

О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРА В МОДЕЛЬНОМ ВОДОНАСЫЩЕННОМ ГРАНОДИОРИТОВОМ РАСПЛАВЕ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

© 2003 г. В. Ю. Чевычелов, А. Г. Симакин, Г. В. Бондаренко

*Институт экспериментальной минералогии РАН
142432 Черноголовка, Московская обл.; e-mail: chev@iem.ac.ru*

Поступила в редакцию 03.07.2001 г.

При $P = 1$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$ экспериментально изучена совместная растворимость Cl и H_2O в модельном гранодиоритовом расплаве при его взаимодействии с водно-солевым флюидом, в широком диапазоне валовой концентрации флюида от 0 до ~98 мас. % хлоридов. По данным изучения ИК спектров закаленных стекол была охарактеризована структура гранодиоритовых расплавов. В этих же стеклах методами FTIR-спектроскопии в ближней области определены общее содержание и содержания отдельных форм воды ($\text{H}_2\text{O}_{\text{мол.}}$, OH^-). Проанализировано влияние вариаций содержания катионов щелочных и щелочноземельных металлов, хлора и воды на структуру среднего порядка гранодиоритового стекла.

Изучение растворимости различных компонентов природных флюидов, таких как хлор и фтор, в гранитном и гранодиоритовом расплавах имеет большое значение для построения моделей рудных систем. Рудные системы фторидной и хлоридной специализации отличаются как по характеристикам геологической среды их образования и эволюции, так и по их специализации на различные металлы [1–2]. Различия фторидного и хлоридного путей эволюции магмы в большой степени обусловлены различиями в природе взаимодействия этих галогенов с магматическими расплавами.

Закономерности растворимости хлора в кислых алюмосиликатных магматических расплавах в зависимости от различных физико-химических факторов экспериментально исследовались неоднократно. В обобщающих работах С.Д. Малинина, И.Ф. Кравчук, Д.Д. Вебстера и др. приведены достаточно подробные обзоры этих исследований [3–5].

В вопросе о влиянии высокой солевой концентрации флюида на растворимость хлора в расплаве много неясного, так как в большинстве исследований применялись растворы не более 6–8 м Cl концентрации. В области высоких (82 мас. % NaCl) концентраций хлора во флюиде описано резкое возрастание растворимости хлора в альбит-кварцевом эвтектическом расплаве до ~1.8 мас. %, по сравнению с ~0.25 % в расплаве при концентрациях флюида <50 % NaCl, при 1.5 кбар и 900°C [3].

В работе Х. Шиохары и др. [6] показано, что при низком давлении, 0.6, 1.2 кбар и 810°C хлоридная концентрация в гранитном расплаве постоянна и не зависит от “валовой” концентрации Cl во флюидных фазах для широкой области не-

смесимости водный пар – хлоридная жидкость. В то же время в области давления от 2.2 до 6.0 кбар содержание хлора в гранитном расплаве непрерывно возрастает с увеличением концентрации сосуществующего гомогенного водно-хлоридного раствора [6].

Изучение совместного концентрирования Cl и H_2O в алюмосиликатных расплавах гранитного, андезитового и базальтового составов, как в водонасыщенных, так и в недосыщенных по H_2O условиях при давлении 2, 0.5 и 0.001 кбар было проведено Вебстером [4, 7–9]. Показано, что в целом концентрация Cl в расплаве уменьшается с увеличением активности H_2O в системе. Согласно Вебстеру [7, 10], при различных P – T -условиях и составах реализуются два типа совместного концентрирования Cl и H_2O в алюмосиликатном расплаве. 1). При сравнительно высокой температуре и пониженном давлении водно-хлоридный флюид имеет весьма широкую область несмесимости. При этом в присутствии гомогенного слабоконцентрированного флюида, с ростом содержания хлоридов в системе, Cl быстро накапливается в алюмосиликатном расплаве при постоянном содержании H_2O . В области существования двухфазного флюида содержания Cl и H_2O в алюмосиликатном расплаве, достигнув максимальных величин, остаются близкими к постоянным значениям. С дальнейшим увеличением содержания хлоридов и переходом флюида в гомогенный высококонцентрированный флюид-расплав, в алюмосиликатном расплаве при постоянном содержании Cl начинает уменьшаться содержание H_2O . 2). Второй тип совместного концентрирования Cl и H_2O в алюмосиликатном расплаве реализуется в

области более высокого давления и низкой температуры при отсутствии области несмесимости во флюиде. При этом в присутствии гомогенного водно-хлоридного флюида, по мере увеличения общего содержания Cl в системе, его концентрация в расплаве плавно возрастает, а концентрация H_2O – падает.

Вебстер [9] рассматривает также вероятные изменения содержаний Cl и H_2O в остаточном алюмосиликатном расплаве и в отделяющихся флюидных фазах в ходе различных магматических процессов. 1). Например, в процессе эвтектической кристаллизации кварца и полевого шпата из гаплогранитного ненасыщенного летучими расплава, Cl и H_2O будут прогрессивно накапливаться в остаточном расплаве. 2). В случае изобарической кристаллизации алюмосиликатного расплава, насыщенного летучими компонентами, поведение Cl и H_2O будет зависеть от числа фаз выделяющегося флюида. Концентрации Cl и H_2O в остаточном расплаве либо будут обратно пропорциональны друг другу (одна флюидная фаза), либо близкими к постоянным максимальным величинам (две флюидные фазы). 3). В случае декомпрессионной дегазации насыщенного летучими расплава возможны довольно сильные вариации содержания H_2O в остаточном расплаве в зависимости от $P_{\text{конечного}}$ и сравнительно малые изменения содержания хлора.

К сожалению, в литературе практически отсутствуют структурные исследования строения хлорсодержащих расплавов с применением современных спектральных методов, а также исследования, описывающие механизм растворения хлора в водосодержащих алюмосиликатных расплавах. Известно, что при умеренных давлениях в алюмосиликатных расплавах сеткообразующие элементы, главным образом, кремний и алюминий, имеют четверную координацию по кислороду, образуя тетраэдры. Структура силикатного расплава на самом низком (начальном) уровне (ближний порядок) классифицируется по степени связанности тетраэдров через общий кислород, так называемая Q спецификация [11]. Она основана на типах (мостиковый или немостиковый) кислорода, которые граничат с Si или Al. Различают структуры от максимальной степени связанности – Q_4 , когда один тетраэдр связан с четырьмя другими, до свободных – Q_0 тетраэдров. Распределение тетраэдров неоднозначно задается составом в силу возможности диспропорционирования средне-связанных Q_3 частиц на полимеризованные Q_4 и линейно-связанные Q_2 частицы. Соотношение этих частиц успешно изучается путем анализа ИК спектров в области деформационных колебаний $850\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ [11, 12].

В этой работе нами использован другой подход к описанию структуры расплава, с точки зрения

структуры среднего порядка. Средний порядок касается сферы ближайших соседей, которые образуют минимальное замыкание. В целом, этот подход не зависит от Q спецификации. Ранее нами была охарактеризована структура среднего порядка в расплавах [13] в качестве распределения по размерам минимальных топологически неразложимых алюмокремниевых колец (топологический термин) [14]. Эти размеры меняются в узких пределах – установлены трех-, четырех- и шестичленные кольца. Четырех- и шестичленные кольца – типичные структурные элементы силикатных минералов. Кольца, состоящие из тетраэдров, в различной степени деформированы для их замыкания, и поэтому характеризуются индивидуальными Т-О-Т углами, проявляемыми в деформационных колебаниях (Т – Si и Al, элементы-сеткообразователи, О – кислород).

Наиболее деформированные трехчленные кольца имеют наибольшую частоту (полосу поглощения) при 600 см^{-1} . Трехчленные кольца установлены в сильно полимеризованных расплавах ($NBO/T = 0$), содержащих анортит. В водосодержащих кислых расплавах они практически не проявлены. Вопрос о существовании пятичленных колец остается открытым. Они не отмечены в каркасных силикатных минералах. Но с точки зрения статистики и формальной топологии они должны присутствовать, что отражается, например, в интерпретации рентгеновских данных Н. Зотовым [15]. С другой стороны, если четырехчленные кольца имеют достаточно индивидуальную полосу поглощения при 460 см^{-1} (расплав анортита), а шестичленные кольца – при $400\text{--}420\text{ см}^{-1}$ (расплав тридимита), то полосы поглощения для пятичленных колец не обнаружено. Строго говоря, должно существовать предпочтение четырех- и шестичленным размерам колец, в силу избирательности химического взаимодействия катионов-модификаторов (Na, Ca, K) с алюмокремниевым каркасом. В этом смысле можно говорить о миналах, т.е. химических соединениях в расплаве. Наша интерпретация структуры среднего порядка в расплавах недостаточно строго обоснована, так как остается формальная возможность выделения третьей полосы поглощения, отвечающей пятичленным кольцам. В этом смысле можно говорить о кажущемся (эффективном) распределении по размерам минимальных топологически неразложимых алюмокремниевых колец.

