

УДК 552.322:550.4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (Cl, F, CO₂) В ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В.Ю. Чевычелов

*Институт экспериментальной минералогии РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
E-mail: chev@iem.ac.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.
Получена после доработки 10.04.2019 г.
Принята к печати 19.04.2019 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований поведения летучих компонентов (Cl, F, CO₂ и H₂O) во флюидно-магматических системах. Максимальное содержание хлора в магматических расплавах в большой степени зависит от состава расплава и в меньшей степени от давления (10–300 МПа) и температуры (800–1000°C). Концентрация Cl в расплаве возрастает от 0.2–0.3 до 3–5 мас.% с увеличением содержания Ca при переходе от полимеризованных гранитоидных к деполимеризованным базальтовым расплавам. Барическая зависимость растворимости имеет максимум при 100–200 МПа. Установлена тенденция к увеличению концентрации Cl и уменьшению содержания F в расплаве при переходе от кислых и щелочных к основным расплавам. Максимальное содержание Cl существенно возрастает в расплаве от риолитового (до 0.25 мас.%) к фанолитовому (до 0.85 мас.%) и дацитовому (до 1.2 мас.%) при температурах 1000–1200°C и давлении 200 МПа. Добавление в систему CO₂ вызывает рост содержания Cl в расплаве на 20–25 отн.%, что, по-видимому, связано с увеличением активности Cl во флюиде. При этом содержание H₂O в расплаве понижается на ~0.5–1.0 мас.%. Показан сильный эффект гидролиза при взаимодействии глиноземистого гранитного расплава с ~0.5–1н хлоридным флюидом. Этот эффект показывает, что в гипабиссальных магматических условиях ($P = 100$ МПа, $T = 750^\circ\text{C}$) флюид является кислым (рН после опыта ~1–1.5) и характеризуется высокой растворяющей способностью. Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия водного Na-K-Ca-хлоридного флюида переменного состава с гранодиоритовым и гранитным расплавами в диапазоне давлений ~100–200 МПа и температур 820–1000°C и при увеличении валовой солёности флюида Na и K замещают Ca в силикатном расплаве, вытесняя последний во флюид, который обогащается CaCl₂ и обедняется NaCl. Экспериментальные результаты по совместному распределению Cl и F дают количественную основу для понимания процессов дегазации в ходе эволюции щелочных и базальтовых магм. Они важны для оценки масштабов выноса Cl и F в земную атмосферу в процессе вулканической деятельности и влияния этого выноса на изменение климата.

Ключевые слова: распределение, хлор, фтор, углекислый газ, вода, флюиды, магматические расплавы, эксперимент

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276638-657>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из обязательных условий образования месторождений, связанных с кислым и щелочным магматизмом, является обогащение магматических пород летучими компонентами, среди которых наиболее важными являются вода, хлор, углекислый газ и фтор (Рейф, 1990). Их отделение от магматического

расплава обычно связано со снижением давления и кристаллизацией расплава при подъеме магмы из глубин земной коры и магматических извержениях. Отделение летучих компонентов может являться движущей силой этих процессов. Роль флюидно-магматического взаимодействия чрезвычайно высока. Кристаллизация сухих алюмосиликатных рас-

плавов и расплавов, насыщенных флюидными компонентами, происходит в различных режимах. Присутствие летучих компонентов может не только сильно понижать вязкость расплава и температуру кристаллизации, но и принципиально влиять на фазовые соотношения в расплавных системах, существенно смещая положение котектик и эвтектик.

Хлор является одним из важнейших комплексообразующих агентов, способных активно экстрагировать из расплава во флюид и транспортировать в его составе большинство элементов, в том числе рудных (Маракушев и др., 1983; Candela, Piccoli, 1995 и др.). Исключение составляют Mo, Si, Al, хлориды которых подвержены сильному гидролизу. Поведение хлора во флюидно-магматических системах различного состава неоднократно изучалось экспериментально в диапазоне давлений 50–800 МПа и температур 700–1200°C (например, Holland, 1972; Kilinc, Burnham, 1972; Рябчиков, 1975; Дельбов и др., 1986; Webster, Holloway, 1988; Shinohara et al., 1989; Metrich, Rutherford, 1992; Webster, 1992a, 1992b, 1997b, 2004; Малинин, Кравчук, 1995; Кравчук и др., 1998; Webster et al., 1999; Signorelli, Carroll, 2000, 2002; Carroll, 2005; Shinohara, 2009; Aiuppa et al., 2009; Alletti et al., 2009; Рыженко, 2010; Луканин, 2015, 2016 и др.). Однако целый ряд вопросов, связанных с распределением Cl во флюидно-магматических системах, изучен недостаточно или фрагментарно. К ним относятся, например, поведение хлора в системах с плюмазитовыми (обогащенными Al_2O_3) и Ca-, Fe-содержащими расплавами, а также в системах при давлении < 150 МПа в присутствии двухфазного водно-хлоридного флюида и другие вопросы.

Экспериментальные данные по растворимости F- H_2O -содержащих флюидов в алюмосиликатных расплавах приводятся в ряде публикаций (например, Коваленко, 1979; Глюк и др., 1980; Manning, 1981; Webster, 1990; Webster, Holloway, 1990; Keppler, Wyllie, 1991; Holtz et al., 1993; Keppler, 1993; Carroll, Webster, 1994; Johannes, Holtz, 1996; Webster, 1997a; Webster, Rebbert, 1998; Price et al., 1999; Кравчук, Слуцкий, 2001; Scaillet, Macdonald, 2003, 2004; Mathez, Webster, 2005; Чевычелов и др., 2005; Gabitov et al., 2005; Граменицкий и др., 2005; Dolejs, Baker, 2006, 2007a, 2007b; Lukkari, Holtz, 2007). В большей части последних исследований показано, что концентрация F в расплавах может превышать 10 мас.%,

особенно в кислых расплавах. Во флюидонасыщенных магматических системах коэффициент распределения F между флюидом и расплавом ($^{fluid/melt}D_F$) варьирует от 0.2 до > 1. В системе флюид–топаз-риолитовый расплав $^{fluid/melt}D_F$ сильно увеличивается с температурой и содержанием фтора. Риолитовые кварц-нормативные расплавы растворяют меньше F по сравнению с нефелин-нормативными. Содержание F в расплавах обычно возрастает с увеличением содержания H_2O . В риолитовых расплавах концентрация Cl в расплаве увеличивается с ростом содержания F.

Углекислый газ и иные соединения углерода, как поднимающиеся с магмой из глубины, так и образующиеся при ассимиляции силикатным расплавом карбонатных пород, могут оказывать значительное воздействие на изменение общей растворимости в магме других летучих компонентов, например Cl (Dallai et al., 2011; Behrens et al., 2009). Однако эти взаимоотношения слабо изучены. Известны единичные исследования влияния отдельных летучих компонентов на растворимость H_2O -Cl-содержащего флюида в магматических расплавах. Так, например, при добавлении фтора увеличивается содержание Cl в фонолитовом расплаве от 0.5 до 0.7 мас.% при 850°C и 200 МПа (Chevychelov et al., 2008; Чевычелов, 2013). В то же время добавление S при тех же *P-T* условиях снижает содержание Cl в риодацитовом расплаве от ~0.8 до ~0.7 мас.% (Botcharnikov et al., 2004). Последний эффект объясняется уменьшением концентрации Fe в расплаве за счет его связывания с S.

В связи с проблемой источников рудного вещества внимание исследователей привлекает процесс формирования высокотемпературного магматогенного флюида и его дальнейшей эволюции. Такой флюид с понижением температуры и давления принимает активное участие в формировании различных типов рудных месторождений. Его образование – сложный процесс, включающий в себя на высокотемпературном этапе как взаимодействие магмы с потоком трансмагматических флюидов глубинного происхождения, так и взаимодействие магматического расплава с флюидами, образующимися при декомпрессии и кристаллизации.

Результаты экспериментальных исследований распределения основных породообразующих компонентов между флюидами и гранитоидными расплавами различного

состава при их взаимодействии рассматриваются в ряде публикаций (например, Holland, 1972; Рябчиков, 1975; Lagache, Carron, 1981; Малинин, Хитаров, 1984; Urabe, 1985; Кравчук и др., 1987, 1992; Малинин, Кравчук, 1991; Johannes, Holtz, 1996; Bai, Koster van Groos, 1999; Смирнов, 2015 и др.).

Настоящая статья посвящена общей проблеме поведения таких широко распространенных летучих компонентов, как Cl, F, CO₂ и H₂O в магматических системах различного, преимущественно гранитоидного, состава. Большая часть представленных экспериментальных количественных данных была получена в течение последних 25 лет в Лаборатории моделей рудных месторождений Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН. Статья является обобщающим обзором, в ней рассматриваются и обсуждаются только основные результаты. Методические и аналитические детали исследований описаны в соответствующих публикациях, на которые даны ссылки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава магматического расплава и давления на растворимость в расплаве хлоридов металлов

Задача экспериментального изучения растворимости хлоридов металлов в модельных

магматических расплавах в широком диапазоне составов (условно моделирующих дациты, сиениты, щелочные базальты и др.) при температуре 1250°C и давлениях 10, 30, 60, 100, 200 и 300 МПа заключалась в том, чтобы рассмотреть влияние каждого из таких распространенных породообразующих элементов, как Na, K, Ca, Mg, Sr и Ba на содержание Cl в магматическом расплаве (табл. 1). В экспериментах использовались четырехкомпонентные алюмосиликатные составы с приблизительно постоянными содержаниями SiO₂ и Al₂O₃ и переменными содержаниями двух других компонентов, например Na₂O и CaO, Na₂O и MgO, Na₂O и SrO, Na₂O и BaO. Кроме этого, изучались также расплавы с различным содержанием SiO₂, от ~49 до 68 мас.%, и трехкомпонентные составы, близкие к альбиту и ортоклазу. Показано, что содержание хлора в исследованных расплавах изменяется в диапазоне от 0.2 до 4.7 мас.% (Чевычелов, Сук, 2003).

Эксперименты продемонстрировали сильное влияние состава магматического расплава на максимальное содержание в нем хлора. Так, при одинаковых *P-T* условиях содержание Cl в расплаве модельного безжелезистого Ca-базальта (табл. 1) в 10–15 раз превышает его содержание в расплаве ортоклазового состава (рис. 1а). А в расплавах одного состава при изменении давления от 10 до 300 МПа

Таблица 1. Содержание хлора в модельных магматических расплавах различного состава при *P* = 100 МПа и *T* = 1250°C

Модельные магматические расплавы	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
Альбитит*	0.8	67.8/67.3	19.7	-	0.1	-	-	11.2/11.8	0.4
Na-базальт*	1.0/0.9	54.7/53.5	27.0/27.7	-	0.3	-	-	14.7/15.5	1.8/2.0
Na-дацит*	1.4/1.3	65.8/66.1	19.4/19.6	-	5.2/4.0	-	-	8.0/9.0	0.1
Ca-дацит*	2.3/2.4	60.8/62.2	20.2	-	12.0/11.8	-	-	4.5/3.5	0.1
Ca-базальт*	4.7/3.9	49.7/48.8	18.0/21.4	-	24.3/22.7	-	-	3.0/3.1	0.1
Ортоклазит**	0.3	67.4	17.1	-	-	-	-	1.4	13.8
Na-Ba-дацит	0.6	64.4	18.2	-	-	-	6.7	9.7	0.3
Na-Sr-дацит	0.8	67.1	18.9	-	-	2.8	-	10.3	-
Na-Ca-дацит	1.1	64.2	20.8	-	3.6	-	-	9.9	0.4
Mg-сиенит	1.3	66.2	14.1	6.2	0.2	-	-	11.7	0.2
Ca-сиенит	1.7	63.2	13.1	-	11.3	-	-	10.6	-

Примечание. Содержания всех компонентов даны в мас.%.
* Две серии опытов: в числителе – составы стекол из 1-ой серии, в знаменателе – из 2-ой; ** опыт проведен при давлении 60 МПа.

