительно появляются кристаллические фазы. В случае добавок La, Nb, Sr — как в основной массе, так и в каплях — встречены кристаллы ниобатов лантана. При этом их состав описывается формулой  $LaNbO_4$  с соотношением лантана и ниобия 1 : 1. В каплях состав кристаллической фазы S<sub>2</sub> иной (табл. 2), отвечающий формуле  $(La_{1.55}Ca_{0.13}Sr_{0.09}Fe_{0.22})_{1.99}(Nb_{1.11}Ti_{0.22})_{1.33}O_6$  с соотношением La : Nb = 7 : 5. Данный факт хорошо согласуется с более высоким коэффициентом разделения лантана ( $K_{(La_2O_3)} \approx 29$ ) по сравнению с ниобием ( $K_{(Nb_2O_5)} \approx 10$ ).

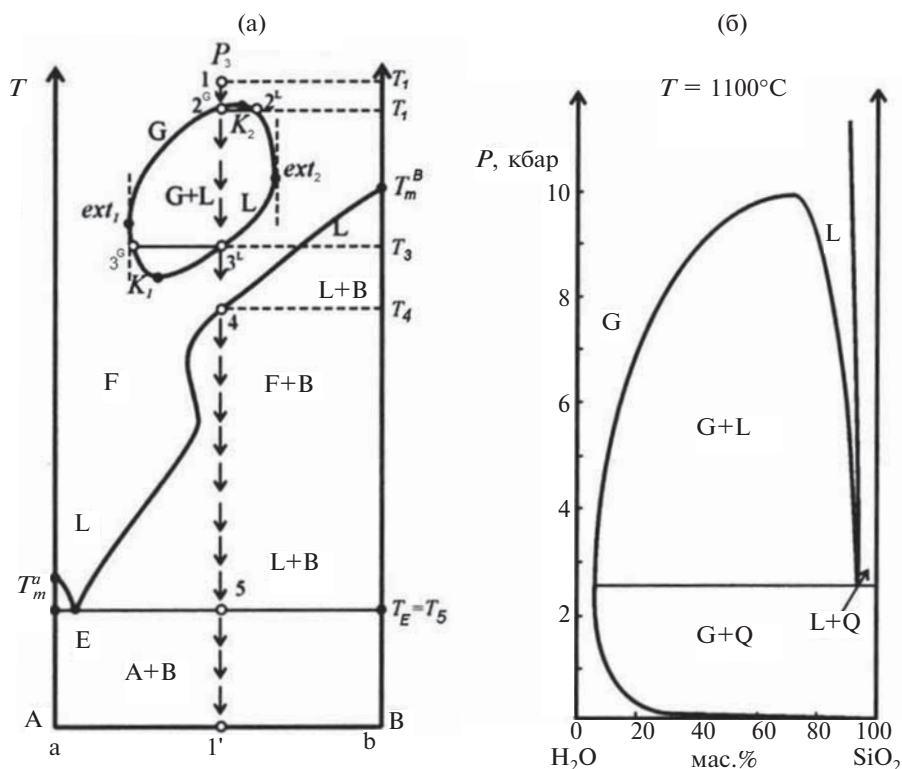
В опыте с добавками Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются кристаллы хромита, с формулой (пересчет на 4 атома O):  $(Mg_{0.02}Mn_{0.03}Fe_{0.95})_{1.00}(Al_{0.09}Fe_{0.31}Cr_{1.60})_{2.00}O_4$ . Доля трехвалентного железа в хромите ( $X_{Fe^{3+}} = Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ) составляет 0.25. Такие кристаллы встречаются как в основной массе, так и в каплях. Соотношение железа и хрома в кристаллах хромита Fe : Cr = 1 : 1.3, в то время как в силикатных расплавах оно выше: Fe : Cr = 1 : 0.66 в ос-

новной массе (L<sub>1</sub>) и Fe : Cr = 1 : 1.2 в каплях (L<sub>2</sub>). Молярная доля хрома в расплавах ( $X_{Cr} = Cr/(Fe + Cr)$ ) L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> равна 0.40 и 0.54 соответственно, в хромите  $X_{Cr} = 0.56$ . Таким образом, хром предпочтительно обогащает кристаллическую фазу (относительно расплавов L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub>).