В пользу нашей интерпретации спектральных данных говорит хорошая корреляция вычисленных пропорций колец в системе $Ab\text{--}An$ и состава стекла [13]. В этой работе также было исследовано влияние воды на характер упорядочения структуры гранитного расплава, используя метод ИК-спектроскопии поглощения. С ростом содержания H_2O установлено возрастание доли шестичленных структурных алюмокремниевых колец.

В настоящей работе мы попытались применить разработанные методы для анализа воздействия воды и хлора, растворенных в гранодиоритовом расплаве, на структуру среднего порядка расплава. Таким образом, мы хотим прояснить механизм растворения хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Исходные материалы, подготовка и условия экспериментов

Исходное стекло, моделирующее гранодиоритовый состав (по расчету, в мас. %): 68.4 SiO₂, 17.9 Al₂O₃, 5.2 CaO, 4.0 Na₂O и 4.5 K₂O, было приготовлено из геля. Гелевая смесь получена по стандартной методике [16, 17]. В качестве исходных солей в большинстве случаев использовались нитраты. Конечная температура отжига составляла 600°C. Алумосиликатные стекла готовились путем вначале “сухого” плавления геля при $P \sim 1$ бар, ступенчатом подъеме температуры от 700°C до 1360°C и длительности опытов около трех суток, причем при $T \geq 1300^\circ\text{C}$ расплав выдерживали ~ 1 сутки. А затем проводили плавление измельченных в порошок стекол в “гидротермальных” условиях: при $P_{\text{общ.}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, $T = 1100^\circ\text{C}$ и длительности около суток, при f_{O_2} близкой к буферной паре Ni–NiO. Потом столбик полученного водонасыщенного стекла распиливали с помощью тонкой алмазной пилы на кусочки (~ 30 – 90 мг), которые использовались в опытах по изучению растворимости. Для опытов 234 и 235 было специально наплавлено *оптически беспузырное* водонасыщенное стекло. Для этого до плавления из измельченного в порошок стекла удаляли воздух, замещая его водой, то есть в ампулу помещали “жидкую кашу”, состоящую из приблизительно равных количеств порошкообразного стекла и H₂O.

Эксперименты по изучению растворения хлора в водосодержащем гранодиоритовом расплаве проводились при $P_{\text{общ.}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \pm 0.1$ кбар, $T = 1000 \pm 10^\circ\text{C}$ и длительности 4 сут на установках высокого газового давления с внутренним нагревом (УВГД–10000). Опыт 240 был проведен при $T = 1050^\circ\text{C}$ для получения чистого, несодержащего кристаллических фаз, стекла. Высокая температура проведения экспериментов связана с высокой температурой ликвидуса расплава [5], который исходно содержал до 5.2% CaO. В работе [5] было также показано, что продолжительности экспериментов 4 сут при используемых P – T -параметрах вполне достаточно для достижения условий близких к равновесным. Косвенно это подтверждает отсутствие различий в содержании хлора и петрогенных компонентов в краевой и

центральной частях образцов алумосиликатного стекла после опытов.

Задавая состав исходного флюида, в ампулу загружали также хлоридный раствор и смесь химических реактивов. Использовали ~ 1 н ΣCl раствор следующего состава: 0.05н HCl + 2.4 мас. % NaCl + 2.2% KCl + 0.9% CaCl₂ + 0.49% AlCl₃ · 6H₂O, а также химические реактивы: NaCl, KCl, CaCl₂²плав., AlCl₃ · 6H₂O, SiO₂²аморф. Причем соотношение веса отдельных реактивов и раствора подбирали таким образом, чтобы состав алумосиликатного расплава после опыта изменялся в минимальной степени. То есть мы стремились к тому, чтобы при различном содержании хлоридов во флюиде, составы алумосиликатного расплава после разных опытов отличались минимальным образом по соотношениям оксидов Si, Al, Ca, Na и K и результаты последующих спектроскопических исследований было легче сравнивать между собой. В опытах, не содержащих исходный хлор, использовали как чистую тридистиллированную воду, так и щелочные растворы, следующего состава: 1.7 мас. % KOH + 2.6–5.8 % Na₂SiO₃ · 9H₂O, в которые добавляли CaO, Al₂O₃, SiO₂²аморф.

Мы полагаем, что растворение хлора в алумосиликатном расплаве осуществлялось диффузионным путем из флюида. Так как в качестве исходного материала для каждого опыта использовались цельные, не растертые в порошок кусочки стекла, а хлор в исходную систему вводился только через флюид.

В платиновую ампулу (6 мм × 0.2 мм × 25 мм) засыпали предварительно перемешанную смесь хлоридов натрия, калия, кальция, алюминия и аморфного кремнезема, помещали цельный кусочек алумосиликатного стекла, завернутый в 0.1мм-платиновую фольгу, а также заливали ~ 1 н ΣCl исходный раствор; контролируя каждый этап взвешиванием с точностью 10^{-4} – 10^{-5} г. Для удаления воздуха, ампулу в течение двух минут продували аргоном и потом заваривали. Исходное весовое соотношение стекло/флюид составляло от 1 до 0.3 в пользу флюида.

После опыта платиновую ампулу тщательно протирали, взвешивали и аккуратно вскрывали. С помощью “Индикаторной бумаги универсальной” измеряли pH закалочного раствора. Закалочное стекло промывали в течение 10–20 мин в тридистиллированной воде при нагревании до 80–100°C, затем высушивали и взвешивали. Потеря веса алумосиликатного образца в процессе опыта вследствие растворения расплава или, напротив, его привес вследствие поглощения вещества из флюида обычно составляли от 0 до ± 4 отн. %.

Каждый цельный образец стекла был аккуратно разделен пополам с помощью заточенного кусочка корунда. Одна половинка образца использовалась для изготовления аншлифа, при этом

полностью выводился на поверхность поперечный разрез образца, то есть как центральная, так и краевые его части. Аншлифы просматривали на оптическом микроскопе в отраженном свете, чтобы установить, присутствуют ли в стекле кристаллические фазы, а затем определяли химический состав образцов с помощью электронного микронзонда. Другую часть образца растирали в порошок и использовали для ИК спектроскопических исследований. Для определения содержания воды из половинки образца также изготавливалась плоскопараллельная пластинка с полированными поверхностями.

Электронный микронзондовый анализ

Полный химический состав алюмосиликатных стекол после опытов определялся методом микронзондового анализа на приборе Camebax с помощью энергодисперсионного спектрометра Link, время регистрации импульсов (τ) – 100 с, диаметр зонда ~2–5 микрон, $U = 15$ кВ. Для каждого образца было проведено от 6 до 14 измерений в краевой, в центральной частях и при перемещении по всему разрезу образца, и затем использовали средние величины содержаний. Чтобы избежать заниженных определений по натрию и калию, анализ проводили при постоянном перемещении зонда по поверхности образца. Анализы некоторых образцов были продублированы при иных условиях съемки: (а) $\tau = 400$ – 200 с и (б) съемка сканированием площадки 10×10 микрон. Были также проанализированы отмеченные в отдельных опытах единичные кристаллы. Расчет концентраций производили по программе, используя метод ZAF-коррекции. Процесс определения концентраций хлора более подробно описан в работе [5].

Инфракрасная спектроскопия поглощения

Инфракрасные спектры поглощения образцов в интервале волновых чисел 300 – 800 см^{-1} были получены в цифровом виде на спектрофотометре Perkin Elmer m.983. Для получения спектров применена стандартная методика прессования таблеток KBr, содержание материала образца в которых составляло около 0.4 – 0.5% (~2 мг растертого в порошок вещества образца). Примерно для половины образцов ИК спектры были сняты дважды или даже трижды, используя материал из разных частей образца. Полученные сложные широкие асимметричные полосы ИК спектров в области частоты 300 – 600 см^{-1} аппроксимировались двумя симметричными контурами, относящимися к колебаниям четырех- и шестичленных алюмокремниевых и кремниевых колец. Использована программа для обработки спектров GRAMS.