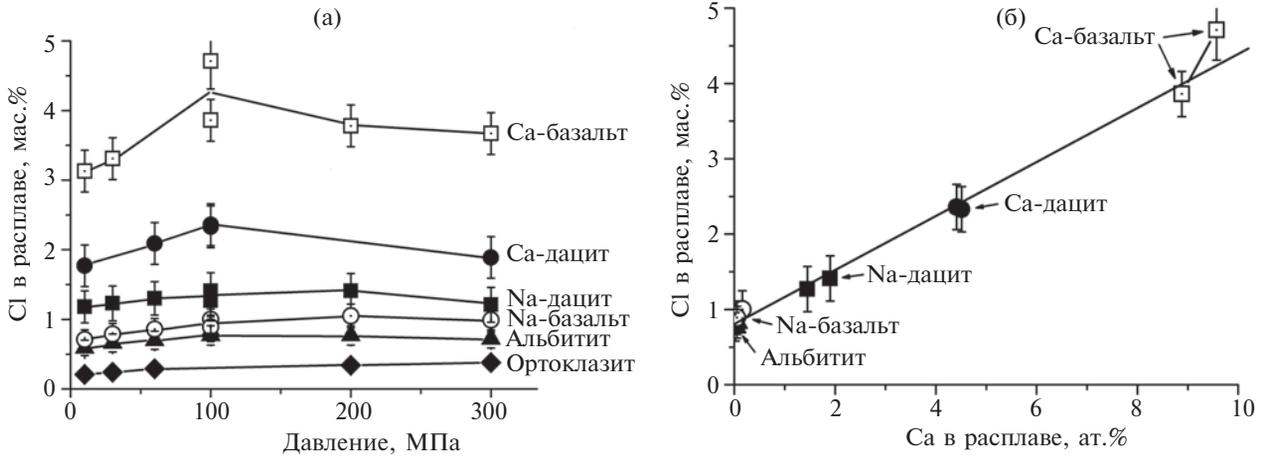


Рис. 1. (а) Зависимость максимального содержания хлора в расплаве от химического состава расплава и от величины давления в экспериментах. (б) Увеличение содержания хлора с ростом содержания Са в составе расплава при $P = 100$ МПа.

содержание Cl изменяется гораздо меньше, максимум в 1.5–2 раза. Относительно слабое влияние давления в этих опытах также связано с тем, что в алюмосиликатном расплаве растворяли маловодный расплав хлоридов, а, как показано ниже, при растворении водного хлоридного флюида влияние давления является более сильным. В исследованном интервале давления для обогащенных Са расплавов установлен максимум содержания хлора при давлении порядка 100 МПа, а для обогащенных натрием расплавов этот максимум сдвигается к ~ 200 МПа.

Показано, что увеличение содержания двухвалентных щелочноземельных элементов (особенно Са) повышает максимальное содержание Cl в расплаве по сравнению с одновалентными щелочными элементами (рис. 1б, табл. 1). При обогащении расплава каждым последующим щелочноземельным элементом в рядах Ва–Sr–Са и Mg–Са содержание Cl в расплаве возрастает. В алюмосиликатном расплаве, обогащенном Na, содержание хлора выше, чем в калиевом расплаве.

Влияние P-T-X параметров на распределение хлора во флюидно-магматических (гранитоидных) системах

В равновесии с 1н NaCl + 0.1н HCl хлоридным подкисленным флюидом при $T = 800–1000^\circ\text{C}$ и давлении 100 и 500 МПа экспериментально определено максимальное содержание Cl (в мас.%) в модельных расплавах гранодиоритового (68 SiO₂, 17–19 Al₂O₃, 4.0–5.2 CaO, 5.4–6.6 Na₂O, 1.7–3.3 K₂O), гранитного (73 SiO₂, 15–17 Al₂O₃, 1.4–2.4 CaO,

5.1–6.7 Na₂O, 2.2–3.2 K₂O) и лейкогранитного (76–76.5 SiO₂, 13.5–14.5 Al₂O₃, 1.1–1.7 CaO, 4.8–6.3 Na₂O, 1.9–2.7 K₂O) состава (Chevychev, Chevychelova, 1997; Чевычелов, 1999). Содержание Cl в расплаве значительно возрастает с увеличением температуры, уменьшением давления и понижением содержания SiO₂ (рис. 2). Одной из причин сильной отрицательной барической зависимости, по-видимому, является двухфазное состояние водно-хлоридного флюида при 100 МПа, тогда как при 500 МПа флюид был гомогенным (Kilinc, Burnham, 1972; Shinohara et al., 1989; Signorelli, Carroll, 2000). В случае двухфазного флюида, из-за обогащения хлором водно-солевой фазы, содержание Cl

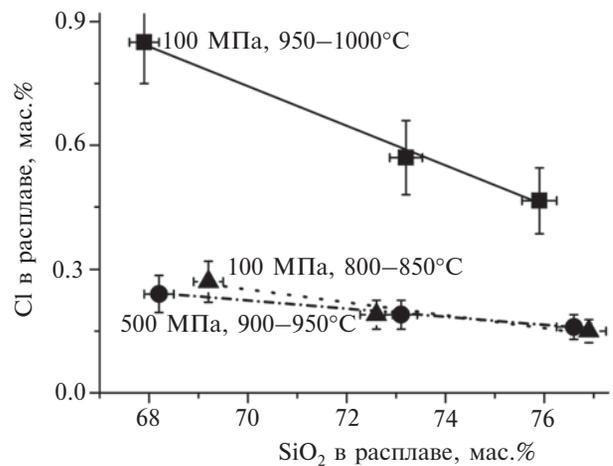


Рис. 2. Рост максимального содержания хлора в расплаве при увеличении температуры (от 800–850 до 950–1000°C при $P = 100$ МПа), понижении давления (от 500 до 100 МПа при $T = 900–950–1000^\circ\text{C}$) и уменьшении кремнекислотности расплава.

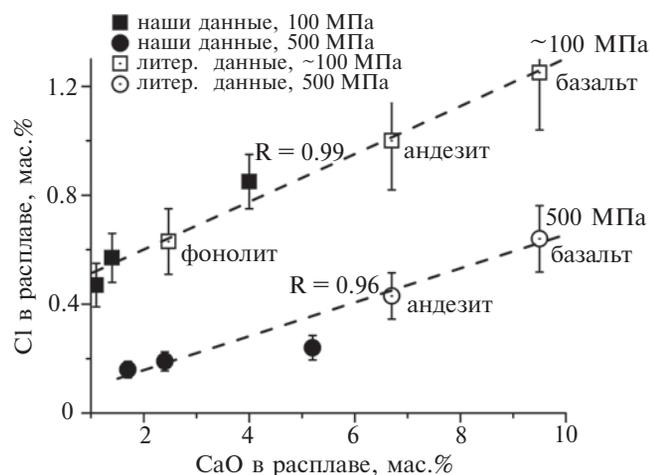


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации Cl от содержания CaO в расплавах кислого, основного и щелочного состава. Кислые расплавы при $T=900\text{--}1000^\circ\text{C}$ и $P=100$ и 500 МПа (наши данные), андезитовые и базальтовые расплавы при $T=1100^\circ\text{C}$ и $P\sim 100\text{--}200$ и 500 МПа (Горбачев, Ходоревская, 1995; Ходоревская, Горбачев, 1993) и фонолитовый расплав при $T=850^\circ\text{C}$ и $P=100$ МПа (Metrich, Rutherford, 1992). R – коэффициент корреляции. Пунктирные линии соответствуют уравнениям линейной регрессии.

в магматическом расплаве будет существенно выше, чем в равновесии с гомогенным водно-хлоридным флюидом при одинаковой валовой концентрации.

Гранодиоритовый расплав при 100 МПа и 1000°C способен содержать необычно много хлора, $\sim 0.8\text{--}0.9$ мас.%, это в $2\text{--}3$ раза выше содержаний, характерных для кислых расплавов.

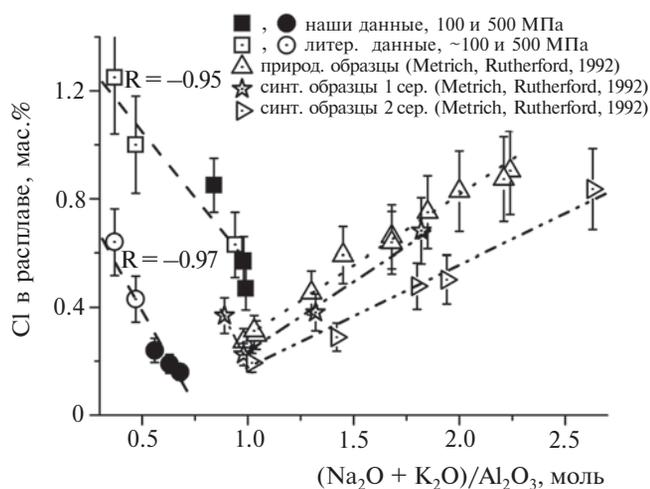


Рис. 4. Зависимость максимального содержания хлора от величины коэффициента албитности K_α в расплавах кислого, основного и щелочного состава. Данные экспериментов (Metrich, Rutherford, 1992) при $P=100$ МПа и $T=830\text{--}850^\circ\text{C}$. Остальные данные и обозначения соответствуют таковым на рис. 3.

Такая повышенная концентрация Cl связана, главным образом, с высокой температурой эксперимента, а также с обогащением Ca и обеднением Si гранодиоритового расплава по сравнению с гранитным и лейкогранитным.

Используя полученные данные по содержанию Cl в гранитоидных расплавах, а также литературные данные для базальтового, андезитового и фонолитового расплавов, оценена значимость корреляционных связей между содержанием Cl и концентрациями, а также мольными отношениями породообразующих компонентов в расплавах. Показано, что между содержаниями Cl и CaO (рис. 3), а также Cl и SiO_2 существуют значимые корреляционные зависимости ($R=0.99\text{--}0.96$, $n=6(5)$), в первом случае – положительная, во втором – отрицательная. Отрицательные корреляционные связи характерны для Cl и Na_2O , а между Cl и K_2O , а также Cl и Al_2O_3 связи не обнаружены. Установлены значимые положительные корреляции между содержанием Cl и мольными отношениями CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторыми другими. Коэффициент албитности $K_\alpha = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, мол., (NK/A) является универсальным параметром, контролирующим максимальную концентрацию Cl как в безкальциевых, так и в Ca-содержащих расплавах (рис. 4). Концентрация Cl возрастает для щелочных составов (при $K_\alpha > 1$) с увеличением коэффициента албитности, а для составов субщелочного и нормального ряда (при $K_\alpha < 1$) с уменьшением этого коэффициента. Установлено увеличение концентрации Cl при уменьшении содержания SiO_2 в составе расплава в диапазоне от лейкогранитного до, по крайней мере, толеитового составов.

В.Н. Анфилов с соавторами (1990) показали, что для силикатного и галогенидного компонентов взаимная растворимость уменьшается с увеличением содержания SiO_2 . Несмесимость в подобных расплавах объясняется, прежде всего, несовместимостью ионной структуры солей с ионно-ковалентной структурой SiO_2 . В работах В.Н. Анфилова и др. (1984, 1990) установлено, что растворимость CaCl_2 в силикатном расплаве значительно выше, чем NaCl . Авторы предполагают, что более высокая растворимость CaCl_2 связана с образованием в силикатно-солевом расплаве смешанных кислородно-галогенидных анионных группировок вокруг катионов Ca^{2+} .

Содержания хлора и воды в гранодиоритовом расплаве в равновесии с двухфазным флюидом $H_2O-NaCl$

При 100 МПа и 1000°C экспериментально изучены совместные содержания Cl и H_2O в модельном гранодиоритовом расплаве (состав см. выше) при взаимодействии расплава с водно-солевым флюидом, в широком диапазоне валовой концентрации хлоридов от 0 до ~98 мас.% (Чевычелов и др., 2003). При данных $P-T$ параметрах флюид в диапазоне составов от 1–4 до 80–95 мас.% MeCl (Bodnar et al., 1985; Chou, 1987; Shmulovich et al., 1995), по-видимому, распался на две фазы: малоплотную существенно водную (f_1) и водно-солевую (водный раствор с высокой концентрацией солей) (f_2). В стеклах после опыта методами FTIR-спектроскопии в ближней области определены общее содержание и содержания отдельных форм воды ($H_2O_{\text{мол.}}$, OH^-). При валовой солевой нагрузке флюида более ~15 мас.% хлоридов максимальное содержание Cl в гранодиоритовом расплаве составляет 0.5–0.65 мас.%. Общее содержание воды в гранодиоритовом расплаве равно 4.2–4.6 мас.%. По данным изучения ИК-спектров закаленных стекол охарактеризована структура гранодиоритового расплава.