В опыте с добавлением в шихту реактивов Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O в обеих расплавных фазах обнаружены кристаллы молибдошеелита  $Ca_{1.01}(Mo_{0.33}W_{0.66})_{0.99}O_4$ . При этом агапитность расплавных фаз L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> в сравнении с исходным значением для трахириолита 0.94 изменилась до значений 1.039 и 1.030 соответственно. Калий обогащал капли L<sub>2</sub> относительно основной массы. В то же время в расплавах L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> снижалось содержание CaO до 0.40 и 0.34 мас.% соответственно, поскольку кальций расходовался на образование молибдошеелита.

Следует отметить, что состав молибдошеелита по содержанию молибдена ( $X_{Mo} = 0.33$ ) отличается от составов природных твердых растворов. Природные молибдошеелиты ряда повеллит (CaMoO<sub>4</sub>)—шеелит (CaWO<sub>4</sub>) содержат не более 10–15 мол.% повеллита (Бетехтин, 1951; Граменицкий и др., 1979а, 1979б, 1980). Непрерывные твердые растворы между повеллитом и шеелитом были получены экспериментально в гидротермальных условиях при 700°C и 1 кбар методом ионного обмена (Граменицкий и др., 1979б). Синтез молибдошеелита в магматических условиях (при 1000°C и 1 кбар) до сих пор не проводили. Скорее всего, при данных параметрах также могут существовать непрерывные твердые растворы Ca(Mo,W)O<sub>4</sub>.

Если в шихту помимо оксидов ниобия и лантана добавляли карбонат натрия (опыт 6931, табл. 1), расплав оставался гомогенным. Более того, в опыте не наблюдалось образования кристаллов ниобатов лантана. Объяснением этого является значительное повышение агапитности расплава до значения 1.39 от исходного 0.94. В работах Чевычелова и др. (2010), Бородулина и др. (2009) показано, что растворимость оксида ниобия в гранитных расплавах прямо пропорциональна их щелочности. Повышение концентрации Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 0.7 (фаза L<sub>1</sub>, опыт 6929,  $K_{agr} = 0.96$ ) до 1.2 мас.% (опыт 6931) (табл. 2) подтверждает это. Также возрастает и содержание La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.4 (фаза L<sub>1</sub>, опыт 6929) до 1.4 мас.% (опыт 6931) (табл. 2). Концентрации оксидов ниобия и лантана



**Рис. 6.** Фазовые диаграммы систем «силикат–летучий».

(а) –  $T$ - $x$  сечение системы «силикат–летучий» (Жариков, 2005); (б) –  $P$ - $x$  сечение системы вода–кварц (Kennedy et al., 1962).

в расплаве могут быть несколько выше, чем зафиксированные в опыте 6931, поскольку в нашем опыте не достигнут предел насыщения (отсутствуют кристаллические фазы ниобатов лантана).

В опытах с добавлением во флюидообразующую смесь NaF (опыты 6930, 6932) реализуется несмесимость по типу силикатный расплав–солевой расплав. Фторидная фаза обогащается кальцием, стронцием, лантаном, в ней присутствует относительно большое количество алюминия (2.7 мас.%). В результате пересчета состава фторидной фазы на миналы получены соотношения: виллиомита (72 мол.%), стронций-флюорита (15 мол.%), фторида алюминия (6 мол.%), фторида лантана (5 мол.%) и малладрита (2 мол.%).

### ПРИРОДНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Существование жидкостной несмесимости ( $L_1 + L_2$ ) в различных системах подробно обсуждалась в работах: (Kennedy, 1950; Morey, Chen, 1956; Равич, 1974; Kennedy et al., 1962; Koster van Groos, Wyllie, 1969; Жариков, 1976, 2005; Котельникова, Котельников, 2010; Сук, 1997, 2012, 2017; Hunt, Manning, 2012 и др.).