FTIR-спектроскопия

Для определения содержания воды из каждого образца изготавливались плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 110 – 390 мкм. Измерения ИК спектров в ближней области 4000 – 6000 см^{-1} (в области обертонов и составных частей) проводились в университете г. Пиза, Италия, П. Армиенти на FTIR спектрометре. Этим методом можно проводить локальное измерение ИК-спектра при диаметре пучка в 20 – 30 мкм, выбирая путь луча между кристаллами и пузырями в недостаточно гомогенном стекле. Общее содержание воды определялось как сумма содержания ОН групп (полоса с максимумом около 4500 см^{-1}) и молекулярной воды (пик 5200 см^{-1}). Для расчета использовались формулы из [18]

$$C_{\text{H}_2\text{O}}(\text{мас. \%}) = \frac{1802A_{\text{H}_2\text{O}}}{d\rho\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

и

$$C_{\text{ОН}}(\text{мас. \%}) = \frac{1802A_{\text{ОН}}}{d\rho\epsilon_{\text{ОН}}}, \quad (2)$$

где $A_{\text{H}_2\text{O}}$ и $A_{\text{ОН}}$ – поглощение в максимуме полосы для молекулярной воды и ОН групп, ρ – плотность стекла, в г/л, d – толщина пластинки стекла, которая определялась непосредственно в точке измерения ИК спектра, в см, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\epsilon_{\text{ОН}}$ – коэффициенты мольной экстинкции, в л/моль см. Они рассчитывались по [18] в зависимости от содержания SiO_2 в образцах стекла для полосы поглощения молекулярной H_2O и полосы поглощения ОН групп.

Поправка для пересчета содержания ОН групп включена в коэффициент экстинкции. Значения поглощения для большинства образцов измерялись два–четыре раза в отдаленных друг от друга точках.

Измерение плотности образцов

Для расчета содержания воды в образцах закладного стекла по данным FTIR-спектроскопии нужно знать плотность этих стекол. Измерение плотности образцов проведено с помощью термоградиентного прибора ТГП–1. Использован метод двух эталонов, а в качестве рабочей жидкости применялась смесь бромформа с небольшим количеством абсолютированного спирта. Определение выполнено Т.В. Прасол. Результаты приведены в табл. 1.

ТЕМ-микроскопия

Образцы 222 (содержит 0.96% Cl) и 224 (не содержит хлора) были исследованы на просвечи-

Таблица 1. Условия экспериментов ($T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар), плотности и составы гранодиоритового стекла после опытов по данным микрозондового анализа и различные молярные соотношения

№ опытов	$C_{\text{исх. р-ра}}, \%$ MeCl_4^*	$\text{pH}_{\text{зак}}^{5*}$	$V_{\text{крист. фаз}}, \%$ 6*	ρ^{7*} г/см^3	SiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	Cl^{8*}	A/CNK^{9*}	NK/A^{9*}	ANC/S^{9*}	ANCK/S^{9*}
214 (исходное) ^{1*}	–	6	–	–	70.45	4.9	3.6	4.35	16.6	0	0.852	0.638	0.451	0.530
215	–	5	–	–	70.6	4.7	3.6	4.25	16.7	0	0.876	0.630	0.449	0.526
223	–	6	–	–	66.9	5.0	5.4	5.2	17.3	0	0.733	0.839	0.541	0.641
224	–	6	–	2.37	68.1	4.9	4.4	5.45	17.2	0	0.780	0.764	0.500	0.602
228	1.7	1	до 5% Pl	–	69.7	5.2	3.7	4.0	17.1	0.08	0.861	0.609	0.472	0.545
241	3.8	1	–	–	70.15	4.45	4.15	4.45	16.4	0.27	0.831	0.710	0.458	0.539
242	4.8	≤ 1	–	2.35	69.2	4.5	4.5	5.0	16.1	0.53	0.767	0.796	0.470	0.562
216	7.3	< 1	–	–	68.4	4.6	4.5	5.2	16.3	0.86	0.762	0.799	0.480	0.577
222	9.9	< 1	–	–	68.0	4.8	4.3	5.1	16.8	0.96	0.788	0.750	0.489	0.585
234 (без пузырей) ^{2*}	10.9	≤ 1	–	–	69.0	4.2	4.4	5.2	16.4	0.70	0.800	0.785	0.469	0.565
230	37.3	< 1	–	2.33	69.9	2.5	4.7	5.6	16.5	0.55	0.900	0.836	0.447	0.549
231	57.2	< 1	5–10% $Pl + ?Q$	–	70.6	2.7	4.1	5.2	16.7	0.56	0.966	0.741	0.432	0.526
217 (бол. дефиц. Ca) ^{3*}	69.2	< 1	?	–	70.8	1.2	4.5	5.6	17.1	0.65	1.093	0.787	0.426	0.527
220	71.0	≤ 1	5–10% Pl	–	71.15	4.1	3.75	3.6	16.95	0.48	0.967	0.594	0.445	0.509
225	75.3	≤ 1	5–10% Pl	–	72.1	3.8	3.4	4.0	16.1	0.58	0.957	0.616	0.411	0.482
218 (бол. дефиц. Ca) ³	87.1	1	5–10% $Mul-Sil$	–	72.5	0.3	3.7	5.7	16.9	0.78	1.320	0.725	0.378	0.478
235 (без пузырей) ²	88.6	2	до 5% Pl	–	72.6	3.6	3.8	4.4	14.9	0.63	0.849	0.739	0.396	0.474
240 ($T = 1050^\circ\text{C}$)	88.7	< 1	–	2.33	70.7	3.5	3.8	4.6	16.6	0.75	0.943	0.677	0.434	0.517
221	91.0	5	5–10% Pl	–	70.7	4.55	4.7	2.55	16.85	0.62	0.898	0.623	0.479	0.525
227	94.2	–	5–10% Pl	–	70.8	4.0	4.0	3.9	16.8	0.33	0.929	0.643	0.450	0.520
244	97.5	?1–1.5	?	2.33	72.3	2.4	3.9	4.8	15.9	0.58	0.994	0.731	0.399	0.484

^{1*} Водонасыщенное алумосиликатное стекло, которое использовали непосредственно в опытах по изучению растворимости в нем хлоридов.

^{2*} В качестве исходного использовано специально наплавленное *оптически беспузырное* водонасыщенное стекло.

^{3*} Алумосиликатное стекло после эксперимента резко обеднено кальцием.

^{4*} Рассчитанное общее содержание хлоридов в исходном растворе, в пересчете на хлорид одновалентного металла и без учета содержания SiO_2 .

^{5*} pH закалочного раствора, измеренное с помощью полосок “Индикаторной бумаги универсальной”.

^{6*} Эти алумосиликатные стекла после эксперимента содержали отдельные кристаллы плагиоклаза (Pl) и, реже, кварца (Q). В оп. 218 установлены волокнистые кристаллы муллита или смеси муллита с силлиманитом.

^{7*} ρ – плотность гранодиоритовых стекол после опытов измерена с помощью термодифференциального прибора ТДП-1.

^{8*} Погрешность определения σ_{Cm} – от 0.04 до 0.06 мас. % (подробности в тексте и в [5]).

^{9*} A/CNK – молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, NK/A – то же $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$, ANC/S – то же $(\text{Al} + \text{Na} + \text{Ca})/\text{Si}$, ANCK/S – то же $(\text{Al} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{K})/\text{Si}$.

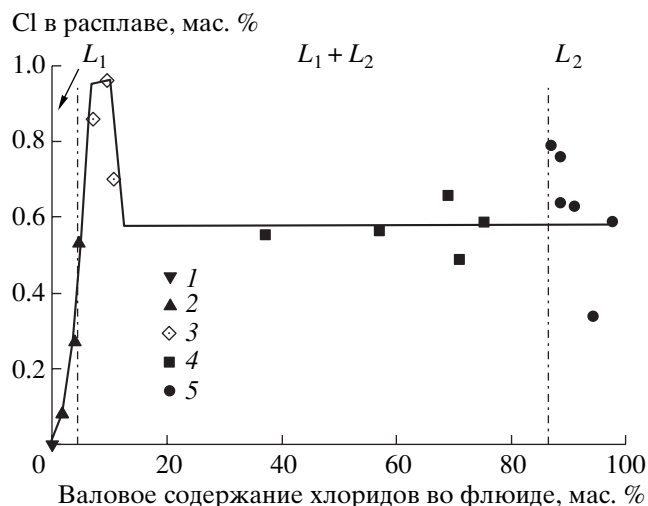


Рис. 1. Зависимость содержания хлора в гранодиоритовом расплаве от валового содержания хлоридов во флюиде. L_1 и L_2 — соответственно, области парового и солевого флюидов, $L_1 + L_2$ — область сосуществования этих двух флюидов. 1 — опыты без хлора, 2 — L_1 флюид, 3 и 4 — ($L_1 + L_2$) флюид, из них 3 — опыты с повышенным содержанием хлора в расплаве, 5 — L_2 флюид.