При валовой солевой нагрузке двухфазного флюида 7–11 мас.% MeCl установлена область «аномально» повышенного максимального содержания хлора (до 0.9–1 мас.%) (рис. 5). Можно предположить, что она связана с различиями в составе расплава (обогащением $\Sigma(CaO + Na_2O + K_2O)$), при этом коэффициент глиноземистости $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$, мол., (A/CNK) уменьшается от 0.90–1.09 до 0.76–0.80, а коэффициент $(Al + Na + Ca)/Si$, ат., (ANC/S) увеличивается от 0.41–0.48 до 0.47–0.54, соответственно. Эти различия в составе расплава оказывают более заметное влияние на растворимость хлора, чем на растворимость воды. Содержания Cl и H_2O в расплаве при содержании хлора менее ~0.7 мас.% практически не зависят друг от друга. А при «аномально» повышенном содержании хлора, концентрации Cl и H_2O становятся обратно пропорциональными друг другу. По-видимому, при этом хлор начинает конкурировать с водой за одинаковые структурные позиции в расплаве. ТЕМ-микроскопия показала отсутствие солевых фаз в изученных стеклах при увеличении до $\times 100000$.

Возможны два механизма растворения Cl в гранодиоритовом расплаве. (1) Хлор (при

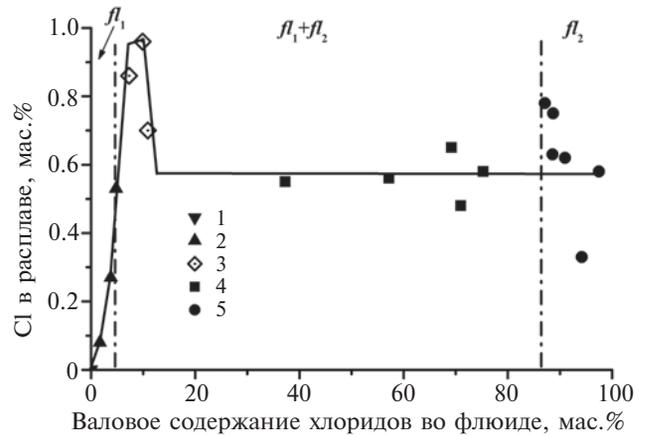


Рис. 5. Зависимость максимальной концентрации Cl в гранодиоритовом расплаве от валового содержания хлоридов во флюиде.

f_1 и f_2 — соответственно области малоплотного существенно водного и водно-солевого флюидов, $f_1 + f_2$ — область сосуществования этих двух флюидов.

1 — опыты без хлора, 2 — f_1 флюид, 3 и 4 — ($f_1 + f_2$) флюид, где 3 — опыты с повышенным содержанием Cl в расплаве, 5 — f_2 флюид.

содержанию 0.5–0.65 мас.%), вероятно, входит в структуру полимеризованного расплава посредством разложения полевошпатовых и образования содалитовых структурных элементов (Simakin, Rincon, 2002). (2) Для Ca имеется возможность образования комплексов типа оксихлоридов ($CaClO^-$), где кислород связан с полевошпатовыми структурными элементами. Можно предположить, что при «аномально» повышенной растворимости хлора (0.7–0.96 мас.%) второй механизм начинает действовать в исследованной системе вместе с первым. В работе В.Ю. Чевычелова и др. (2003) этот вопрос рассмотрен более подробно.

Распределение Cl и F между водонасыщенным фонолитовым расплавом и флюидом

Растворимость Cl-F-содержащих флюидов различной концентрации в синтетическом K-фонолитовом расплаве вулкана Везувий была экспериментально исследована при $T = 845–865$ и $1000^\circ C$ и $P = 200$ МПа (Chevychelov et al., 2008). При $1000^\circ C$ продукты опытов состояли только из алюмосиликатного стекла, а после опытов при $\sim 850^\circ C$ стекло содержало от 0 до ~5–10 об.% минеральных фаз (в основном биотит и в подчиненном количестве плагиоклаз и клинопироксен). При $\sim 850^\circ C$ максимальное содержание Cl в расплаве (${}^m C_{Cl}$), сосуществующем с богатым хлором (${}^f C_{Cl} \sim 35.5$ мас.%) и бедным фтором флюидом, составляет 0.5 мас.%. Добавление

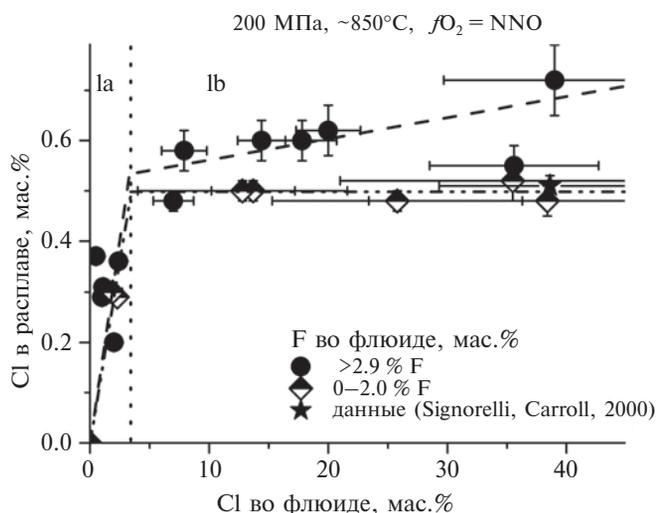


Рис. 6. Зависимость максимального содержания Cl в феолитовом расплаве от концентраций Cl и F в H₂O-Cl-F-содержащем флюиде.

Данные (Signorelli, Carroll, 2000) получены при несколько отличающихся условиях: 870°C, 200 МПа, $fO_2 \sim NNO + 1$, в не содержащей F системе. Вертикальная пунктирная линия разделяет поле Ia с обедненным Cl флюидом и поле Ib с обогащенным Cl флюидом.

F в систему увеличивает эффективную растворимость Cl в расплаве до 0.7 мас.% при 39 мас.% Cl и 13 мас.% F во флюиде (рис. 6). Отсутствие положительной зависимости для бедных фтором флюидов на графике (постоянство величины ${}^mC_{Cl} \sim 0.5$ мас.% при ${}^lC_{Cl} > 5$ мас.% — нижняя линия) указывает на сильную неидеальность системы и возможную

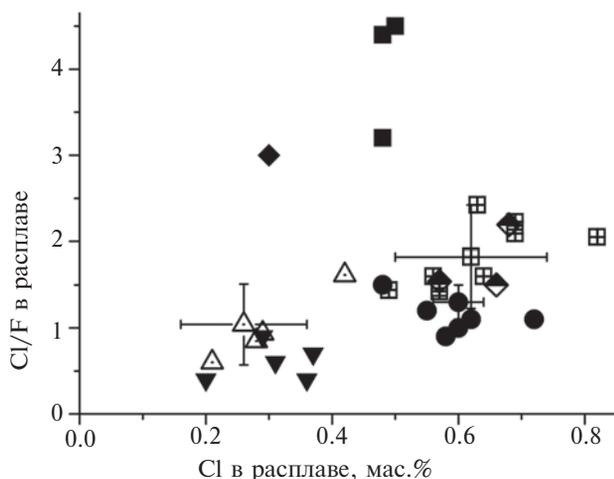


Рис. 8. Cl/F отношение (весовое) в расплавных включениях из фенокристов клинопироксена в образцах влк. Везувий, а также в наших экспериментах. Незалитые треугольники — образцы из извержений древнее 3.55 тыс. лет (Webster et al., 2001). Незалитые квадраты с крестами — извержения от 79 до 1944 г. н.э. (Webster et al., 2001). Наполовину залитые ромбы — извержения от 512 до 1944 г. н.э. (Raia et al., 2000). Залитые значки — наши эксперименты при ~850°C, условные обозначения см. на рис. 7, погрешности — 1 σ.

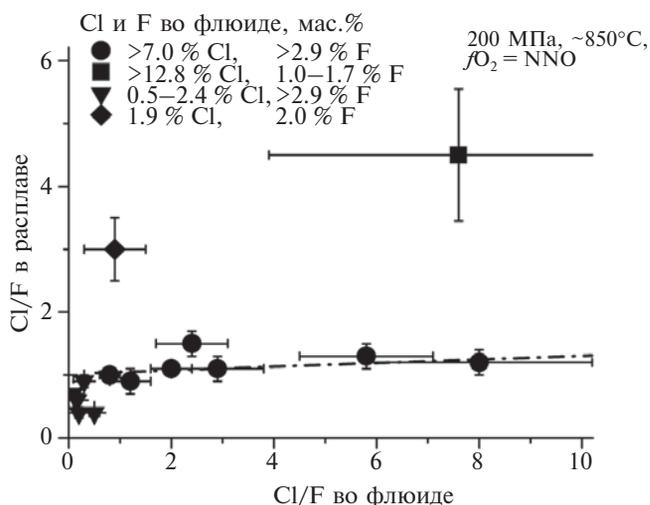


Рис. 7. Cl/F отношение в феолитовом расплаве в зависимости от Cl/F отношения в сосуществующем флюиде (в мас.%).

Штрих-пунктирная линия демонстрирует тенденцию относительного постоянства Cl/F отношения в расплаве в обогащенных хлором и фтором системах.

двухфазность флюида с образованием в условиях эксперимента малоплотной существенно водной и водно-солевой флюидных фаз (Shinohara et al., 1989). Степень неидеальности флюида уменьшается при добавлении F (положение верхней линии на рис. 6). Увеличение температуры от 850 до 1000°C не оказывает заметного влияния на содержание Cl в расплаве.

Максимальное содержание F в феолитовом расплаве, сосуществующем с богатым фтором флюидом, достигает 0.9 мас.% при 850°C и 1.3 мас.% при 1000°C. Коэффициенты распределения F между флюидом и расплавом во всех экспериментах выше 1. Это показывает, что F в феолитовых системах преимущественно распределяется во флюид, в отличие от более кислых гранитных и риолитовых систем. Со снижением давления от 400 до 50 МПа содержания Cl и F в феолитовом расплаве увеличиваются, но для фтора заметно слабее.

Установлено относительное постоянство (в диапазоне 0.9–1.5) весового Cl/F отношения в феолитовом расплаве, сосуществующем с обогащенным Cl и F флюидом, несмотря на то что весовое отношение Cl/F во флюиде изменяется от 0.8 до 8.0 (рис. 7). Экспериментальные данные позволяют предположить, что обогащенные Cl, F, P₂O₅, S и др. феолитовые магмы вулкана Везувий во время поздних извержений между 79 и 1944 г. н.э. в близповерхностных магматических ре-

зернуарах (при 100–200 МПа) могли сосуществовать с обогащенными Cl и F флюидными фазами (рис. 8). Эти флюиды могли выделяться из расплава при кристаллизации (Cioni, 2000; Raia et al., 2000; Webster, De Vivo, 2002; De Natale et al., 2006; Lima et al., 2007; Webster, Mandeville, 2007). Вулканические продукты старше 3.55 тыс. лет характеризуются пониженным содержанием Cl и пониженными Cl/F отношениями, подобно полученным в эксперименте для обедненных Cl и обогащенных F систем. Продукты извержений между 79 и 1944 гг. н.э. на рис. 8 попали в поле расплавов, сосуществующих с обогащенными Cl (> 7 мас.%) и F (> 2.9 мас.%) флюидами.

Распределение хлора и фтора между биотитом, фонолитовым расплавом и флюидом

Составы слюд весьма чувствительны к изменениям физико-химических условий минералообразования (кислотность-щелочность, флюидонасыщенность, температура, летучесть кислорода и др.), поэтому экспериментальные данные по распределению компонентов в силикатных системах с участием слюд и летучих компонентов представляют особый интерес для понимания условий образования магматических горных пород и связанных с ними руд.

Был определен состав биотита (*Bt*), кристаллизующегося в фонолитовом расплаве при $T \sim 850^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа, $f\text{O}_2 = \text{NNO}$, и исследовано распределение F и Cl между сосуществующими фазами (Чевычелов и др., 2008б). Содержание биотита в стекле составляло 0–8 об.%. Он представлен относительно

крупными пластинчатыми кристаллами размером до 0.5–0.8 мм в поперечнике, скопившимися вблизи поверхности образца стекла. Биотит образовывался только в тех опытах, в которых исходный фонолитовый расплав содержал добавки ~ 0.2 мас.% TiO_2 и ~ 0.1 мас.% MnO и был представлен твердым раствором аннит-флогопит. Магнезиальность биотита ($\text{Mg}\# = 100 \times C_{\text{Mg}} / (C_{\text{Mg}} + C_{\text{Mn}} + C_{\text{Fe}}$, мол.) составила 41–57.