В случае алюмосиликатного расплава, пересыщенного флюидом, при определенных условиях может быть реализована жидкостная несмесимость ( $L_1 + L_2$ ). Как видно из рис. 6а, 6б, такое явление может происходить при снижении общего давления в изотермических условиях или при снижении температуры. Такие условия характерны для вулканического процесса, внедрения в верхние части коры интрузий (нижнекорового или мантийного генезиса). Кроме того, при определенных  $P$ - $T$ - $X$  параметрах жидкостная несмесимость может иметь место и при генерации магматических расплавов (в процессах гранитизации или высокотемпературного метасоматоза). Что может служить индикатором феномена жидкостной несмесимости в природных объектах? Исходя из наших опытов по плавлению трахириолитов, составы фаз  $L_1$  и  $L_2$  сходны, и в процессах относительно медленной кристаллизации, характерной для интрузивных пород, мы можем не заметить различий в химическом или минеральном составе (по главным породообразующим элементам). В этом плане процессы вулканизма дают нам уникальную возможность быстрой «закалки» (к сожалению, неизобарической)

**Таблица 5.** Мольная доля калия ( $X_K^{\text{melt}}$ ) в природных объектах (кислых вулканитах) и в фазах продуктов опытов

| Район, структура                         | Вулканический купол или местность | Ссылка                               | $X_K^{\text{melt}}$<br>(основная масса) | $X_K^{\text{melt}}$<br>(шаровые образования, сферолиты) | K <sup>1)</sup> | Тип основной массы         |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|---|---|-----------------|----------------------------|
| Восточные Родопы, кальдера Боровица      | Сырница-1                         | Й.Янев (неопубликованные анализы)    | 0.507                                   | 0.140   | 0.276           | Перлит                     |
| То же                                    | Сырница-5                         | То же                                | 0.208                                   | 0.102   | 0.490           | То же                      |
| -“-                                      | Величка                           | -“-                                  | 0.275                                   | 0.113   | 0.411           | -“-                        |
| -“-                                      | Летница                           | -“-                                  | 0.401                                   | 0.158   | 0.394           | -“-                        |
| Восточные Родопы, вулкан Студен кладенец | Акбунар                           | -“-                                  | 0.491                                   | 0.248   | 0.505           | -“-                        |
| Исландия                                 | Вулкан Храфтиннускур              | -“-                                  | 0.502                                   | 0.155   | 0.309           | Обсидиан                   |
| США, Каскадная цепь                      | Вулкан Медисин Лейк               | -“-                                  | 0.447                                   | 0.199   | 0.417           | То же                      |
| Италия, остров Липари                    | Лами                              | -“-                                  | 0.496                                   | 0.308   | 0.621           | -“-                        |
| То же                                    | То же                             | (Белянкин, 1956)                     | 0.471                                   | 0.370   | 0.785           | -“-                        |
| Азербайджан                              | Алпаут                            | Петрографические критерии ..., 1963) | 0.414                                   | 0.247   | 0.597           | Перлит                     |
| Малхаза                                  |                                   | То же                                | 0.609                                   | 0.433   | 0.711           | То же                      |
| Глиника                                  |                                   | -“-                                  | 0.565                                   | 0.203   | 0.359           | -“-                        |
| Канарские острова                        | Остров Тенерифе                   | (Белянкин, 1956)                     | 0.426                                   | 0.254   | 0.596           | ?                          |
| Эквадор                                  | ?                                 | -“-                                  | 0.486                                   | 0.322   | 0.662           | ?                          |
| Армения                                  | Кечелдаг                          | (Салова и др., 1990)                 | 0.471                                   | 0.301   | 0.639           | Перлит                     |
| Новая Зеландия, Центральный вулк. район  | Аратиатиа-2                       | (Ewart, 1971)                        | 0.300                                   | 0.070   | 0.233           | То же                      |
| То же                                    | Аратиатиа-4                       | То же                                | 0.540                                   | 0.220   | 0.407           | -“-                        |
| Наши опыты                               | Оп. 6936                          | Настоящая работа                     | 0.500                                   | 0.385   | 0.770           | Трахиролит                 |
| То же                                    | Оп. 6929                          | То же                                | 0.511                                   | 0.448   | 0.877           | Sr + Nb + La <sup>2)</sup> |
| -“-                                      | Оп. 6937                          | -“-                                  | 0.520                                   | 0.671   | 1.290           | Cs + Rb                    |
| -“-                                      | Оп. 6938                          | -“-                                  | 0.502                                   | 0.567   | 1.129           | Cr + Fe                    |
| -“-                                      | Оп. 6939                          | -“-                                  | 0.468                                   | 0.664   | 1.412           | Mo + W                     |