вающем электронном микроскопе ICX (ТЕМ-микроскопия) при увеличении $\times 100000$. Анализ растертых в порошок образцов проведен В.И. Николайчиком, ИПТМ РАН, п. Черноголовка, Московская обл. В результате не было установлено видимых различий между аморфным веществом из этих двух образцов. В аморфных частицах стекла из образца 222 не наблюдалось выделений кристаллических фаз, которые можно было бы принять за хлориды. То есть можно предположить, что в процессе наших экспериментов происходило равномерное распределение хлора в объеме алюмосиликатного расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворимость хлора в расплаве модельного гранодиорита

Полученные экспериментальные результаты по растворимости хлора в водонасыщенном расплаве модельного гранодиорита при его взаимодействии с водно-солевым флюидом сложного состава приведены в табл. 1. Валовое содержание хлоридов в исходном растворе (в пересчете на хлорид одновалентного металла, MeCl) изменяли через 1–25 мас. % в широком диапазоне от 0 до ~98%. В опытах 217 и 218 закалочные гранодиоритовые стекла оказались резко обедненными кальцием в результате его выноса во флюид. В последующих опытах, используя исходный водно-солевой раствор, обогащенный кальцием, мы добивались, чтобы состав алюмосиликатного стек-

ла после опыта изменялся в минимальной степени. В некоторых опытах закалочные стекла содержали отдельные кристаллы плагиоклаза и, реже, кварца, в количестве не более 5–10 об. %. По данным микрозондового анализа плагиоклаз имеет состав лабрадора (в мас. %: 53.5 SiO₂, 29.1 Al₂O₃, 13.2 CaO, 3.5 Na₂O и 0.5 K₂O) и, реже, битовнита и чистого анортита (45.6 SiO₂, 34.7 Al₂O₃, 19.1 CaO, 0.3 Na₂O и 0.3 K₂O). В оп. 218 установлены волокнистые кристаллы муллита (~27.2 SiO₂ и ~72.8 Al₂O₃) или смесь муллита с силлиманитом.

На рис. 1 показано содержание хлора в алюмосиликатном расплаве в зависимости от валового содержания хлоридов во флюиде. При P – T -параметрах наших экспериментов изучаемая система находится в области двухфазного флюида в весьма широком диапазоне содержания в нем хлоридов. На основании работ [19–21] можно ориентировочно оценить этот диапазон от ~1–4.5 до ~80–95 мас. %. На рис. 1 показаны области малоплотного парового (L_1) и солевого (L_2) флюидов, а также область совместного существования двух этих флюидов ($L_1 + L_2$). Как мы видим, в области парового флюида (L_1) растворимость хлора в расплаве сравнительно невелика 0.1–0.5%, но возрастает достаточно быстро с увеличением содержания хлора в системе. В этой области коэффициент распределения хлора между флюидом и расплавом ($D_{\text{fluid/melt}}$) меньше десяти. Растворимость хлора в расплаве достигает своего максимума (до 0.96%) в равновесии с двухфазным флюидом, при сравнительно небольшом общем содержании хлоридов во флюиде (~7–11 мас. %). При дальнейшем повышении валового содержания хлоридов во флюиде растворимость хлора в гранодиоритовом расплаве несколько понижается до 0.5–0.65 мас. % и остается примерно на этом постоянном уровне в равновесии с флюидными фазами с “валовым” содержанием более ~15% MeCl. Мы не наблюдаем заметного увеличения содержания хлора в магматическом расплаве даже в присутствии гомогенного почти безводного хлоридного флюида-расплава (~94–98% MeCl в исходном флюиде).

В табл. 1 приведены некоторые, рассчитанные по составу закалочных стекол, молярные соотношения: Al₂O₃/(CaO + Na₂O + K₂O), (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃, (Al + Na + Ca)/Si и (Al + Na + Ca + K)/Si (сокращенно A/CNK, NK/A, ANC/S, ANCK/S, соответственно), — которые, по результатам предшествующих исследований [5, 7] и др., способны контролировать растворимость хлора в алюмосиликатных расплавах различного состава. Согласно [22], почти все образцы попадают в область метаглиноземистых составов (A/CNK < 1, NK/A < 1), часть из которых в опытах с солевым или двухфазным флюидом приближается к субглиноземистым (A/CNK ~1). И только образцы из двух опытов, со стеклом, резко обедненным каль-

цием, попадают в область пересыщенных глиноземом составов ($A/CNK > 1$).

Из четырех мольных отношений, приведенных в табл. 1, при построении корреляционных зависимостей мы использовали два наиболее подходящих – A/CNK и ANC/S , которые в качестве интегральных показателей хорошо характеризуют состав расплава в исследуемой системе. Показатель A/CNK , обратный коэффициенту агпаитности, характеризует повышенную глиноземистость или щелочность состава относительно полевошпатового компонента. Второй показатель ANC/S отражает отношение полевошпатовых и кварцевого компонентов в составе. При интерпретации результатов наших экспериментов использование отношения NK/A может приводить к неверным выводам (например, рис. 3 и описание к нему в тексте). При использовании отношения ANC/S мы получали на графиках зависимости, подобные таковым с ANC/S , но выраженные менее четко.

На рис. 2 показана зависимость содержания хлора в расплаве от изменения мольного отношения A/CNK , характеризующего состав расплава. Несмотря на наше стремление свести к минимуму изменения состава расплава в процессе опыта, величина A/CNK в наших опытах изменялась в диапазоне от 0.73 до 1.0 и более (табл. 1). Прямые линии показывают хорошо выраженные отрицательные (так как мы находимся в области составов, обогащенных щелочами и кальцием) корреляции между хлором и A/CNK . Линия 1 – ненасыщенный хлоридами расплав, в области доминирования парового флюида L_1 . Линия 2 – опыты с повышенным содержанием хлора в расплаве ($A/CNK \sim 0.76–0.80$). Линия 3 – опыты в присутствии двухфазного и солевого флюидов ($A/CNK \sim 0.85–0.99$ и более). С увеличением избытка кальция, натрия и калия относительно полевошпатового минала, содержание хлора в составе расплава возрастает. На этот тип зависимости, как показано в [5], неоднократно обращали внимание многие исследователи. Показанные на рисунке корреляционные прямые 2 и 3, вероятно, связаны с двумя описанными ниже механизмами вхождения хлора в структуру расплава.

На рис. 3 представлена зависимость содержания хлора в расплаве от мольного соотношения NK/A . Две прямые линии, ограничивающие поле с хлорсодержащими опытами, наглядно показывают прямую корреляционную зависимость между содержанием хлора и данным мольным отношением в составе расплава. Такая зависимость, казалось бы, противоречит результатам предыдущих исследований [5], так как в расплавах с отношением NK/A меньше единицы зависимость должна быть обратной. Однако в действительности, поскольку в нашей системе присутствует еще и кальций, состав расплава суммарно обогащен

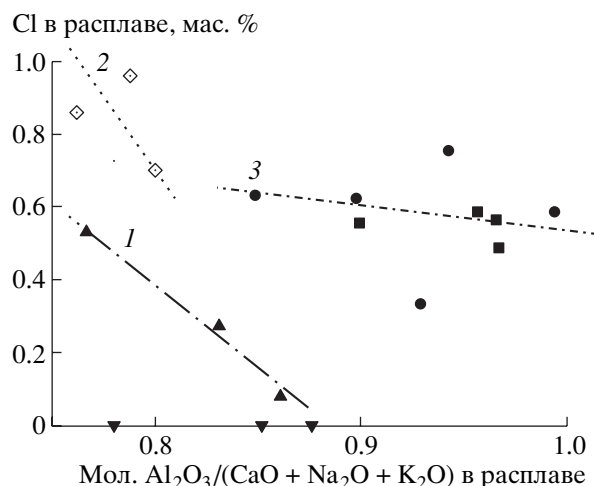


Рис. 2. Корреляции между содержанием хлора в расплаве и мольным отношением $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ в составе расплава. 1 – опыты в области парового флюида L_1 , расплав ненасыщен хлоридами, 2 – опыты с повышенным содержанием хлора в расплаве в присутствии двухфазного флюида и 3 – опыты в присутствии двухфазного и солевого флюидов. Остальные обозначения как на рис. 1.