Содержание Cl в слюде оказалось заметно меньше, чем в фонолитовом расплаве (рис. 9а) и тем более во флюиде. При этом содержание F в слюде всегда выше, чем в фонолитовом расплаве (рис. 9б), но ниже, чем во флюиде. Также различаются и коэффициенты распределения Cl и F между слюдой и расплавом ($^{mica/melt}D_{\text{Cl(F)}}$). Коэффициенты распределения Cl плавно возрастают от 0.17 до 0.33 с увеличением содержания Cl в системе (рис. 9а), а коэффициенты распределения F довольно резко уменьшаются от 3.0 до 1.0 с увеличением общего содержания F (рис. 9б). При возрастании магнезиальности слюды наблюдается уменьшение коэффициентов $^{mica/melt}D_{\text{Cl}}$ и увеличение коэффициентов $^{mica/melt}D_{\text{F}}$, что связано с химическим сродством Mg-F, а также со структурной несовместимостью Fe-F и Mg-Cl в октаэдрических слоях биотитового твердого раствора (Mason, 1992; Munoz, 1984). Распределение Cl и F между флюидом и слюдой резко смещено в пользу флюида.

Данные по распределению F между *Bt* и основной массой (расплавом) в различных магматических породах, как правило, показывают существенно более высокие коэффициенты распределения, по сравнению как с нашими,

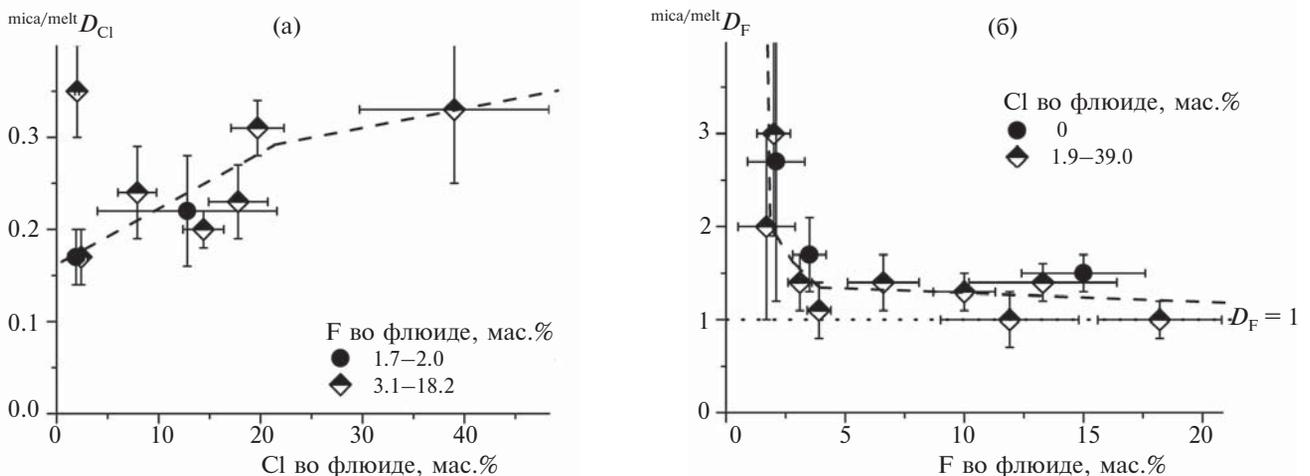


Рис. 9. Распределение Cl (а) и F (б) между слюдой и фонолитовым расплавом ($^{mica/melt}D_{\text{Cl(F)}}$) в зависимости от содержания Cl(F) в сосуществующем флюиде во время опытов при $T \sim 850^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа.

так и с литературными экспериментальными данными (Icenhower, London, 1997). Более высокие коэффициенты $D_{F}^{Bt/glass}$ в природных образцах, вероятно, могут быть связаны как с наложением поздних реакций окисления или переуравновешиванием биотита с прогрессирующим уменьшением отношения $fH_2O : fHF$, так и с возрастанием величины данных коэффициентов при уменьшении общего содержания фтора в системе.

Распределение хлора и фтора между субщелочным базальтовым расплавом–флюидом и риодацитовым расплавом–флюидом. Сравнение полученных результатов

Экспериментально исследована растворимость Cl-F-содержащих флюидов в расплаве субщелочного базальта из вулкана Этна при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа и $fO_2 = NNO$ (Чевычелов и др., 2008а). Продукты опытов состояли из базальтового стекла без видимых кристаллов. Максимальное содержание Cl в базальтовом расплаве составляло ~ 2.7 мас.%, а содержание F – ~ 0.8 мас.%. Содержание Cl в расплаве несколько выше, чем во флюиде, а содержание F значительно ниже по сравнению с флюидом. Установлен «аномальный» характер поведения Cl и F, в результате которого Cl/F отношения в субщелочном базальтовом расплаве приблизительно на целый порядок величины выше, чем во флюиде.

Сравнение данных по Cl/F отношениям в газовых пробах из fumarol вулкана Этна (устойчивое Cl/F отношение 5–14 в 1992–1995 гг.; Pennisi, Le Cloares, 1998) с нашими экспериментальными результатами позволяет предположить, что в магматических резервуарах под вулканом Этна содержание Cl в магме должно

резко преобладать над F. Действительно, изучение содержаний Cl и F в базальтовых лавах вулкана Этна показывает исключительное обогащение этих пород хлором (Metrich, 1990), а по данным анализа расплавных включений в оливиновых фенокристах в расплавах Cl существенно преобладал над F (Cl/F отношение ~ 3.6 ; 0.17 мас.% Cl и 0.047 мас.% F; Metrich et al., 1993).

Экспериментально исследована растворимость Cl-F-содержащих флюидов в синтетическом риодацитовом расплаве вулкана Унзен при 1000°C , 200 МПа и $\log fO_2 \sim NNO + 3.5$. Продукты опытов состояли из алюмосиликатного стекла без видимых кристаллов. Максимальное содержание Cl в риодацитовом расплаве составило ~ 0.7 – 0.8 мас.%, а содержание F ~ 1.7 мас.%. Сравнение данных по максимальным содержаниям Cl и F в трех различных по составу расплавах: риодацитовом, фонолитовом (1000°C) и базальтовом (1200°C) показывает, что наибольшее максимальное содержание Cl (до ~ 2.7 мас.%) получено в субщелочном базальтовом расплаве, а наибольшее содержание F (до ~ 1.7 мас.%) – в риодацитовом расплаве (рис. 10а, 10б) (Зарайский и др., 2008; Чевычелов, 2013). В базальтовом расплаве содержание Cl примерно в 3.5 раза выше содержания F, а в расплавах фонолитового и риодацитового составов, напротив, содержание F существенно (в 2.5 раза) выше, чем Cl.

Влияние CO_2 на растворение водно-хлоридного флюида в риодитовых, дацитовых и фонолитовых расплавах

Чевычелов и др. (2017) экспериментально исследовали растворимость H_2O - CO_2 -Cl-содержащих флюидов различной кон-

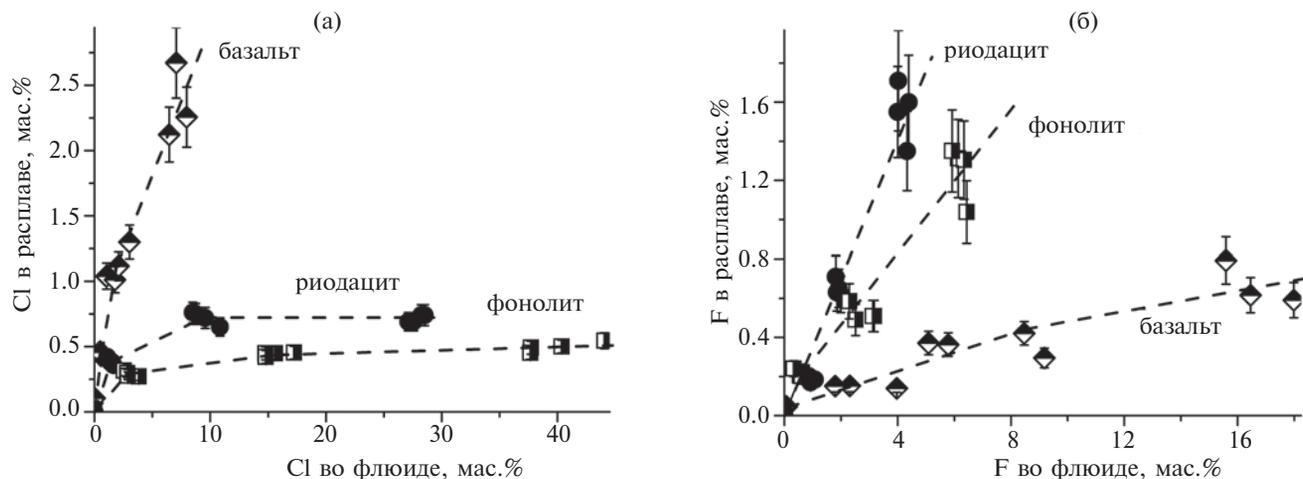


Рис. 10. Зависимости максимальных содержаний Cl (а) и F (б) в риодацитовом, базальтовом и фонолитовом расплавах от концентрации H_2O -Cl-F-содержащего флюида, растворяемого в расплаве при $T = 1000$ (1200) $^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа.

центрации (0–3–10–23 мас.% HCl и от 0 до ~ 8–15 мас.% CO₂) в синтетических дацитовом, фонолитовом и риолитовом расплавах (табл. 2) при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 200 \text{ МПа}$, $\log f_{\text{O}_2} \sim (\text{Ni-NiO}) + 3.5$ (Berndt et al., 2005). Хлор вводили в систему в виде водных растворов HCl, а CO₂ – в виде щавелевой кислоты. После экспериментов видимой раскristализации алюмосиликатного стекла не обнаружено. Содержание H₂O в стекле определялось титрованием по методу Карла Фишера.

Согласно литературным данным, дацитовые расплавы отличаются более высокой растворимостью CO₂ за счет содержания как молекулярного CO₂, так и карбонатных комплексов, по сравнению с риолитовыми, в которых преобладает молекулярный CO₂, или с базальтовыми расплавами, в которых доминирует карбонатная форма (Behrens et al., 2004a, 2004b; Botcharnikov et al., 2007). При увеличении содержания воды в составе расплава отношение CO₂/карбонат-ион, мол., в закалочном стекле существенно уменьшается (Botcharnikov et al., 2005; Holloway, Blank, 1994; Tamic et al., 2001). В наших экспериментах содержание CO₂ в стеклах было оценено по данным из работы (Behrens et al., 2009). Мы полагаем, что суммарное содержание CO₂ в них было низким, менее 0.1 мас.%, так как наши эксперименты были проведены в водонасыщенных условиях и, как показано ниже, содержание H₂O в расплавах составляло 4.5–6 мас.%. Более подробно методика проведения подобных экспериментов и условия анализа полученных закалочных фаз описаны в работе (Chevychelov et al., 2008).

Полученные в экспериментах с H₂O-CO₂-Cl флюидами результаты сопоставлены с нашими данными экспериментов с H₂O-Cl-содержащими флюидами и литературными данными по андезитовому расплаву (Botcharnikov et al., 2007; Botcharnikov et al., 2006) (табл. 2, рис. 11). Показано, что содер-

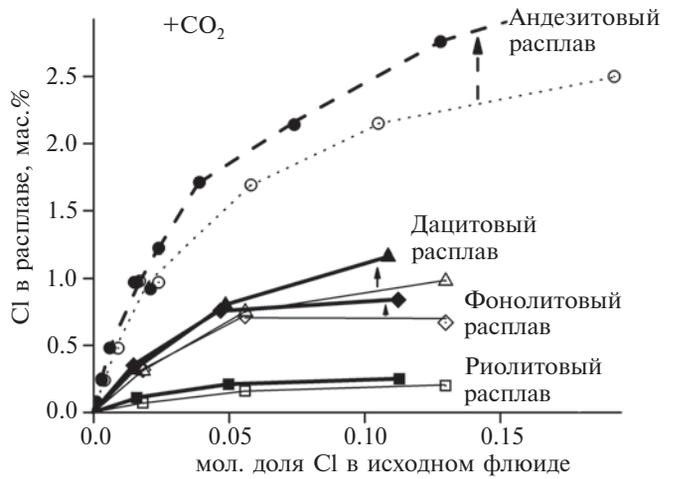


Рис. 11. Влияние CO₂ и состава расплава на содержание в нем Cl. Дацитовый, фонолитовый и риолитовый составы – наши данные; андезитовый расплав – по данным (Botcharnikov et al., 2007). Условные обозначения для разных расплавов и флюида см. на рис. 12. Толстые линии – эксперименты с CO₂-H₂O-Cl флюидами, тонкие линии – эксперименты с H₂O-Cl флюидами.

