

УДК 552.11

СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННОГО УГЛЕКИСЛОГО ФЛЮИДА ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.

© 2018 г. А. Г. Симакин^{1,2*}, В. Н. Девятова¹, Т. П. Салова¹, М. Е. Зеленский¹

Представлено академиком РАН Глико А. О. 23.12.2014 г.

Поступило 11.02.2015 г.

Экспериментально показано, что флюид, состоящий преимущественно из CO_2 , CO , – хороший растворитель для многих петрогенных и рудных компонентов при повышенных *PT*-параметрах. Источником флюида в эксперименте был сидерит, который при нагревании разлагался на окислы и смесь CO , CO_2 . Установлено, что при 2–5 кбар, 900–1000 °С на оксидной матрице в результате флюидного переноса компонентов базальтового расплава образовался ультракалиевый щелочной расплав. В расплаве обнаружены повышенные содержания Rb, LREE, Sr, Ba. Механизм растворимости металлов в углекислом восстановленном флюиде включает формирование летучих карбониллов. Как показано термодинамическими расчётами, устойчивость $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при повышенном давлении достигает магматических температур. Находку самородного Ni в аэрозолях при извержении в 2012–2013 гг. вул. Толбачик связывают с разложением карбонила из флюида глубинного происхождения при подъёме магмы.

DOI:

Водному флюиду в магматической петрологии предается наибольшее значение: в понижении температуры плавления, в переносе растворенных веществ и метасоматическом преобразовании плавящегося субстрата. При дегазации потеря растворённой в расплаве воды вызывает кристаллизацию магмы, а выделяющийся флюид выносит из магмы растворённые вещества, формирующие аэрозоли и сублиматы. Как правило, вода – преобладающий летучий компонент в вулканических газах и расплавных включениях в магматических минералах [1]. Вместе с тем достаточно распространены геологические обстановки с сухим или почти сухим флюидом на основе CO_2 . Растворение в восстановленном сухом углекислом флюиде происходит по механизмам, отличающимся от водных растворов. В частности, предполагают, что в этих условиях устойчивы карбонилы металлов. Ниже представлены данные термодинамических расчётов устойчивости карбониллов Ni в широком диапазоне *PT*-параметров. Согласно нашим термодинамическим расчётам в таком флюиде также устойчив COF_2 .

Мы получили экспериментальные данные, демонстрирующие значительную растворяющую способность чисто углекислого флюида при магматических температурах и проливающие свет на происхождение высококалиевых магм. В наших экспериментах углекислый флюид растворял компоненты силикатного расплава и осаждал их на активной матрице-ловушке, состоящей из окислов Mg, Fe, размещённой в малой ампуле, вложенной в основную с расплавом. Окисная матрица получалась при разложении природного сидерита с формированием сухого восстановленного флюида, состоящего из CO , CO_2 .

Состав сидерита, пересчитанный по результатам анализа методом ICP–MS (сделан в ИПТМ РАН, Черноголовка), отвечает $(\text{Fe}_{0,57}\text{Mg}_{0,43})\text{CO}_3$. Содержание кремнезёма в исходном карбонатном агрегате 7, а в оксидной матрице 11,5 мас. % (табл. 1). Отношение масс сидерита и силикатной нагрузки составляла 0,4–0,45/1,0. Опыты проводили при давлении 2 и 5 кбар и 900–1000 °С. В основную ампулу загружали спилитизированный базальт из коллекции В.И. Коваленко. В исходном спилите содержится в химически связанном виде 4 мас. % воды, которая во время эксперимента частично переходила во флюид. Содержание воды в базальтовом стекле после опыта согласно данным анализа методом КФТ составило 1,2–2,5 мас. % в зависимости от *PT*-параметров. Таким образом, в начале эксперимента флюид был сухим и сохранил в соответствии с составом сидерита 18% CO .

¹Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук, Черноголовской обл.