<sup>1)</sup>  $K = [X_K(L_2)/X_K(L_1)]$  – коэффициент разделения калия между фазами расплавов.  $L_1$  – основная масса,  $L_2$  – сферолиты (вулканические породы) или капли (продукты экспериментов).

<sup>2)</sup> Индикаторные элементы, добавляемые в опыты.



фазовых соотношений во флюидно-магматической системе. Именно поэтому петрологи, изучающие вулканические породы, с давних пор обращали внимание на присутствие субсферических включений практически того же состава, что и основная масса. Это можно объяснить быстрой закалкой системы с жидкостной несмесимостью типа  $L_1 + L_2$ . При этом происходит практически полная дегазация флюидно-магматической системы и составы несмешиваемых фаз становятся идентичными друг другу. В наших опытах мы использовали метод изобарической закали, что препятствовало потере воды из сосуществующих жидких силикатных фаз расплава. Следует отметить, что основным признаком жидкостной несмесимости в наших опытах (без добавки индикаторных «рудных» элементов) было наличие фазовых границ (отделение капель) и разное содержание воды в алюмосиликатных стеклах фаз  $L_1$  и  $L_2$ . При излиянии вулканической лавы одновременно происходит ее дегазация и сохраняются только границы фаз  $L_1$  и  $L_2$ , а содержание воды из-за дегазации резко сокращается в обеих фазах. Поэтому мы и наблюдаем в природных объектах схожие по составу включения и основную массу вулканической породы.

В результате проведенных экспериментов по плавлению трахириолита в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса извержения магмы, было получено расслаивание с обособлением близких по составу расплавов. Они различаются по содержанию воды, индикаторных компонентов и соотношению щелочных и щелочноземельных элементов. Имеющиеся экспериментальные данные по распределению калия между основной массой ( $L_1$ ) и каплями ( $L_2$ ) показывают, что это распределение сильно зависит от агпаитности расплава. При агпаитности, близкой к исходной (0.94), калий обогащает капли относительно основной массы (за исключением опыта 6938, в котором суммарное содержание оксидов железа и хрома в каплях достигает 19 мас.%; расплав в каплях по составу резко отличается от трахириолитов). В других случаях картина обратная, и калий обогащает основную массу.

Такое распределение калия вполне отвечает вулканическим шаровым образованиям (сферолоидам) и их стекловатой основной массе (перлит или обсидиан) — табл. 5.

При этом не наблюдается никакой сферолитовой кристаллизации в капельной фазе, которая могла вызвать их шаровую форму. Способность расслоенных фаз образовывать сферические обособления можно объяснить минимизацией поверхностной энергии. При закалке за короткий отрезок времени фиксируется некоторая тенденция к движению капель (рис. 1). В то же время за счет резкого отличия природы силикатного и солевого расплавов мы видим четко сферические включения капель фторидной жидкости (опыт 6931, рис. 5б).

В целом полученное в наших экспериментах явление несмесимости силикатного расплава описывается схемой фазовых отношений системы «силикат—летучий» (Жариков, 2005). В природных условиях следы таких процессов, по-видимому, могут четко фиксироваться только в вулканиках за счет их быстрого извержения и остывания в поверхностных или приповерхностных условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Опыты по плавлению трахириолита были поставлены в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса извержения магмы. В результате была экспериментально подтверждена возможность расслаивания с обособлением близких по составу расплавов, которые различаются по содержанию воды и индикаторных компонентов, а также по соотношениям щелочных и щелочноземельных элементов.

3. Полученные результаты свидетельствуют, что при повышении щелочности расплава возможность разделения его на несмешиваемые фазы снижается.