жание Cl в расплаве существенно возрастает от риолитового (до 0.25 мас.%) к фонолитовому (до 0.85 мас.%), дацитовому (до 1.2 мас.%) и андезитовому (до 2.8 мас.%) составам, что, в первую очередь, связано с увеличением содержания Ca и, возможно, Mg и Fe в составе расплава (Чевычелов, 2013; Чевычелов, Сук, 2003). При введении в систему CO₂ содержание Cl в расплаве возрастает во всех исследованных составах по сравнению с опытами без CO₂ (рис. 11). При малом количестве хлора в системе CO₂ увеличивает содержание этого компонента в расплаве на 5–10 отн.%. С увеличением общего содержания Cl во флюиде этот эффект усиливается. Так, при мольной доле Cl во флюиде более 0.1 содержание Cl в расплаве в системе с CO₂ возрастает уже на 20–25 отн.% по сравнению с данными из опытов без CO₂. Предположительно, в присутствии CO₂ увеличивается активность Cl во флюиде, что вызывает рост содержания Cl в расплаве.

Таблица 2. Составы исходных алюмосиликатных расплавов (нормированы на 100%)

Расплав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	A/CNK*
Дацитовый	66.7	0.8	16.7	4.1	1.4	3.6	4.0	2.7	1.05
Фонолитовый	57.5	-	21.8	2.2	0.2	3.0	5.7	9.6	0.87
Риолитовый	76.2	0.1	12.8	0.8	-	0.7	4.6	4.8	0.91
Андезитовый (Botcharnikov et al., 2007)	57.44	1.06	17.53	7.20	4.31	7.42	3.32	1.61	0.85

* A/CNK – мольное отношение Al₂O₃/(CaO + Na₂O + K₂O) в расплаве.

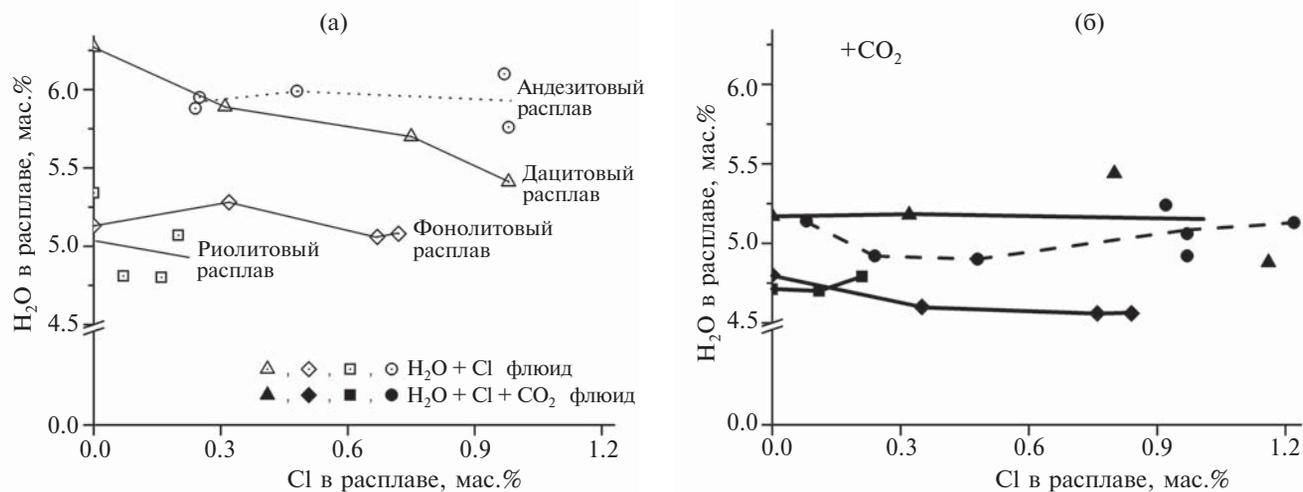


Рис. 12. Влияние CO₂ и состава алюмосиликатного расплава на содержание в нем H₂O. (а) – эксперименты с H₂O-Cl флюидами, (б) – эксперименты с CO₂-H₂O-Cl флюидами. Другие условные обозначения см. на рис. 11.

Введение CO₂ в систему оказывает заметное влияние также и на содержание H₂O в расплаве (рис. 12). Так, при добавлении CO₂ содержание H₂O в расплаве уменьшается на 0.5–1.0 мас.%. Снижение содержания H₂O в алюмосиликатном расплаве при добавлении CO₂, вероятно, объясняется разбавлением флюида углекислым газом, в результате чего фугитивность H₂O во флюиде уменьшается. Следует отметить, что при более низком содержании H₂O в системе и недосыщенных водным флюидом расплавах растворимость CO₂ в фазах системы и, вполне вероятно, влияние CO₂ на поведение других летучих компонентов могут существенно измениться, по-видимому, в сторону увеличения.

Распределение породообразующих компонентов в системе гранитный расплав–флюид

Нами получены экспериментальные данные по распределению породообразующих компонентов (Na₂O, K₂O, CaO, FeO, Al₂O₃, SiO₂) между флюидом и расплавом плюмазитового гранита из массива Акчатау, Центральный Казахстан, при 750°C, 100 МПа в присутствии водных флюидов (A/CNK ~ 1.05), содержащих NaCl, HCl, HF, NaOH, (HCl + NaCl), (NaOH + NaCl) различной концентрации (от 0.1н до 1–1.5н) (Чевычелов, 2013). Кислотность–щелочность растворов измерялась до и после опытов.

В процессе опытов происходило заметное подкисление 0.5–1н растворов NaCl от pH = 5 до pH = 1.5–2 и уменьшение кислотности 0.1–0.5н растворов HCl (табл. 3). Таким об-

разом, в результате взаимодействия с гранитным расплавом все хлоридные флюиды становятся близкими по кислотности (pH ~ 1–1.5) и имеют высокую растворяющую способность. В составе такого флюида приблизительно 5–15 мас.% хлора, по-видимому, присутствует в форме HCl. Эти оценки подтверждаются данными других исследователей (Рябчиков, 1975; Shinohara et al., 1984; Williams et al., 1997; Frank et al., 2003; Duc-Tin et al., 2007). При этом закономерно изменялся состав расплава: в опытах с растворами NaCl он обогащался Na₂O, а в опытах с HCl – Al₂O₃ и SiO₂. Отклонения от исходной агпаитности и глиноземистости расплава обычно возрастают с увеличением концентрации раствора. В последующих экспериментах использовался исходный 0.1н HCl + 1н NaCl раствор, который наиболее близко моделирует состав природного флюида. При его использовании, несмотря на небольшие изменения состава расплава, коэффициенты глиноземистости A/CNK и агпаитности NK/A близки к исходным, а также к значениям, полученным в опытах с чистой H₂O (табл. 3). Это объясняется разнонаправленным и компенсирующим друг друга влиянием растворов HCl и NaCl.

Изменение величины pH хлоридных флюидов при их взаимодействии с гранитоидным расплавом отвечает следующим модельным реакциям гидролиза:

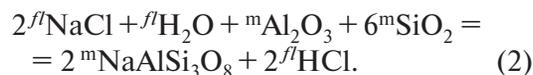


Таблица 3. Изменение кислотности-щелочности (pH) водных хлоридных растворов, а также изменение глиноземистости и агапайтности в краевой части гранитного расплава в экспериментах при $T = 750^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа; исходные $A/CNK^* = 1.05$ и $NK/A^* = 0.83$

Исходный раствор	0.1н HCl	0.5н HCl	0.5н NaCl	1н NaCl	0.1н HCl+1н NaCl	H ₂ O
pH до опыта	1	0.5	5	5	< 1	5
pH после опыта	1–1.5	< 1	1.5–2	1.5–2	~ 1	5
A/CNK*	1.37	1.27	0.98	0.92	1.08	1.06
NK/A*	0.59	0.67	0.96	1.05	0.84	0.81

* A/CNK – коэффициент глиноземистости, равный мольному $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$;
 * NK/A – коэффициент агапайтности (K_a), равный мольному $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$.

В экспериментах с растворами NaCl в соответствии с реакцией (2) Na из флюида взаимодействует с Al_2O_3 и SiO_2 в глиноземистом расплаве с образованием полевошпатового компонента и подкислением флюида, благодаря HCl. В результате в составе расплава уменьшается глиноземистость и возрастает агапайтность. В экспериментах с растворами HCl взаимодействие происходило по реакциям (1) или (2), но в обратную сторону.

Все полученные коэффициенты распределения породообразующих компонентов меньше единицы (рис. 13). Однако хлоридные растворы могут экстрагировать из гранитного расплава в заметных количествах Fe (в кислых растворах $^{fluid/melt}D$ до 0.6–0.7), а также Na, K и Ca (как в кислых, так и щелочных растворах $^{fluid/melt}D$ до 0.2–0.4). При этом Si и Al ($^{fluid/melt}D$ обычно не более ~ 0.01) будут накапливаться в расплаве за счет выноса других компонентов. Менее кислые фторидные растворы, а также слабощелочные растворы NaOH (менее 0.5н) и чистая H₂O способны к незначительному выносу породообразующих компонентов из расплава (в системах с этими растворами коэффициенты распределения уменьшаются на 1–2 порядка). Концентрированные водные щелочные растворы (0.5н и более NaOH) экстрагируют из гранитного расплава значительные количества Si и Al (Чевычелов, Эпельбаум, 1985; Томас и др., 2014; Смирнов и др., 2017). При взаимодействии гранитного расплава с флюидом его состав изменяется, оставаясь в пределах пород гранитного ряда. Коэффициент агапайтности расплава NK/A уменьшается при взаимодействии с флюидами, содержащими HCl и HF (за счет выноса щелочных элементов), а состав расплава смещается в сторону лейкогранита. При взаимодействии расплава с флюидами, содержащи-

ми NaCl и NaOH, коэффициент агапайтности увеличивается за счет привноса Na, а состав расплава смещается к субщелочному граниту и гранодиориту.

Влияние P-T условий на распределение породообразующих компонентов между гранитоидными расплавами и 0.1н HCl + 1н NaCl флюидом

При 100 МПа и 750–1000°C (гипабиссальные условия становления гранитного интрузива) и 500 МПа и 700–950°C (абиссальные условия формирования гранитной магмы) и ~ 1.1н хлоридном подкисленном составе флюида определены концентрации SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, K_2O и Na_2O как в расплаве, так и в сосуществующем флюиде, а также коэффициенты распределения этих компонентов в системах с расплавом природного акчатауского гранита и с модельными расплавами гранодиорита, гранита и лейкогранита (составы приведены выше) (Чевычелов, 2013).

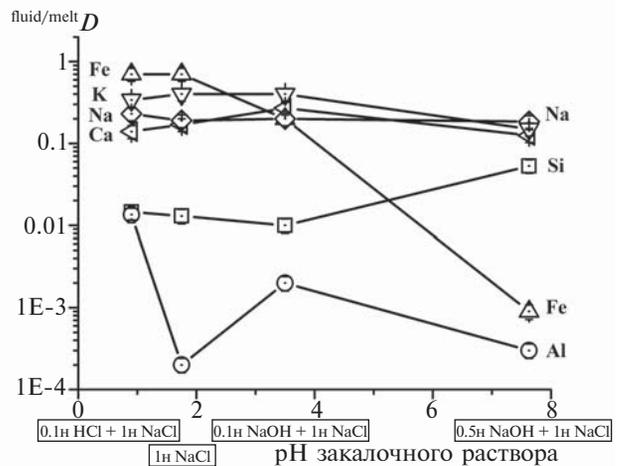


Рис. 13. Распределение породообразующих компонентов между флюидом и гранитным расплавом в зависимости от кислотности-щелочности флюида сложного состава 1н NaCl + HCl(NaOH) при $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа.

Повышение давления от 100 до 500 МПа оказывает заметное влияние на процесс растворения компонентов расплава в флюидном флюиде. При этом компоненты расплава ведут себя по-разному (рис. 14а, 14б). Содержания SiO_2 и Al_2O_3 во флюиде увеличиваются приблизительно на порядок. Содержания K_2O и, по-видимому, Na_2O увеличиваются примерно в 1.2–1.5 раза, а содержание CaO в противоположность этому уменьшается приблизительно в 2–3 раза. С повышением давления общая минерализация флюида может возрастать в несколько раз, главным образом, за счет SiO_2 , но при этом кислотность закалочного раствора уменьшается на 2–3 единицы pH.

Давление закономерно влияет на состав расплава. При 100 МПа происходит обогащение расплавов щелочными компонентами на ~1–1.5 мас.%, а при 500 МПа – примерно такое же обеднение этими компонентами. Коэффициенты агапитности NK/A гранодиоритового, гранитного и лейкогранитного расплавов при 100 МПа увеличиваются до 0.84, 0.95 и 0.97 соответственно, по сравнению с исходными (0.64, 0.69 и 0.74), но при 500 МПа они несколько уменьшаются до 0.53, 0.60 и 0.64 соответственно. При этом коэффициенты глиноземистости A/CNK изменяются противоположным образом: при 100 МПа они уменьшаются до 0.79, 0.89 и 0.89 по сравнению с исходными (0.86, 1.02 и 1.00), а при 500 МПа увеличиваются до 0.98, 1.18 и 1.19 соответственно. Такие изменения, главным образом, обусловлены различной растворимостью во флюиде компонентов расплава при указанных давлениях.