²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: simakin@iem.ac.ru

Таблица 1. Составы исходных веществ и продуктов опытов

Образец	Исходный спилит	Исходные окислы	sid45	sid45	sid27	sid52	sid28
Источник	—	Сидерит	Спилит	Спилит	Спилит	Альбит	Спилит
<i>P</i> , Кбар/Т °С	—	—	5/900	5/900	5/1000	5/1000	2/1000
SiO ₂ , мас.%	49,5	11,54	37,23	30,34	49,77	54,36	62,85
Al ₂ O ₃	17,4	0,09	9,16	8,35	9,81	16,32	22,91
FeO	11,77	59,88	10,33	11,9	11,95	7,66	2,49
MnO	0,19	2,16	1,32	1,52	0,66	0,32	0,39
MgO	4,58	25,33	36,65	41,23	5,97	1,25	0,95
CaO	3,12	0,69	0,68	0,94	12,28	0,79	0,61
Na ₂ O	6,12	0,03	2,77	3,60	3,87	10,65	3,33
K ₂ O	1,23	0,02	1,86	1,56	5,65	6,99	6,27
SO ₂	н.о.	0,26	н.о.	н.о.	0,15	н.о.	0,12
Rb, г/т	8	0,36	43	56,5	162,34	—	—
Ba	429	8,86	80,6	58,8	181,71	—	—
Th	0,7	0,74	2,62	2,68	5,50	—	—
U	2	1,95	5,58	6,19	7,48	—	—
Nb	3	0	0,337	0,557	3,02	—	—
K	12300	272,92	24600	22700	46481	—	—
La	4,9	1,91	21,9	24,6	140,37	—	—
Ce	14,01	4,02	42,2	47,5	241,38	—	—
Nd	11,03	1,30	22,8	26	92,40	—	—
Sr	378	5,44	31,5	33,6	113,62	—	—
Sm	3,37	0,69	3,56	4,12	12,20	—	—
Hf	3,78	0	0,5	0,552	1,18	—	—
Zr	87	0	4,08	4,73	14,26	—	—
Ti	13000	0	126	178	753,36	—	—
Eu	1,17	0,24	1,17	1,44	1,56	—	—
Gd	4,06	0,96	4,98	3,01	7,58	—	—
Dy	4,41	0,17	3,01	3,34	4,09	—	—
Y	28	5,84	17,7	18,8	17,00	—	—
Er	2,71	0,67	1,96	2,2	2,79	—	—
Yb	2,64	0,43	1,79	2,57	1,28	—	—

Со временем он обогащался водой до 8–15 мас.%. Окисление и обводнение флюида происходило за счёт выравнивания фугитивности кислорода от его исходной летучести в ампуле $f_{O_2} \approx CCO$ до близкой к буферу NNO летучести в сосуде высокого давления.

Во всех опытах флюид растворял кремнезём и глинозём расплава спилита и переотлагал в оксидной матрице с образованием оливина ((Mg, Fe)₂SiO₄) и шпинели (MgAl₂O₄–MgFe₂O₄). В некоторых образцах матрицы методом РФА обнаружен флогопит. Новообразованные фазы в различной степени пропитаны расплавом, сформировавшимся из флюида. Мелкие включения стекла в матрице вокруг зёрен кварца разрастались. В опытах при

5 кбар обнаружены до 100–120 мкм включения чистого (без кристаллических фаз) стекла. Состав спилита, карбоната, агрегатов кристаллов оливина и шпинели (со значительным содержанием MgAl₂O₄) и стекла приведён в табл. 1.

Чтобы изучить влияние расплава источника на состав расплава, образующегося на оксидной матрице, был проведён эксперимент с природным альбитом, содержащим 0,6 мас.% K₂O. В обоих случаях наблюдали повышенное содержание К и повышенную (до 1,2–1,3) апаитность новообразованного расплава. Атомное К/Na в расплаве, формирующемся при флюидном контакте со спилитом, возрастает до 4 (кбар, 1000 °С) с 0,13 в источнике, а с альбитом – до

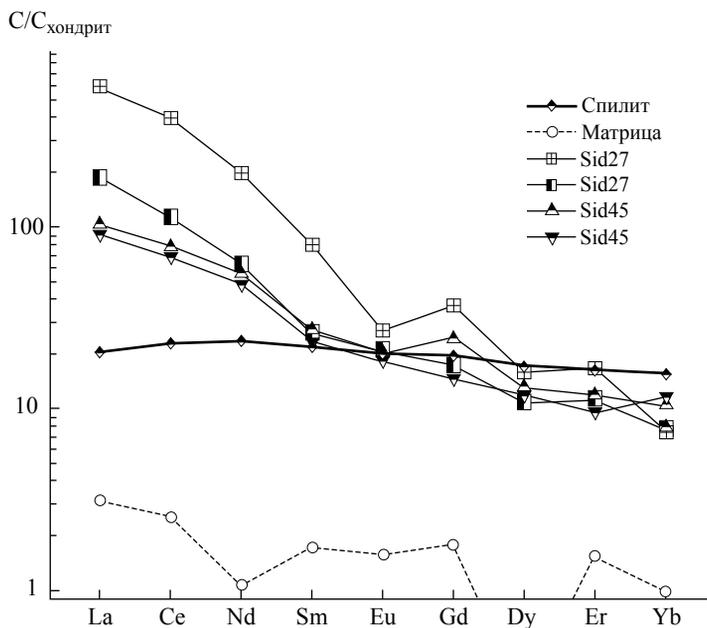


Рис. 1 Содержания REE, нормированные по хондриту, в продуктах экспериментов, найденные методом SIMS, исходной окисной матрицы, пересчитанный из анализа сидерита проделанного методом ICP-MS, а также спилита.