4. Рассмотрен вопрос о межфазовом разделении элементов. Распределение главных компонентов между двумя расплавами зависит от особенностей параметров состава расплавов, по содержанию этих компонентов несмешиваемые расплавы близки. Для индикаторных элементов — модификаторов Rb, Cs, Sr коэффициенты разделения имеют более высокие значения. Их максимальные величины характерны для редких индикаторных элементов: Nb, La, Mo, W.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-03393.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М., и др.* Физические величины. Справочник // Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- Белянкин Д.С.* О сферолитах в техническом стекле и о некоторых шаровых образованиях в магматических горных породах. Избранные труды. Т. I. М.: Изд. АН СССР, 1956. С. 119–131.
- Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М.: Госгеолиздат, 1951. 542 с.
- Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П.* Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами // Докл. АН 2009. Т. 427. № 2. С. 233–238.
- Волянюк Н.Я.* Вулканические стекла Мухор-Талы и связанные с ними шаровые образования. М.: Наука, 1972. 146 с.
- Генезис перлита // Отв. ред. В.С. Знаменский. М.: Наука, 1992. 188 с.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Сергеева Н.Е.* Электронно-микроскопическое исследование синтетических минералов ряда шеелит–повеллит // Докл. АН СССР. 1979а. Т. 249. № 3. С. 684–687.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Чеховских М.М.* Равновесия молибдошеелит–водно-солевой расплав // Геохимия. 1979б. № 10. С. 1566–1576.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Чеховских М.М.* Экспериментальные данные об ограниченной смешимости в изоморфном ряду шеелит–повеллит // Геохимия. 1980. № 8. С. 1158–1164.
- Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд. МГУ, 1976. 420 с.
- Жариков В.А.* Основы физической геохимии. М.: Изд. МГУ, 2005. 654 с.
- Калугин В.М.* Роль ликвации при кристаллизации природных и техногенных алюмосиликатных расплавов. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2002. 24 с.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Енчева Св., и др.* Жидкостная несмесьимость во флюидно-магматических системах Р-Q типа (экспериментальное исследование) // Докл. VIII Международного симпозиума “Минеральное разнообразие – исследование и сохранение”, 9–11 октября 2015. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София. 2016. С. 7–17.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат–соль–вода // Геология рудн. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 157–171.
- Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., и др.* Тепловое расширение стекла. Л.: Наука, 1969. 216 с.
- Наседкин В.В.* Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 210 с.
- Петрографические критерии ликвации в кислых лавах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 100 с.
- Равич М.И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
- Рид С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 230 с.
- Салова Т.П., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б.* Об условиях образования сферолитов в обсидиане на примере месторождения Кечелдаг (Армения) // ЗВМО. 1990. Вып. 4. С. 12–17.
- Сук Н.И.* Поведение рудных элементов (W, Sn, Ni, Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах // Петрология. 1997. Т. 5. № 1. С. 23–32.
- Сук Н.И.* Жидкостная несмесьимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент) // Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.
- Сук Н.И.* Жидкостная несмесьимость в щелочных магматических системах. М.: КДУ, «Университетская книга», 2017. 238 с.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П.* Растворимость колумбита (Mn,Fe)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850°C и 30–400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.
- Angel R.J.* Feldspars at high pressure // Ed. I. Parsons. Feldspars and their reactions. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1994. P. 271–312.
- Dingwell D.B., Harris D.M., Scarfe C.M.* The solubility of H<sub>2</sub>O in melts in system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O at 1 to 2 kbars // J. Geol. 1984. V. 92. P. 387–395.
- Dingwell D.B., Holtz F., Behrens H.* The solubility of H<sub>2</sub>O in peralkaline and peraluminous granitic melts // Amer. Mineral. 1997. V. 82 P. 434–437.
- Encheva S., Yanev Y.* Zeolitized inclusions in trachyrhyolitic spheruloids of the perlite deposit Golobradovo (Studen Kladenets Oligocene volcano, Eastern Rhodopes) // VII International Symposium “Mineral diversity: research and preservation”. 11–14 October 2013. Earth and Man National Museum, Sofia. 2015. P. 177–184.
- Ewart A.* Chemical changes accompanying spherulitic crystallization in rhyolitic lavas, Central Volcanic Region, New Zealand // Mineral. Mag. 1971. V. 38. P. 424–434.
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B., Taylor R.P.* Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbar // Chemical Geology. 1992. V. 96. P. 289–302.
- Hunt J. D., Manning C. E.* A thermodynamic model for the system SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O near the upper critical end point based on quartz solubility experiments at 500–1100°C and 5–20 kbar // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 86 P. 196–213.
- Johannes W., Holtz F.* Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 45.