Давление оказывает весьма существенное влияние и на распределение основных по-

родообразующих компонентов между флюидом и гранитоидным расплавом. При росте давления от 100 до 500 МПа коэффициенты распределения Na и K (наиболее высокие по сравнению с коэффициентами для других компонентов) увеличиваются с 0.2–0.3 до 0.5–0.55, а коэффициент $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{CaO}}$, напротив, уменьшается от 0.1–0.34 до 0.04–0.09. Сильнее других возрастают коэффициенты $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{SiO}_2}$ от 0.02–0.03 до 0.16–0.21 и $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ от 0.01 до 0.06–0.08, но все же они остаются довольно низкими. В целом изменения коэффициентов распределения неплохо коррелируют с изменениями содержаний этих компонентов во флюидной фазе.

С повышением температуры общая минерализация флюида уменьшается с 7.3 до 5.3 мас.% при 100 МПа с изменением температуры от 750 до 860°C и в последовательности 9.9, 8.0, 6.2 мас.% при 500 МПа с изменением температуры в последовательности 700, 800, 900°C. Повышение температуры при 100 МПа приводит к небольшому уменьшению кислотности закалочного раствора от ~1 до ~2 pH, в то же время при 500 МПа кислотность такого раствора сохраняется постоянной на уровне $\text{pH} \sim 4$.

С увеличением содержания SiO_2 в расплаве (при переходе от гранодиоритового к гранитному и лейкогранитному составам) содержание SiO_2 во флюиде заметно возрастает (1.0 → 1.3 → 2.1 мас.% при 100 МПа и 10.7 → 13.4 → 16.0 мас.% при 500 МПа). Также увеличиваются коэффициенты $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{CaO}}$ и при 500 МПа коэффициенты $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{SiO}_2}$ и $^{\text{fluid/melt}}D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, в то же время коэффициенты распределения для Na_2O и K_2O практически не зависят от состава расплава. С ростом SiO_2 в составе расплава возрастает общая минера-

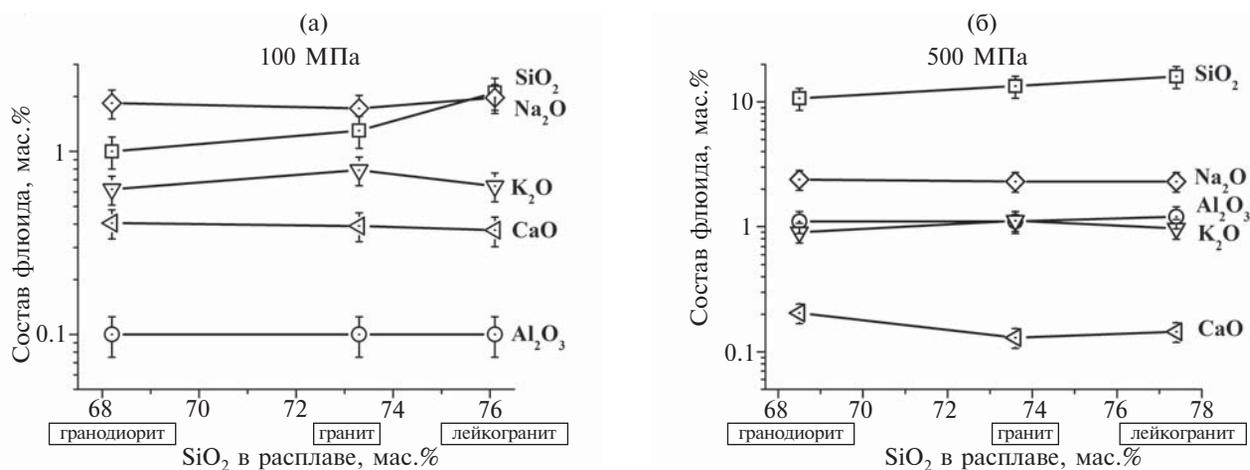


Рис. 14. Содержание породообразующих компонентов во флюиде в зависимости от давления: (а) $P = 100$ МПа и (б) 500 МПа и от состава сосуществующего гранитоидного расплава при $T = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ и ~1.1н ΣCl кислотном составе флюида.

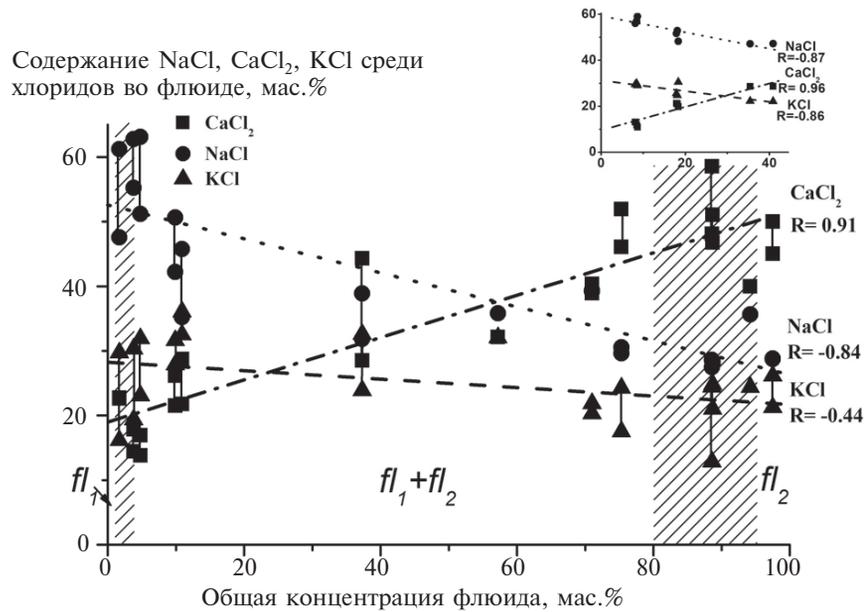


Рис. 15. Содержания NaCl, KCl и CaCl₂ среди хлоридов в составе водно-солевого двухфазного флюида, как функция общей концентрации этого флюида при $P = 100$ МПа и $T = 1000^\circ\text{C}$. Вертикальными линиями соединены результаты атомно-абсорбционного и микрозондового анализов для каждого опыта. Штрих-пунктирная, точечная и пунктирная линии соответствуют уравнениям линейной регрессии для CaCl₂, NaCl и KCl; R – коэффициент корреляции. Заштрихованы области возможных границ между fl_1 –($fl_1 + fl_2$)– fl_2 . fl_1 – малоплотный существенно водный флюид, fl_2 – водно-солевой флюид.

На врезке – содержания NaCl, KCl и CaCl₂ среди хлоридов в составе флюида при $P \sim 200$ МПа и $T \sim 830^\circ\text{C}$, рассчитанные по данным (Holland, 1972). Оси координат и условные обозначения те же.

лизация флюида, и при 500 МПа уменьшается кислотность раствора от pH ~ 2 –2.5 до ~ 4 –4.5.

Взаимодействие гранодиоритового расплава с двухфазным водно-хлоридным флюидом. Изменение распределения Ca, Na и K при различной валовой солености флюида

При 100 МПа и 1000°C исследовано взаимодействие модельного гранодиоритового расплава (4–5.2 мас.% CaO, состав см. выше) с водно-хлоридным двухфазным флюидом во всем диапазоне концентраций от чистой воды до солевого расплава (~ 98 мас.% MeCl) (Чевычелов, Чевычелова, 2002). Закалочные растворы были практически водными Na-Ca-K-хлоридными, так как содержания Si и Al в них были на несколько порядков меньше содержаний Ca, Na и K. При данных P - T параметрах система находится в области двухфазного флюида в весьма широком диапазоне, от ~ 1 –4 до ~ 80 –95 мас.% MeCl (Vodnar et al., 1985; Chou, 1987; Shmulovich et al., 1995). В составе водно-солевой флюидной фазы (fl_2) среди хлоридов преобладает CaCl₂, а малоплотная существенно водная флюидная фаза (fl_1) в равновесии с гранодиоритовым расплавом обогащена NaCl относительно KCl и CaCl₂

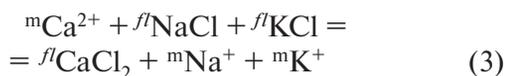
(рис. 15). В области существования двухфазного флюида с ростом валовой концентрации хлоридов в составе флюида возрастает содержание CaCl₂ и уменьшаются содержания NaCl и KCl, что хорошо представляется уравнениями линейной регрессии с $R = 0.91$ ($n = 14$) для CaCl₂ и $R = -0.84$ ($n = 14$) для NaCl.

Для сравнения с полученными нами зависимостями был рассчитан состав хлоридной составляющей флюидов из опытов с гранитным расплавом, исходно содержащим 0.95 мас.% CaO, из работы Х.Д. Холланда (Holland, 1972), в которой при 200 МПа и 820–840°C исследовалось взаимодействие гранитных расплавов с хлоридными флюидами переменного состава. Результаты показаны на врезке рис. 15. И хотя общая концентрация хлоридов во флюиде изменяется в меньшем диапазоне от ~ 8 до 41 мас.% MeCl, тип зависимостей очень близок с полученным нами. В отличие от наших экспериментов, в экспериментах Х.Д. Холланда водно-хлоридный флюид, скорее всего, был гомогенный. Так как в нашем исследовании и в публикации (Holland, 1972) заметно различаются не только P - T параметры опытов и составы расплавов, но и фазовое состояние флюидных фаз, то можно предположить, что

установленные зависимости изменения относительных Na-K-Ca соотношений во флюиде при увеличении валовой солености флюида могут быть распространены достаточно широко.

Полученный эффект косвенно подтверждает результаты экспериментов К.И. Шмуловича и К. Грэма (2008) по исследованию обменного равновесия плагиоклаз–NaCl–CaCl₂–флюид при 500 МПа и 700°C. В этой работе показано, что повышение валовой солености флюида при постоянном отношении Ca/(Na + Ca) в нем приводит к альбитизации плагиоклаза. Авторы объясняют это тем, что рост валовой солености флюида увеличивает активности одновалентных катионов относительно двухвалентных и, соответственно, стимулирует реакции замещения щелочноземельных катионов щелочными.

Согласно расчетам, средняя величина константы равновесия обменной реакции:



при высокой солености флюида (> 57 мас.% MeCl) $K_{\text{Ca-Na-K}}$ равна ~ 0.71. Можно предположить, что в этих условиях взаимодействие в системе в первом приближении описывается данной реакцией. Средняя $K_{\text{Ca-Na-K}}$, рассчитанная по данным Х.Д. Холланда, составляет ~ 0.66.

Реакция K-Na обмена:



экспериментально изучена в работах (Holland, 1972; Рябчиков, 1975; Lagache, Carron, 1981; Дельбов и др., 1986; Кравчук и др., 1987; 1992; Малинин, Кравчук, 1991 и др.), и было показано, что в широком диапазоне *P-T* параметров и составов расплава и флюида константа равновесия этой реакции $K_{\text{K-Na}} = \sim 0.66 \pm 0.14$. С этой величиной согласуется средняя, рассчитанная по нашим данным, $K_{\text{K-Na}} \sim 0.76$, и рассчитанная по данным Х.Д. Холланда средняя $K_{\text{K-Na}}$, равная ~ 0.75.

Таким образом, кальций, наряду с Na и K, может принимать активное участие в процессах взаимодействия концентрированных водно-хлоридных фаз с расплавами кислого состава, причем с ростом концентрации хлоридов во флюиде участие кальция будет увеличиваться. По аналогии с Ca можно предположить подобное поведение и для других двухвалентных катионов, таких как Fe, Mg и др. В природных условиях образование обогащенных кальци-

ем хлоридных рассолов можно ожидать при *P-T* параметрах вулканических процессов. Полученные данные дают количественную информацию об избирательности процессов накопления – рассеяния породообразующих компонентов в конкретных условиях флюидно-магматического взаимодействия.

ВЫВОДЫ

1. Максимальное содержание хлора в магматических расплавах в большой степени зависит от состава расплава и в меньшей степени от давления (в интервале 10–300 МПа) и температуры (в интервале 800–1000°C). Содержание Cl в расплаве возрастает от 0.2–0.3 до 3–5 мас.% с ростом содержания Ca при переходе от полимеризованных гранитоидных к деполимеризованным базальтовым расплавам. Барическая зависимость растворимости имеет максимум при давлении 100–200 МПа.