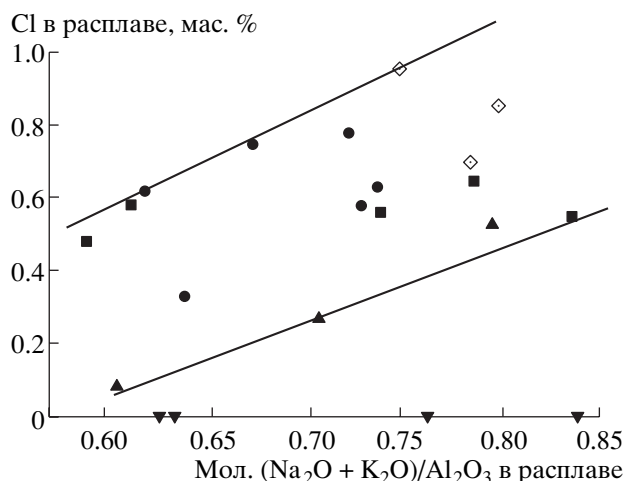


Рис. 3. Зависимость содержания хлора в составе гранодиоритового расплава от величины мольного соотношения $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$. Две прямые линии ограничивают поле с хлорсодержащими опытами. Обозначения как на рис. 1.

натрием, калием и кальцием, относительно полевошпатового минала и, для получения верных корреляционных зависимостей, следует использовать соотношения $(CaO + Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ или A/CNK (например, рис. 2).

На рис. 4 показана зависимость содержания хлора в расплаве от мольного соотношения ANC/S , величина которого в наших опытах изменялась в диапазоне от ~ 0.4 до 0.54 (табл. 1). Вертикальная линия соответствует линии 1 на рис. 2 и подчеркивает постоянство соотношения $ANC/S \sim 0.46–0.47$, в области доминирования парового флюида L_1 (составы ненасыщены по хлору). Горизонтальная

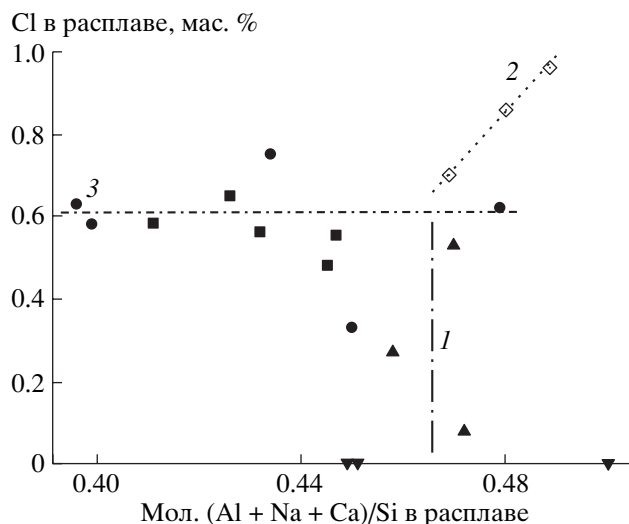


Рис. 4. Зависимость содержания хлора в составе расплава от величины мольного соотношения (Al + Na + Ca)/Si. Обозначения как на рис. 1 и 2.

линия соответствует линии 3 на рис. 2 и показывает, что в присутствии двухфазного и солевого флюида в наших экспериментах соотношение ANC/S изменялось от ~ 0.40 до 0.45 (0.48) при содержании хлора ~ 0.5 – 0.7 мас. %. От пересечения линий 1 и 3 отходит линия 2 – это опыты с повышенным содержанием хлора в составе расплава, при этом отношение ANC/S увеличивается до ~ 0.47 – 0.49 .

Результаты анализа ИК спектров образцов закаленного стекла

В табл. 2 представлены результаты анализа ИК спектров образцов гранодиоритовых стекол, которые мы выразили в виде отношения шестичленных колец к сумме четырех- и шестичленных. Эта доля, или структурный параметр α , варьирует в изученных образцах в пределах ~ 0.60 – 0.76 . Следует отметить, что это отношение условное, а не строго количественное. Мы понимаем, что кольца в аморфном стекле могут быть деформированы случайным образом. Вероятно, возможны перекрытия. Часть деформированных Т-О-Т связей из четырехчленных колец может иметь углы равные шестичленным. Не вполне ясно и каково содержание пятичленных колец. Поэтому отношение можно рассматривать как относительный показатель, который отражает преобразование структуры, а не абсолютная доля тех или иных структурных единиц.

На рис. 5, в качестве примера, показан результат аппроксимации асимметричной полосы ИК спектра водо- и хлорсодержащего стекла двумя симметричными контурами, отвечающими шести- и четырехчленным кольцам. На рис. 6 представлены две гистограммы распределений, пока-

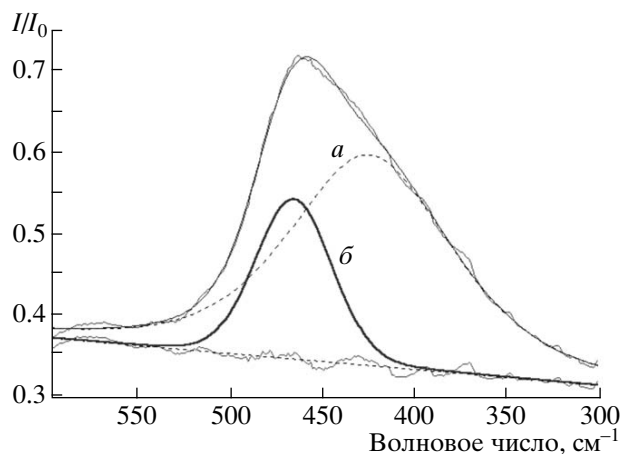


Рис. 5. Пример спектра инфракрасного поглощения водо- и хлорсодержащего стекла. Показан результат аппроксимации двумя симметричными контурами, отвечающими (а) – шести- (423 см^{-1}) и (б) – четырехчленным (465 см^{-1}) кольцам. Нижние линии представляют базовую линию и график невязки.

зывающие положение максимумов колебаний, отвечающих шести- (в среднем частота 423 см^{-1}) и четырехчленным (465 см^{-1}) кольцам в ИК спектрах всех проанализированных стекол по результатам аппроксимации. Сайкс и Кубицкий [23] предсказывают частоты в диапазоне 480 – 490 см^{-1} для деформационных колебаний четырехчленных колец. Зайферд и др. [24] указывают для сухих стекол интервал 480 – 490 см^{-1} для этой полосы. Кварцевое стекло имеет характерную полосу при 437 см^{-1} [25], что больше значения принимаемого нами для шестичленных колец. Смещение может быть связано с тем, что часть алюминия, по-видимому, входит в шестичленные кольца, а это приводит к смещению аналогичных колебаний для четырех- и трехчленных колец к более низким частотам. Воспроизводимость измерений и аппроксимации проверена путем повторных измерений других частей образцов. Максимальное отклонение от среднего составляет ± 0.02 (~ 3 отн. %).

На рис. 7 показано, что величина структурного параметра α изменяется неоднозначно при изменении содержания хлора в составе расплава. Полученные результаты можно представить в виде двух зависимостей, с которыми, возможно, связаны два рассмотренных ниже механизма растворения хлора в структуре расплава. Во-первых, увеличение содержания хлора в составе расплава от 0 до ~ 0.65 мас. % сопровождается ростом величины α , довольно резким вначале, от ~ 0.64 до ~ 0.70 , а затем весьма постепенным, от 0.70 до ~ 0.74 . Эти изменения соответствуют переходу четырехчленных полевошпатовых элементов алюмокремниевой сетки в шестичленные тридимитоподобные структурные элементы. Во-вторых, результаты, полученные для образцов с “ано-

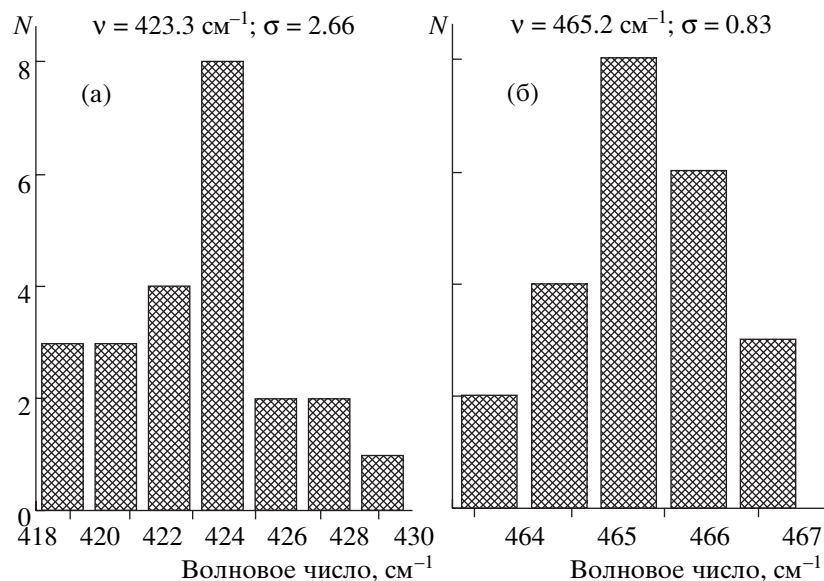


Рис. 6. Гистограммы распределений, характеризующие положение максимумов колебаний в ИК спектрах всех проанализированных стекол, по результатам аппроксимации отвечающих (а) шестиленным (423 см⁻¹) и (б) четырехчленным (465 см⁻¹) кольцам.