0,48 с 0,03. Помимо щелочей флюид переносил существенное количество глинозёма, содержание которого в исходной окисной матрице было не более 0,1, а в расплаве до 22 мас. %.

Окисидная матрица с захваченными из флюида компонентами и участки новообразованных фаз со стеклом были проанализированы методом SIMS (ИПМ РАН, Ярославль), а содержания микроэлементов в исходном сидерите найдены методом ICP-MS (ИПТМ РАН, Черноголовка). Наибольшее обогащение по сравнению с исходными содержаниями в окисидной матрице продемонстрировали Rb, K – 100–400 раз, LREE (La, Ce, Nd) – 10–100 раз, Sr, Ba – 20–30 раз. Достаточно высокое обогащение (~10 раз) обнаружено у Th, Yb. Если пронормировать состав “окисидной матрицы” после опыта на состав источника-спилита, то в группу элементов с коэффициентом распределения матрица/спилит ≥ 1 попадают Rb, K, LREE, MREE (Sm, Gd, Eu), Th, U. Спектры содержаний REE в экспериментальных агрегатах монотонно растут в сторону LREE (рис. 1). При более высокой температуре обогащение LREE увеличивается.

Некоторые свойства восстановленного углекислого флюида можно рассчитать. Один из возможных механизмов растворения в таком флюиде – образование карбониллов. Полные термодинамические данные позволяют рассчитать устойчивость карбонила Ni при высоких TP .

$Ni(CO)_4$. Мы провели расчёты устойчивости карбонила Ni в широком диапазоне P , T .

(термодинамические данные по [2]). Анализировали параметры реакции



Мы рассчитали константу равновесия (1), На рис. 2 в поле интенсивных параметров P , T нанесены линии, отвечающие значениям $lg(K_p) = 5, 0, -1$. Эти кривые ограничивают поле PT -параметров, в которых реакция образования карбонила сдвинута вправо. Проведённые расчёты согласуются с экспериментальными данными по устойчивости карбонила Ni, используемого в промышленности для получения тонкодисперсного Ni за счёт его термического разложения при низких P . Расчёты указывают на то, что карбонил Ni ($Ni(CO)_4$) устойчив при 350–450 °C и 1–2 кбар (рис. 2), что объясняет наблюдаемую исключительно высокую летучесть Ni в низкотемпературных флюидах натро-карбонатитовой лавы [3].

При температурах, приближающихся к магматическим (~1000 °C), карбонил Ni может быть устойчив при P нижней коры – границы Мохо (~10 кбар). Он также устойчив при параметрах амфиболитовой фации. Находку самородного Ni в аэрозолях извержения в 2012–2013 гг. вул. Толбачик (рис. 3) можно объяснить разложением карбонила Ni, присутствовавшего в глубинном флюиде, при падении P в жерле вулкана. Изучение природы налёта фторида Ni на самородном металле приводит к термодинамическому расчёту устойчивости ещё одного компонента сухого восстановленного флюида, содержащего F.

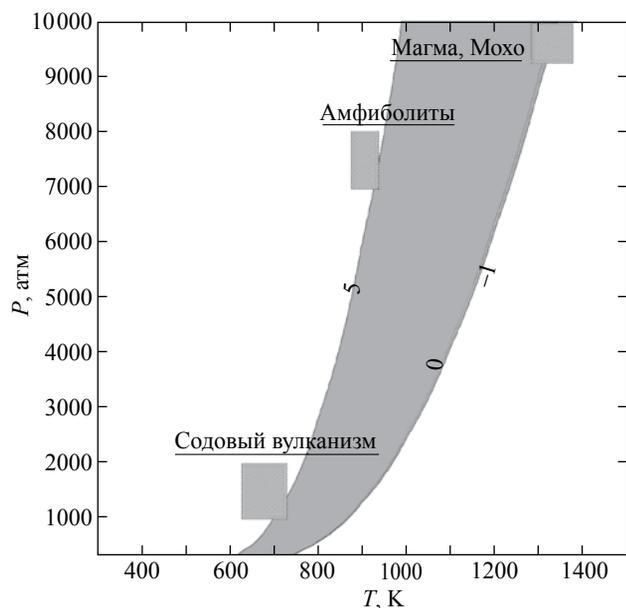


Рис. 2 Зависимость константы равновесия ($\lg(K_{eq})$) реакции образования карбонила Ni (2) в зависимости от PT -условий. Нанесены изолинии со значениями $-1, 0; 5, 0$. Прямоугольники ограничивают условия в камере содового вулкана, амфиболитов, магматической камеры на границе Мохо.