2. Добавление фтора в систему фонолитовый расплав–хлоридный флюид способствует увеличению максимального содержания Cl в расплаве (от 0.5 до 0.7 мас.% при 850°C, 200 МПа и $f\text{O}_2 = \text{NNO}$). Распределение Cl и F между биотитом, кристаллизующимся из расплава, и самим фонолитовым расплавом сильно различается: коэффициент распределения Cl (${}^{\text{mica/melt}}D_{\text{Cl}}$) меньше единицы и плавно возрастает от 0.17 до 0.33 с ростом содержания Cl в системе, а коэффициент распределения F больше единицы и резко уменьшается от 3.0 до 1.0 с увеличением содержания F в системе. Установлена тенденция увеличения содержания Cl и уменьшения F в расплаве при переходе от кислых и щелочных к основным магматическим расплавам.

3. Экспериментальные результаты по совместному распределению Cl и F дают количественную основу для понимания процессов дегазации в эволюционирующих щелочных и базальтовых магмах. Например, перед извержениями за последние 2000 лет фонолитовые магмы вулкана Везувий в малоглубинных магматических резервуарах сосуществовали с обогащенными Cl и F флюидными фазами. А в современных субщелочных базальтовых магмах вулкана Этна перед извержениями содержание хлора было существенно выше содержания фтора. Эти результаты важны для оценки масштабов выноса Cl и F в земную атмосферу в процессе вулканической деятельности и его воздействия на изменение климата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

4. Максимальное содержание Cl существенно возрастает в расплаве от риолитового (до 0.25 мас.%) к фонолитовому (до 0.85 мас.%) и дацитовому (до 1.2 мас.%) при 1000 (1200)°C и 200 МПа. Добавление в систему CO₂ вызывает увеличение Cl в расплаве на 20–25 отн.%, по-видимому, связанное с возрастанием активности Cl во флюиде. При этом содержание H₂O в расплаве понижается на ~0.5–1.0 мас.%, что, вероятно, объясняется разбавлением флюида и уменьшением мольной доли и фугитивности H₂O в нем.

5. Для системы глиноземистый гранитный расплав – ~0.5–1n хлоридный флюид обнаружен сильный эффект гидролиза, вследствие чего в гипабиссальных магматических условиях (100 МПа, 750°C) флюид является кислым (рН после опыта ~1–1.5) и характеризуется высокой растворяющей способностью.

6. В ходе взаимодействия водного Na-K-Ca-хлоридного флюида переменного состава с гранодиоритовым-гранитным расплавом в магматических условиях (100–200 МПа, 820–1000°C) при увеличении валовой солёности флюида Na и K замещают Ca в силикатном расплаве, вытесняя последний во флюид, в результате чего флюид обогащается CaCl₂ и обедняется NaCl.

Благодарности. Автор выражает признательность и благодарность коллегам за ценные научные консультации, совместные исследования и помощь в их проведении Г.П. Зарайскому, Т.К. Чевычеловой, А.А. Корнеевой, А.А. Вирюс, А.Р. Котельникову, А.Г. Симакину, Р.Е. Бочарникову, Н.И. Сук, Г.В. Бондаренко, Ф. Хольтцу. Особенная благодарность М.В. Фокееву за техническое обеспечение проведения экспериментов на «газовой бомбе». Замечания рецензентов С.З. Смирнова и О.Г. Сафонова способствовали значительной переработке и улучшению статьи.

Источник финансирования. Исследование выполнено в рамках темы АААА-А18-118020590151-3 Государственного задания ИЭМ РАН на 2019–2021 гг. В разные годы работа финансово поддерживалась инициативными грантами РФФИ №№ 99-05-65439, 05-05-64754, 11-05-00991, 18-05-01001А и грантом DAAD (ref-325, 2004 г.).

Анфилогов В.Н., Анфилогова Г.И., Бобылев И.Б., Зюзева Н.А. Формы нахождения фтора и хлора в силикатных расплавах // Геохимия. 1984. № 5. С. 751–756.

Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогова Г.И., Зюзева Н.А. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990. 109 с.

Глюк Д.С., Труфанова Л.Г., Базарова С.Б. Фазовые отношения в системе гранит–H₂O–LiF при давлении 1000 кг/см² // Геохимия. 1980. № 9. С. 1327–1342.

Горбачев Н.С., Ходоревская Л.И. Распределение хлора между водным флюидом и базальтовыми расплавами при высоких давлениях: поведение хлора и воды в процессах магматической дегазации // Докл. АН. 1995. Т. 340. № 5. С. 672–675.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. 188 с.

Дельбов Ф., Лебедев Е.Б., Малинин С.Д. Поведение иона хлора и катионный обмен в системе магматический расплав–флюид // Геохимия. 1986. № 11. С. 1550–1558.

Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., и др. Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами // Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти акад. В.А. Жарикова. Черноголовка: Ред.-изд. отд. ИПХФ РАН, 2008. С. 86–109.

Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование условий образования редкометальных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 152 с.

Кравчук И.Ф., Слуцкий А.Б. Поведение фтора во флюидно-магматической системе // Геохимия. 2001. № 6. С. 671–676.

Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Дорфман А.М., Сенин В.Г. Экспериментальное исследование распределения петрогенных элементов между силикатным расплавом и водно-солевым флюидом при 900°C и 2 кбар // Геохимия. 1987. № 2. С. 192–202.

Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Сенин В.Г., Банных Л.Н. Фракционирование К и Na между фазами в системе: алюмосиликатный расплав – водно-хлоридный флюид // Геохимия. 1992. № 8. С. 1172–1185.

Кравчук И.Ф., Малинин С.Д., Сенин В.Г. Растворимость хлора в алюмосиликатных расплавах // Геохимия. 1998. № 10. С. 1065–1070.

Луканин О.А. Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации гранитных магм. Сообщение I. Дегазация расплавов при снижении давления // Геохимия. 2015. № 9. С. 801–827.

Луканин О.А. Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процес-

- се дегазации гранитных магм. Сообщение II. Дегазация расплавов при их кристаллизации // Геохимия. 2016. № 8. С. 685–707.
- Малинин С.Д., Кравчук И.Ф.* Распределение элементов в равновесиях с участием флюидов // Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах. М.: Наука, 1991. С. 57–117.
- Малинин С.Д., Кравчук И.Ф.* Поведение хлора в равновесиях силикатный расплав–воднохлоридный флюид // Геохимия. 1995. № 8. С. 1110–1130.
- Малинин С.Д., Хитаров Н.И.* Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав–флюид // Геохимия. 1984. № 2. С. 183–196.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.* Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудн. месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.
- Рейф Ф.Г.* Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 182 с.
- Рыженко Б.Н.* Межионные взаимодействия – причина концентрационной зависимости коэффициентов распределения хлора в системе водный флюид – алюмосиликатный расплав // Докл. АН. 2010. Т. 433. № 4. С. 530–534.
- Рябчиков И.Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Смирнов С.З.* Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 9. С. 1643–1663.
- Смирнов С.З., Томас В.Г., Каменецкий В.С., Козьменко О.А.* Водно-силикатные жидкости в системе редкометалльный гранит– Na_2O – SiO_2 – H_2O как концентраторы рудных компонентов при высоких давлениях и температуре // Петрология. 2017. Т. 25. № 6. С. 646–658.
- Томас В.Г., Смирнов С.З., Козьменко О.А., и др.* Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O и гранит– Na_2O – SiO_2 – H_2O при 600°C и 1.5 кбар // Петрология. 2014. Т. 22. № 3. С. 327–344.
- Ходоревская Л.И., Горбачев Н.С.* Экспериментальное изучение распределения Cu, Zn, Pb, Fe и Cl между андезитом и водно-хлоридным флюидом при высоких параметрах // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 5. С. 631–634.
- Чевычелов В.Ю.* О растворимости хлора во флюидонасыщенных магматических расплавах гранитоидного состава: влияние кальция // Геохимия. 1999. № 5. С. 522–535.
- Чевычелов В.Ю.* Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2013. 64 с.
- Чевычелов В.Ю., Сук Н.И.* Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1–3 кбар // Петрология. 2003. Т. 11. № 1. С. 68–81.
- Чевычелов В.Ю., Чевычелова Т.К.* Экспериментальное исследование взаимодействия гранодиоритового расплава с двухфазным хлоридным флюидом: изменение соотношения Na, K и Ca при различной валовой солености флюида // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 4. С. 537–541.
- Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.* Распределение Pb, Zn и петрогенных компонентов в системе гранитный расплав–флюид // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 120–136.
- Чевычелов В.Ю., Симакин А.Г., Бондаренко Г.В.* О механизме растворения хлора в модельном водонасыщенном гранодиоритовом расплаве: Использование методов ИК спектроскопии // Геохимия. 2003. № 4. С. 443–458.
- Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Борисовский С.Е., Борков Д.А.* Влияние состава расплава и температуры на распределение Ta, Nb, Mn и F между гранитным (щелочным) расплавом и фторсодержащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометалльных гранитах // Петрология. 2005. Т. 13. № 4. С. 339–357.
- Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольц Ф.* Экспериментальное исследование распределения хлора и фтора между флюидом и субщелочным базальтовым расплавом // Докл. АН. 2008а. Т. 422. № 1. С. 93–97.
- Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольц Ф.* Экспериментальное исследование содержаний фтора и хлора в слюде (биотите) и их распределения между слюдой, фонолитовым расплавом и флюидом // Геохимия. 2008б. № 11. С. 1149–1157.
- Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А., Вирюс А.А., Шаповалов Ю.Б.* Влияние CO_2 на растворимость водного хлоридного флюида в дацитовых, фонолитовых и риолитовых расплавах // Докл. АН. 2017. Т. 473. № 5. С. 605–607.
- Шмулович К.И., Грэм К.* Равновесие плагиоклаз–водный раствор (NaCl – CaCl_2): концентрационная зависимость // Петрология. 2008. Т. 16. № 2. С. 191–206.
- Aiuppa A., Baker D.R., Webster J.D.* Halogens in volcanic systems // Chem. Geol. 2009. V. 263. № 1–4. P. 1–18.
- Alletti M., Baker D.R., Scaillet B., Aiuppa A., et al.* Chlorine partitioning between a basaltic melt and H_2O – CO_2 fluids at Mount Etna // Chem. Geol. 2009. V. 263. № 1–4. P. 37–50.
- Bai T.B., Koster van Groos A.F.* The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 7/8. P. 1117–1131.
- Behrens H., Ohlhorst S., Holtz Fr., Champenois M.* CO_2 solubility in dacitic melts equilibrated with H_2O – CO_2 fluids: Implications for modeling the solubility of CO_2 in silicic melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004а. V. 68. № 22. P. 4687–4703.
- Behrens H., Tamic N., Holtz Fr.* Determination of the molar absorption coefficient for the infrared absorption band of CO_2 in rhyolitic glasses // Amer. Mineral. 2004b. V. 89. P. 301–306.