мально” повышенным содержанием хлора в составе расплава, от ~0.70 до 0.96 мас. %, образуют противоположно направленную зависимость. В этих образцах величина структурного параметра α уменьшается до 0.66–0.70 и сближается с величиной α для закалочных стекол, исходно не содержащих хлор.

Для того чтобы оценить влияние изменений в составе гранодиоритового стекла на величину структурного параметра α , по данным, приведенным в табл. 1 и 2, были рассчитаны коэффициенты корреляции между средними значениями α и различными мольными соотношениями, а также между α и содержанием отдельных элементов в составе стекла. Установлена значимая корреляция между структурным параметром α и такими характеристиками состава: A/CNK ($R = +0.85$), ANC/S ($R = -0.95$), SiO₂ ($R = +0.88$) и CaO ($R = -0.69$). На рис. 8 показано, как изменяется величина структурного параметра α в зависимости от мольного соотношения A/CNK. Видно, что повышение величины A/CNK от ~0.73 до 0.97 сопровождается увеличением относительной доли шестиленных колец. В то же время при увеличении A/CNK больше единицы структурный параметр α стабилизируется на уровне ~0.73 и дальше не возрастает. Таким образом, избыток щелочей и кальция в составе расплава делает более устойчивыми четырехчленные полевошпатовые структурные единицы (уменьшение величины α). На рис. 9 показано, как изменяется величина структурного параметра α в зависимости от мольного отношения ANC/S. Видно, что увеличение величины ANC/S от ~0.4 до ~0.54 сопровождается постепенным уменьшением величины α , то есть увеличением

относительной доли четырехчленных колец в структуре закалочного стекла.

Общее содержание H₂O и содержания OH⁻ и молекулярной воды в составе гранодиоритового стекла

В табл. 2 представлены результаты определения содержания различных форм H₂O в образцах гранодиоритовых стекол, а также отношение содержания OH⁻ групп к общему содержанию воды (OH⁻/H₂O_Σ) и суммарное содержание хлора и воды Σ(Cl + H₂O_Σ). Определено, что общее содержа-

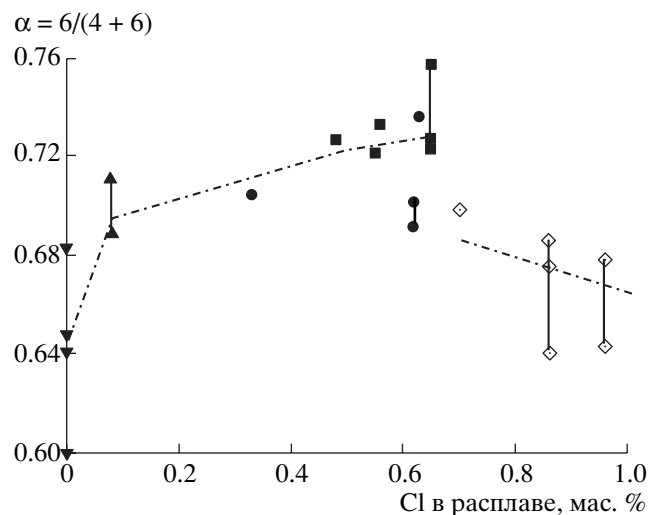


Рис. 7. Зависимость величины структурного параметра α от содержания хлора в составе гранодиоритового стекла. Точки, относящиеся к одному опыту, соединены вертикальной линией. Остальные обозначения как на рис. 1.

Таблица 2. Структурные характеристики и содержания различных форм H_2O в составе гранодиоритовых стекол

№ опытов	$\alpha = 6/(4 + 6)^{1*}$			ρ^{4*} , г/л	Толщина пластины, см	ρ^{4*}	Поглощение OH^-	ϵ_{OH}^{4*} , л/моль см	Поглощение $H_2O_{мол.}$	$\epsilon_{H_2O}^{4*}$, л/моль см	$H_2O_2^{5*}$, мас. %	OH^-^{5*} , мас. %	$H_2O_{молек.}^{5*}$, мас. %	$OH^-/H_2O_2^{6*}$	$\Sigma(Cl + H_2O_2)^{6*}$
	I^2	II^{2*}	III^{2*}												
215	0.683		плохой спектр	2370	0.0195	2370	0.0484	1.09	0.0841	1.25	4.35	1.73	2.62	0.398	4.35
223		0.602			0.0194		0.0510		0.0880		4.57	1.82	2.75	0.399	4.57
					0.0386	2370	0.049	1.13	0.094	1.30	4.71	1.76	2.95	0.374	4.71
224		0.647	0.640				0.0871		0.1613		3.96	1.52	2.44	0.384	3.96
					0.0353		0.0878		0.1608		3.97	1.53	2.44	0.385	3.97
							0.092		0.168		4.53	1.75	2.78	0.386	4.53
228		0.689	0.711	2350	0.0251	2350	0.0652	1.19	0.1304	1.37	4.58	1.67	2.91	0.365	4.66
							0.0679		0.1296		4.63	1.74	2.89	0.376	4.71
216	0.640	0.686	0.675	2340	–	2340	–	1.14	–	1.32	4.52	1.54	2.98	0.341	5.38
222		0.643	0.678	2340	0.0123	2340	0.0268	1.13	0.0527	1.30	4.02	1.48	2.54	0.368	4.98
							0.0279		0.0553		4.21	1.55	2.66	0.368	5.17
							0.0298		0.0551		4.30	1.65	2.65	0.384	5.26
					0.011		0.028		0.051		4.48	1.73	2.75	0.386	5.44
234 (без пузырей)			0.698	2340	0.02265	2340	0.061	1.16	0.105	1.34	4.44	1.78	2.66	0.401	5.14
230			0.721	2335	0.0213	2335	0.0575	1.20	0.1083	1.38	4.58	1.74	2.84	0.380	5.13
			сдвиг (419)				0.0574		0.1128		4.70	1.74	2.96	0.370	5.25
231			0.733	2335	0.0155	2335	0.042	1.22	0.082	1.41	4.61	1.71	2.90	0.371	5.17
217 (дефицит Са)	0.758	0.722	0.727	2335	–	2335	–	1.23	–	1.42	4.52	1.68	2.84	0.372	5.17
220			0.727	2335	0.0287	2335	0.0800	1.24	0.1447	1.44	4.43	1.73	2.70	0.391	4.91
							0.0786		0.1480		4.46	1.70	2.76	0.381	4.94
					0.0285		0.084		0.148		4.61	1.83	2.78	0.397	5.09
225				2335	0.0174	2335	0.051	1.27	0.098	1.48	4.72	1.78	2.94	0.377	5.30
218 (дефицит Са)	0.729		0.726												
235 (без пузырей)			0.736		0.0223	2335	0.0611	1.22	0.1109	1.42	4.43	1.73	2.70	0.391	5.05
221		0.701	0.691	2335	0.0213	2335	0.058		0.117		4.71	1.72	2.99	0.365	5.33
					0.0128	2335	0.0318	1.23	0.0626	1.42	4.22	1.56	2.66	0.370	4.55
227			0.704				0.0352		0.0627		4.39	1.73	2.66	0.394	4.72
					0.01275		0.0333		0.064		4.37	1.64	2.73	0.375	4.70

1* Результаты анализа ИК спектров образцов закаленных стекол, выраженные в виде α -отношения доли шестичленных колец к сумме четырех- и шестичленных (подробности в тексте).