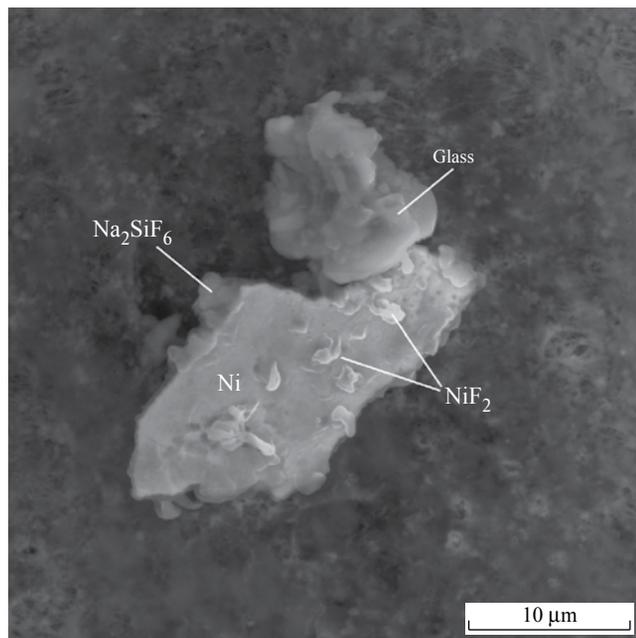
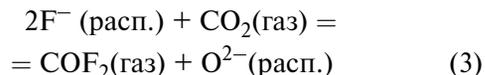
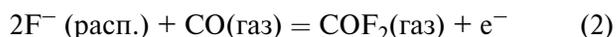


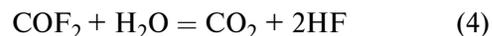
Рис. 3 Микрофото частицы самородного Ni из аэрозолей извержения в 2012–2013 гг. вул. Толбачик.

COF₂. В газах гавайских вулканов и вул. Эрта Але [4] наблюдается повышенное $F/Cl \sim 1$, в то время как типичное значение этого отношения в водных флюидах субдукционных вулканов $\sim 0,01-0,02$. Часто с высоким содержанием F во флюиде

связывают повышенную растворимость HFSE (Zr, Hf, Nb, Ta). Выделение F из расплава совместно с CO₂ может быть связано с образованием COF₂ на начальном этапе дегазации. В общем виде реакции образования COF₂ можно записать так:



В присутствии воды COF₂ легко гидролизуется с образованием плавиковой кислоты:



Таким образом, F во флюиде может переноситься, накапливаться в виде COF₂ и снова растворяться в расплаве в форме плавиковой кислоты, в отличие от магм, богатых водой, в которых F при дегазации остаётся в расплаве [5].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при среднекоровых давлениях и магматических температурах сухой восстановленный углекислый флюид обладает достаточно высокой транспортной способностью по отношению к K, Rb, Al, LREE, Th. Перенос HFSE также происходит, но менее эффективно. В ультраосновной матрице оливин-шпинелевого состава такой флюид способен формировать высококалийные щелочные расплавы.

Предложенные реакции типа (1–4) объясняют механизм транспорта рудных элементов сухим, обогащённым CO₂ флюидом и возможный источник F во флюиде при дегазации.

Авторы благодарны Ю.К. Карандашеву, С.Г. Симакину, А. Некрасову за высококачественные анализы, без которых данная работа была бы невозможна.

Исследование осуществлено при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13–05–00397 и 13–05–00994).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallace P.J. // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2005. V. 140. P. 217–240.
2. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
3. Teague A.J., Hanley J., Seward T.M., Reutten F. Volcanism and Evolution of the African Lithosphere. // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 2011. V. 478. P. 159–171.
4. Zelenski M.E., Fischer T.P., Maarten de Moor J., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. // Chem. Geol. 2013. V. 357. P. 95–116.
5. Martini M. // Bull. Volcanol. 1984. V. 47. № 3. P. 483–489.