- Behrens H., Misiti V., Freda C., Vetere Fr., et al.* Solubility of H₂O and CO₂ in ultrapotassic melts at 1200 and 1250°C and pressure from 50 to 500 MPa // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. P. 105–120.
- Berndt J., Koepke J., Holtz Fr.* An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa // *J. Petrol.* 2005. V. 46. № 1. P. 135–167.
- Bodnar R.J., Burnham C.W., Sterner S.M.* Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. № 9. P. 1861–1873.
- Botcharnikov R.E., Behrens H., Holtz F., et al.* Sulfur and chlorine solubility in Mt. Unzen rhyodacitic melt at 850°C and 200 MPa // *Chem. Geol.* 2004. V. 213. № 1–3. P. 207–225.
- Botcharnikov R., Freise M., Holtz Fr., Behrens H.* Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models // *Ann. Geophys.* 2005. V. 48. № 4/5. P. 633–646.
- Botcharnikov R.E., Behrens H., Holtz F.* Solubility and speciation of C-O-H fluids in andesitic melt at $T = 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ and $P = 200$ and 500 MPa // *Chem. Geol.* 2006. V. 229. P. 125–143.
- Botcharnikov R.E., Holtz Fr., Behrens H.* The effect of CO₂ on the solubility of H₂O-Cl fluids in andesitic melt // *Europ. J. Mineral.* 2007. V. 19. P. 671–680.
- Candela P.A., Piccoli P.M.* Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures // *Ed. J.F.H. Thompson. Magmas, Fluids and Ore Deposits. Mineral. Assoc. Canada.* 1995. P. 107–127.
- Carroll M.R.* Chlorine solubility in evolved alkaline magmas // *Ann. Geophys.* 2005. V. 48. № 4/5. P. 619–631.
- Carroll M.R., Webster J.D.* Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas // *Eds. M.R. Carroll, J.R. Holloway. Volatiles in Magmas. Rev. Mineral. Mineral. Soc. Amer. Washington.* 1994. V. 30. Ch. 7. P. 231–279.
- Chevychelov V.Yu., Chevychelova T.K.* Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl and major elements between aqueous fluid and melt in the systems granodiorite (granite, leucogranite)-H₂O-NaCl-HCl // *N. Jb. Mineral. Abh.* 1997. V. 172. № 1. P. 101–115.
- Chevychelov V.Yu., Botcharnikov R.E., Holtz Fr.* Partitioning of Cl and F between fluid and hydrous phonolitic melt of Mt. Vesuvius at ~850–1000°C and 200 MPa // *Chem. Geol.* 2008. V. 256. № 3–4. P. 172–184.
- Chou I.M.* Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O. III: Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and determination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H₂O to 1000°C and 1500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. P. 1965–1975.
- Cioni R.* Volatile content and degassing processes in the AD 79 magma chamber at Vesuvius (Italy) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 140. P. 40–54.
- Dallai L., Cioni R., Boschi Ch., D'Oriano Cl.* Carbonate-derived CO₂ purging magma at depth: Influence on the eruptive activity of Somma-Vesuvius, Italy // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 310. № 1/2. P. 84–95.
- De Natale G., Troise C., Pingue F., et al.* The Somma-Vesuvius volcano (Southern Italy): Structure, dynamics and hazard evaluation // *Earth Sci. Rev.* 2006. V. 74. P. 73–111.
- Dolejs D., Baker D.R.* Fluorite solubility in hydrous haplogranitic melts at 100 MPa // *Chem. Geol.* 2006. V. 225. P. 40–60.
- Dolejs D., Baker D.R.* Liquidus equilibria in the system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F₂O₋₁-H₂O to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // *J. Petrol.* 2007a. V. 48. P. 785–806.
- Dolejs D., Baker D.R.* Liquidus equilibria in the system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F₂O₋₁-H₂O to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems // *J. Petrol.* 2007b. V. 48. P. 807–828.
- Duc-Tin Q., Audetat A., Keppler H.* Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. № 13. P. 3323–3335.
- Frank M.R., Candela P.A., Piccoli P.M.* Alkali exchange equilibria between a silicate melt and coexisting magmatic volatile phase: An experimental study at 800°C and 100 MPa // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. № 7. P. 1415–1427.
- Gabitov R.I., Price J.D., Watson E.B.* Solubility of fluorite in haplogranitic melt of variable alkalis and alumina content at 800–1000°C and 100 MPa // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2005. V. 6. № 3. Q03007 P. 1–10.
- Holland H.D.* Granites, solutions, and base metal deposits // *Econ. Geol.* 1972. V. 67. № 3. P. 281–301.
- Holloway J.R., Blank J.G.* Application of experimental results to C-O-H species in natural melts // *Rev. Mineral.* 1994. V. 30. P. 187–230.
- Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H.* Effects of F, B₂O₃, and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. V. 113. P. 492–501.
- Icenhower J.P., London D.* Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H₂O // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 17–29.
- Johannes W., Holtz F.* Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. *Minerals and Rocks.* № 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 335 p.
- Keppler H.* Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. V. 114. P. 479–488.
- Keppler H., Wyllie P.J.* Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 109. P. 139–150.
- Kilinc I.A., Burnham C.W.* Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars // *Econom. Geol.* 1972. V. 67. № 2. P. 231–235.

- Lagache M., Carron J.-P.* Influence de la quantité de silice sur le partage des éléments Na, K, Rb, Cs et Sr entre liquides silicates et solutions hydrothermales dans le système quartz–albite–orthose–H₂O à 800°C et 2 kbar // *C. R. Acad. Sci. Ser. II.* 1981. V. 292. № 18. P. 1273–1276.
- Lima A., De Vivo B., Fedele L., et al.* Geochemical variations between the 79 AD and 1944 AD Somma-Vesuvius volcanic products: Constraints on the evolution of the hydrothermal system based on fluid and melt inclusions // *Chem. Geol.* 2007. V. 237. P. 401–417.
- Lukkari S., Holtz F.* Phase relations of a F-enriched peraluminous granite: an experimental study of the Kymi topaz granite stock, southern Finland // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 153. P. 273–288.
- Manning D.A.C.* The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system *Qz-Ab-Or* with excess water at 1 kbar // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. V. 76. P. 206–215.
- Mason R.A.* Models of order and iron-fluorine avoidance in biotite // *Can. Mineral.* 1992. V. 30. P. 343–354.
- Mathez E.A., Webster J.D.* Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. № 5. P. 1275–1286.
- Metrich N.* Chlorine and fluorine in tholeiitic and alkaline lavas of Etna (Sicily) // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1990. V. 40. P. 133–148.
- Metrich N., Rutherford M.J.* Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 607–616.
- Metrich N., Clocchiatti R., Mosbah M., Chaussidon M.* The 1989–1990 activity of Etna magma mingling and ascent of H₂O–Cl–S-rich basaltic magma. Evidence from melt inclusions // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1993. V. 59. P. 131–144.
- Munoz J.L.* F–OH and Cl–OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits // Ed. S.W. Bailey. *Micas, Rev. Mineral. Mineral. Soc. Amer. Washington.* V. 13. Ch. 11. 1984. P. 469–493.
- Pennisi M., Le Cloares M.-F.* Variations of Cl, F, and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995 // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № B3. P. 5061–5066.
- Price J.D., Hogan J.P., Gilbert M.C., et al.* Experimental study of titanite-fluorite equilibria in the A-type Mount Scott Granite: Implications for assessing F contents of felsic magma // *Geology.* 1999. V. 27. № 10. P. 951–954.
- Raia F., Webster J.D., De Vivo B.* Pre-eruptive volatile contents of Vesuvius magmas: constraints on eruptive history and behavior. I – The medieval and modern interplinian activities // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12. P. 179–193.
- Scaillet B., Macdonald R.* Experimental constraints on the relationships between peralkaline rhyolites of the Kenya rift valley // *J. Petrol.* 2003. V. 44. P. 1867–1894.
- Scaillet B., Macdonald R.* Fluorite stability in silicic magmas // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 147. P. 319–329.
- Shinohara H.* A missing link between volcanic degassing and experimental studies on chloride partitioning // *Chem. Geol.* 2009. V. 263. № 1–4. P. 51–59.
- Shinohara H., Iiyama J.T., Matsuo S.* Comportement du chlore dans le système magma granitique-eau (Behaviour of chlorine in the system granitic magma-hydrothermal solution) // *C. R. Acad. Sc. Paris. Geochimie.* 1984. V. 298. Serie II. № 17. P. 741–743. (фр, рез. англ.).
- Shinohara H., Iiyama J.T., Matsuo S.* Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl–KCl // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 10. P. 2617–2630.
- Shmulovich K.I., Tkachenko S.I., Plyasunova N.V.* Phase equilibria in fluid systems at high pressures and temperatures // Eds. K.I. Shmulovich, B.W.D. Yardley, G.G. Gonchar. *Fluid in the crust: equilibrium and transport properties.* London: Chapman & Hall, 1995. P. 193–214.
- Signorelli S., Carroll M.R.* Solubility and fluid-melt partitioning of Cl in hydrous phonolitic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. № 16. P. 2851–2862.
- Signorelli S., Carroll M.R.* Experimental study of Cl solubility in hydrous alkaline melts: constraints on the theoretical maximum amount of Cl in trachytic and phonolitic melts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 209–218.
- Simakin A.G., Rincon J.M.* Structural thermodynamic model of the melt in the system albite (NaAlSi₃O₈)–quartz (SiO₂) [*Ab-Qz*] // *Phys. Chem. Glasses.* 2002. V. 43. № 4. P. 184–188.
- Tamic N., Behrens H., Holtz Fr.* The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂–H₂O fluid phase // *Chem. Geol.* 2001. V. 174. P. 333–347.
- Urabe T.* Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: an experimental study // *Econom. Geol.* 1985. V. 80. № 1. P. 148–157.
- Webster J.D.* Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt. Implications for mineralizing magmatic-hydrothermal fluids in F-rich granitic systems // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. V. 104. P. 424–438.
- Webster J.D.* Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992a. V. 56. P. 659–678.
- Webster J.D.* Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effects of melt composition at 2 kbar and 800°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992b. V. 56. P. 679–687.
- Webster J.D.* Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997a. V. 61. № 5. P. 1017–1029.
- Webster J.D.* Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing // *J. Petrol.* 1997b. V. 38. № 12. P. 1793–1807.
- Webster J.D.* The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids // *Chem. Geol.* 2004. V. 210. P. 33–48.

Webster J.D., De Vivo B. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts, consequences of magma evolution, and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius // *Amer. Mineral.* 2002. V. 87. P. 1046–1061.

Webster J.D., Holloway J.R. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H₂O and H₂O + CO₂ fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 2091–2105.

Webster J.D., Holloway J.R. Partitioning of F and Cl between magmatic hydrothermal fluids and highly evolved granitic magmas // Eds. H.J. Stein, J.L. Hannah. *Ore-bearing granite systems; Petrogenesis and mineralizing processes.* Geol. Soc. Amer. Special Paper. 1990. V. 246. P. 21–34.

Webster J.D., Mandeville C.W. Fluid Immiscibility in Volcanic Environments // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 65. P. 313–362.

Webster J.D., Reibert C.R. Experimental investigation of H₂O and Cl⁻ solubilities in F-enriched silicate liquids; implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. № 2. P. 198–207.

Webster J.D., Kinzler R.J., Mathez E.A. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 5. P. 729–738.

Webster J.D., Raia F., De Vivo B., Rolandi G. The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the Mt. Somma-Vesuvius magmatic system // *Mineral. Petrol.* 2001. V. 73. P. 177–200.

Williams T.J., Candela P.A., Piccoli P.M. Hydrogen-alkali exchange between silicate melts and two-phase aqueous mixtures: an experimental investigation // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 128. № 2–3. P. 114–126.

PARTITIONING OF VOLATILE COMPONENTS (Cl, F, CO₂) IN WATER-SATURATED FLUID-MAGMATIC SYSTEMS OF VARIOUS COMPOSITION

V.Yu. Chevychelov

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
142432, Chernogolovka, Moscow district, Russia*

E-mail: chev@iem.ac.ru

The results of experimental studies of the behavior of volatile components (Cl, F, CO₂ and H₂O) in fluid-magmatic systems are presented. The maximum chlorine content in magmatic melts mainly depends on the composition of the melt and, to a lesser extent, on pressure (10–300 MPa) and temperature (800–1000°C). The Cl content in the melt increases from 0.2–0.3 to 3–5 wt.% with increasing in the Ca content during the transition from polymerized granitoid to depolymerized basaltic melts. The pressure dependence of solubility has a maximum at a pressure of about 100–200 MPa. A tendency of increasing in the Cl content and decreasing in the F content in the melt during the transition from acidic and alkaline to basaltic melts has been established. The maximum Cl content in the melt significantly increases from rhyolitic (up to 0.25 wt.%) to phonolitic (up to 0.85 wt.%) and dacitic (up to 1.2 wt.%) at temperatures of 1000–1200°C and pressure of 200 MPa. The addition of CO₂ to the system causes an increase in the Cl content in the melt by 20–25 relative %, which is apparently associated with an increase in the Cl activity in the fluid. In this case, the H₂O content in the melt decreases by ~0.5–1.0 wt.%. A strong effect of hydrolysis was shown in the interaction of an alumina-rich granitic melt with ~0.5–1N chloride fluid. This effect shows that at hypabyssal magmatic conditions (*P* = 100 MPa, *T* = 750°C), the fluid is acidic (the pH after the experiment is ~1–1.5) and it is characterized by high dissolving power. It was established experimentally that as a result of the interaction of aqueous Na-K-Ca-chloride fluid of variable composition with granodioritic and granitic melts in the pressure range of ~100–200 MPa and temperatures of 820–1000°C and with increasing in the total salt content, the Na and K replace Ca in the silicate melt, displacing the latter into the fluid, that is enriched in CaCl₂ and is depleted in NaCl. Experimental results on the joint partitioning of Cl and F provide a quantitative basis for understanding the degassing processes in the course of the evolution of alkaline and basaltic magmas. They are important for assessing the extent of the removal of Cl and F into the earth's atmosphere during volcanic activity and the effects of this removal on climate change.

Keywords: partitioning, chlorine, fluorine, carbon dioxide, water, fluids, magmatic melts, experiment

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276638-657>