2* Три последовательно выполненные серии анализов.

3* Толщина пластинок, специально изготовленных для определения содержания воды в образцах.

4* ρ – плотность стекла, использованная при расчете содержания воды; ϵ_{OH} и ϵ_{H_2O} – коэффициенты молярной экстинкции OH^- и $H_2O_{молек.}$, рассчитанные по [18].

5* Содержание различных форм H_2O в образцах стекол: H_2O_{Σ} – общее содержание, OH^- – содержание OH^- групп, $H_2O_{молек.}$ – содержание молекулярной воды.

6* OH^-/H_2O_{Σ} – отношение содержания OH^- групп к общему содержанию воды, $\Sigma(Cl + H_2O_{\Sigma})$ – суммарное содержание хлора и воды в образцах стекла.

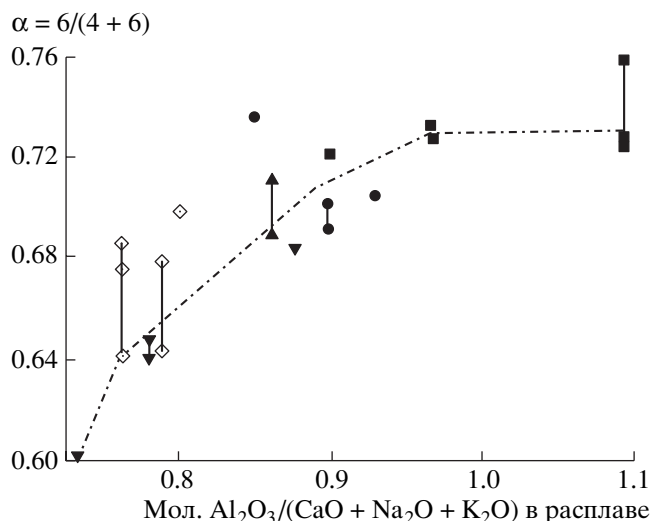


Рис. 8. Зависимость структурного параметра α от величины мольного отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ в составе стекла. Обозначения как на рис. 1 и 7.

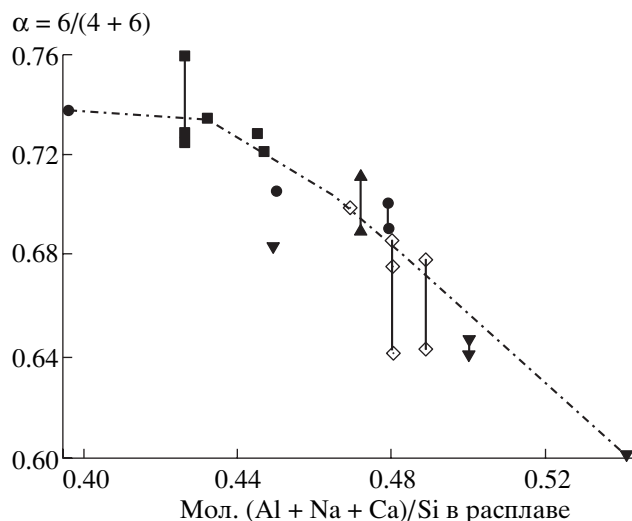


Рис. 9. Зависимость структурного параметра α от величины мольного отношения $(\text{Al} + \text{Na} + \text{Ca})/\text{Si}$ в составе стекла. Обозначения как на рис. 1 и 7.

ние воды в составе полученного гранодиоритового стекла составляет $\sim 4.2\text{--}4.6$ мас. %.

На рис. 10 приведена зависимость общего содержания H_2O в составе гранодиоритового стекла от величины мольного соотношения A/CNK . С некоторой долей условности, полученные данные можно разделить на две группы, аналогично рассмотренному выше делению по содержанию хлора в расплаве и по величине структурного параметра α в зависимости от величины A/CNK . Для обогащенных щелочами и кальцием составов стекла ($\text{A/CNK} = 0.73\text{--}0.80$) общее содержание воды чуть меньше и составляет в среднем $\sim 4.2\text{--}4.5$ мас. %; а для остальных более глиноземистых составов ($\text{A/CNK} = 0.86\text{--}1.09$) общее содержание воды чуть больше — $\sim 4.5\text{--}4.6$ мас. %.

На рис. 11 показано отношение содержания OH^- групп к общему содержанию воды в закалочных стеклах. В целом, мы не видим заметных различий в содержании обеих форм растворенной в стекле воды. Распределение воды по формам (гидроксил и молекулярная вода) в закалочных стеклах не зависит от содержания хлора и агпаитности расплава, оставаясь приблизительно постоянным ($\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_\Sigma = 0.38 \pm 0.02$).

Установлена значимая корреляция между содержанием хлора и суммарным содержанием хлора и воды в составе гранодиоритового стекла ($R = +0.90$). На рис. 12 показано, что суммарное содержание хлора и воды $\Sigma(\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_\Sigma)$ в образцах стекла минимально в несодержащих хлор опытах ($\sim 4.2\text{--}4.5$ мас. %), затем возрастает в опытах с предположительно однофазным паровым и солевым флюидами, до ~ 4.7 мас. %, и, наконец, достигает максимального постоянного уровня ($\sim 5.1\text{--}5.3$ мас. %) для всех опытов с двухфазным флюи-

дом, как с нормальным, так и с “аномально” повышенным содержанием хлора в стекле. Можно предположить, что в опытах с “аномально” повышенным содержанием хлора, вода и хлор начинают конкурировать друг с другом за одинаковые структурные позиции в расплаве.

ДИСКУССИЯ

Корреляционный анализ

Экспериментально изученная многокомпонентная, хотя и модельная, система оказалась слишком сложной для анализа на основе приведенных выше парных корреляционных зависимостей. По-

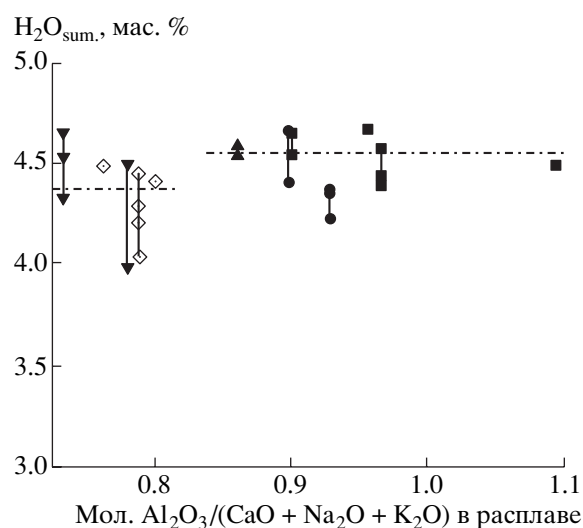


Рис. 10. Общее содержание воды как функция мольного отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ в составе гранодиоритового стекла. Обозначения как на рис. 1 и 7.

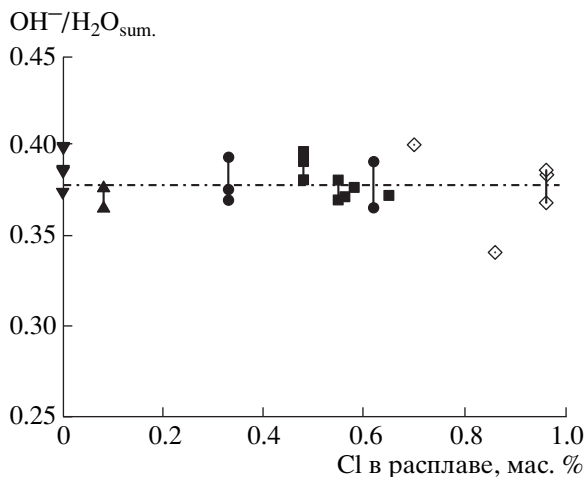


Рис. 11. Отношение содержания OH^- групп к общему содержанию воды в составе гранодиоритового стекла в зависимости от содержания хлора в этом стекле. Обозначения как на рис. 1 и 7.