- Kennedy G. C.* A portion of the system silica–water // *Econom. Geol.* 1950. V. 45. P. 629–653.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.S.* The upper three – phase region in the system  $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  // *J. Amer. Sci.* 1962. V. 260. № 7. P. 501–521.
- Koster van Groos A.F., Wyllie P.J.* Melting relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl--H}_2\text{O}$  at 1 kilobar pressure with petrological applications // *J. Geol.* 1969. V. 77. № 5. P. 581–605.
- Kotelnikov A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., et al.* Investigation of liquid immiscibility in fluid-magmatic systems // *Experiment in Geosciences*. 2017. V 23. № 1. P. 117–120.
- Morey G.W., Chen W.T.* Pressure-temperature curves in some systems containing water and salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 16. P. 4249–4252.
- Roedder E.* Silicate liquid immiscibility in magmas // Ed. H.S. Yoder. *The Evolution of the Igneous Rocks. 50th Anniversary Perspectives*. Princeton: Princeton University Press, 1979. P. 15–57.
- Sowerby J. R., Keppler H.* The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite– $\text{H}_2\text{O}$  system // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 32–37.
- Tanton T.L.* Evidence of liquid immiscibility in a silicate magma Agata Point, Ontario // *J. Geol.* 1925. V. 33. P. 629–641.
- Yanev Y.* Characterization of volcanic glasses from the Eastern Rhodopes, Bulgaria // 2nd International Conference on Natural Glasses. Prague, 1987. P. 129–138.
- Yanev Y.* Petrology of Golobradovo perlitic deposit, Eastern Rhodopes // *Geochem. Mineral. Petrol.* Sofia. 2003. V. 40. P. 1–20.

## LIQUID IMMISCIBILITY IN FLUID–MAGMATIC SYSTEMS: AN EXPERIMENTAL STUDY

**A. R. Kotelnikov<sup>1,\*</sup>, N. I. Suk<sup>1,\*\*</sup>, Z. A. Kotelnikova<sup>2,\*\*\*</sup>,  
Y. Yanev<sup>3</sup>, S. Encheva<sup>4</sup>, V. V. Ananiev<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> *Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences  
Moscow, 109017, Russia*

<sup>3</sup> *Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria*

<sup>4</sup> *Earth and Man National Museum, Sofia, Bulgaria*

<sup>5</sup> *Institute of Volcanology and Seismology, Far East Division, Russian Academy of Sciences  
Petropavlosk-Kamchatskii, 683006, Russia*

\*e-mail: kotelnik@iem.ac.ru

\*\*e-mail: sukni@iem.ac.ru

\*\*\*e-mail: kotelnik@igem.ac.ru

Liquid immiscibility was studied in melting experiments in the system trachyrhyolite–water + salt ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) conducted at parameters imitating those of the volcanic process. The indicator components were La, Nb, Sr, W, Mo, Cr, Fe, Rb, and Cs. The experimental runs were carried out in a high gas pressure apparatus. At 1200°C and 5 kbar, melting, homogenization, and melt saturation with fluid components occurred. A decrease in the  $P$ - $T$  parameters to 1000°C and 1 kbar led to the onset of liquid immiscibility in the form of droplets in the melt matrix. The composition of the droplets is similar to that of the melt matrix and differs from the latter only in concentrations of water, indicator components, and proportions of alkaline and alkali-earth elements. In the presence of salt ( $\text{NaF}$ ), the melt exsolved into immiscible silicate and salt melts. No liquid immiscibility was detected when Na carbonate was added to the melt, but its aq-paitic coefficient increased.

**Keywords:** liquid immiscibility, melt, element distribution, experiment

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-59032206-224>