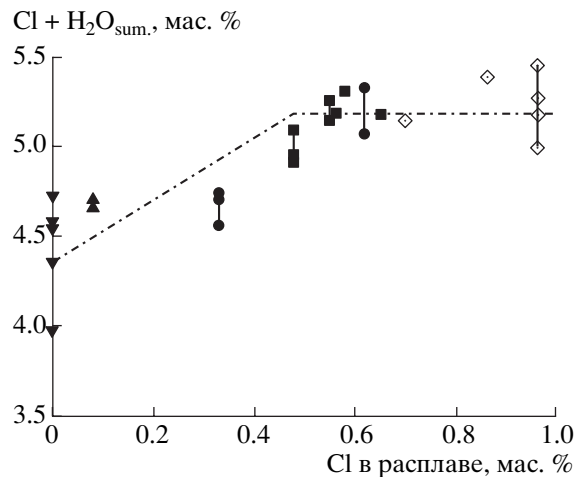


Рис. 12. Зависимость суммарного содержания H_2O и Cl в составе гранодиоритового стекла от содержания хлора в этом стекле. Обозначения как на рис. 1 и 7.

этому полученные данные по структуре и составу образцов гранодиоритового стекла были описаны множественной линейной регрессией:

$$\alpha = 0.3216 + 0.3177(A/\text{CNK}) + 0.0179C_{\text{H}_2\text{O}} + 0.0177C_{\text{Cl}}. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции, $R = +0.87$ (рис. 13).

Множественная линейная регрессия для совокупности случайных величин, в нашем случае для структурного параметра α , содержания воды, содержания хлора и мольного отношения A/CNK , характеризуется множественным коэффициентом корреляции R . Он показывает, насколько вариации α связаны с вариациями параметров, выбранных в качестве независимых случайных величин, в линейной функции регрессии:

$$\alpha - \bar{\alpha} = a_1(A/\text{CNK}) + a_2C_{\text{H}_2\text{O}} + a_3C_{\text{Cl}}. \quad (4)$$

Если параметр α однозначно задается значениями параметров, выбранных в качестве независимых, то $R = 1$. Если они абсолютно независимы, то $R = 0$.

Для регрессионного анализа мы использовали полную совокупность данных, приведенных в табл. 2 и 1. Для выбранной совокупности полученных данных, R принимает достаточно большое значение, равное 0.87, что свидетельствует о тесной корреляции рассматриваемых величин. Можно отметить, что значение коэффициентов $a_2 = a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $a_3 = a_{\text{Cl}}$ в нашем случае близки по порядку величины между собой и к аналогичному коэффициенту пропорциональности содержания воды с величиной структурного параметра α в гранитном расплаве по [13]. В то же время значение коэффициентов $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и a_{Cl} значительно мень-

ше значения коэффициента $a_1 = a_{A/\text{CNK}}$, характеризующего общий состав расплава. Учитывая зависимость мольного отношения A/CNK от содержания катионов можно показать, что влияние натрия и калия на структурный параметр α близко по порядку величины с влиянием хлора и воды.

Обсуждение экспериментальных результатов

Следовало ожидать, что, с увеличением концентрации хлоридов во флюидных фазах, содержание Cl в гранодиоритовом расплаве будет возрастать в присутствии гомогенного парового флюида, оставаться постоянным в области двух-

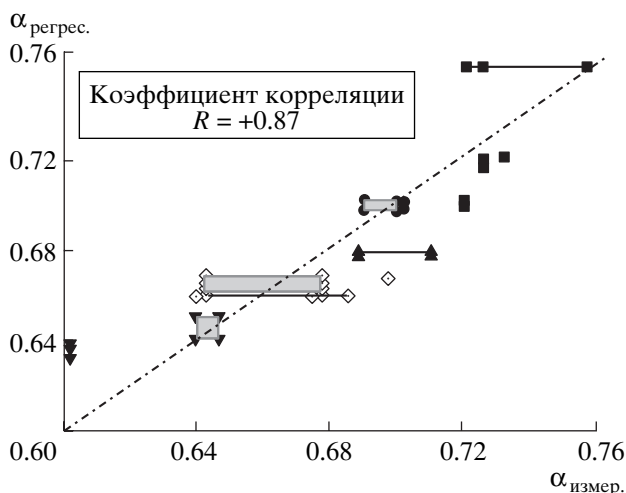


Рис. 13. Результаты множественной линейной регрессии структурного параметра α от величины A/CNK , содержания воды и содержания хлора в составе закалочного гранодиоритового стекла. Точки, относящиеся к одному опыту, соединены линией или образуют прямоугольник. Остальные обозначения как на рис. 1.

фазного флюида и оставаться на том же уровне или увеличиваться при гомогенном солевом флюиде. При этом содержание H_2O в расплаве будет оставаться постоянным в случае гомогенного парового или двухфазного флюидов и уменьшаться по мере уменьшения величины активности воды в области однофазного солевого флюида. Полученные нами зависимости лишь отчасти совпадают с этими закономерностями, приводимыми Вебстером и другими исследователями [3–10].

В соответствии с нашими экспериментальными результатами выделяется область “аномально” повышенной растворимости хлора в гранодиоритовом расплаве (до 0.9–1 мас. %) в присутствии двухфазного флюида, суммарно относительно невысокой концентрации ~7–11 мас. % $MeCl$. Наверное, было бы логичнее представить максимум на кривой растворимости хлора принадлежащим однофазному флюиду. А падение и примерное постоянство переходом в двухфазную область. Но, в соответствии с [19–21], кажется маловероятным, что при P – T -параметрах наших экспериментов распад на две фазы водно-хлоридного флюида происходит при концентрации $MeCl$ не менее 10 мас. %. Мы полагаем, что этот максимум концентрации хлора связан с различиями в составе расплава (повышением алкаитности: отношение A/CNK уменьшается от 0.90–1.09 до 0.76–0.80, а ANC/S увеличивается от 0.41–0.48 до 0.47–0.54, соответственно). Хотя возможно, что различия в составе расплава, в свою очередь, связаны с флюидно-расплавным взаимодействием. Эти изменения состава расплава оказывают на растворимость хлора более заметное влияние, чем на растворимость воды. Варьируя состав исходного раствора, мы старались свести к минимуму разницу в составе закалочных стекол, но, видимо, полу-

ченные различия все-таки сказываются на результатах.

Общее содержание воды в гранодиоритовом стекле почти не изменяется для всего изученного диапазона составов, составляет ~4.2–4.6 мас. % и практически не зависит от состава сосуществующего с расплавом флюида.

Судить строго о взаимосвязи растворимости воды и хлора в магматическом расплаве трудно, поскольку растворимость зависит от свойств флюида, активности его компонентов, состава расплава и целого ряда других параметров. Для всего массива результатов выше приведена значимая парная корреляция между содержанием хлора и суммарным содержанием хлора и воды в составе гранодиоритового стекла. Для расплавов с нормальным содержанием хлора (менее ~0.7 мас. %) содержание воды приблизительно постоянно, ~4.5–4.6 мас. %, и никак не связано с растворимостью хлора. Для расплавов с “аномально” повышенным содержанием хлора содержание воды составляет ~4.2–4.5 мас. %, при этом концентрации хлора и воды становятся обратно пропорциональными друг другу, то есть хлор начинает конкурировать с водой. Можно предположить, что в этом случае растворение воды и хлора в гранодиоритовом расплаве сопровождается их взаимодействием со щелочноземельными или щелочными металлами по близкому механизму.

Образцы из наших экспериментов можно объединить в две группы, используя следующие четыре изученных свойства: различия в составе расплава (в величинах A/CNK и ANC/S), содержание хлора в расплаве, общее содержание воды в расплаве и структурный параметр α .

№ п.п.	Мол. отн. A/CNK	Мол. отн. ANC/S	Структурный параметр $\alpha = 6/(4 + 6)$	Содержание хлора в расплаве	Содержание воды в расплаве
I группа	0.73–0.80	0.47–0.54	0.60–0.70	0.7–0.96% и опыты без Cl	~4.2–4.5%
II группа	0.90–1.09	0.41–0.48	0.70–0.74	0.48–0.65% (0.33%)	~4.5–4.6% (4.3%)

В первую группу попали стекла как с “аномально” повышенным содержанием хлора, так и стекла из исходно несодержащих хлор опытов, которые по составу обогащены Ca , Na и K . Вторую группу составляют стекла из остальных опытов. Для оп. 227, с концентрированной солевой флюидной фазой, в скобках приведены выпадающие из общего ряда пониженные содержания хлора и воды. Следует отметить, что различие между содержанием воды в стеклах из этих двух групп находится в пределах разброса полученных ре-

зультатов и для подтверждения этого эффекта необходимы дополнительные данные.

Два возможных механизма растворения хлора в гранодиоритовом расплаве

Известно, что хлор в структуре расплава связан только с катионами-модификаторами сетки (Na , K , Ca , Fe и др.), в отличие от фтора, который может также вступать во взаимодействие с элементами-сеткообразователями (Si и Al). Граноди-

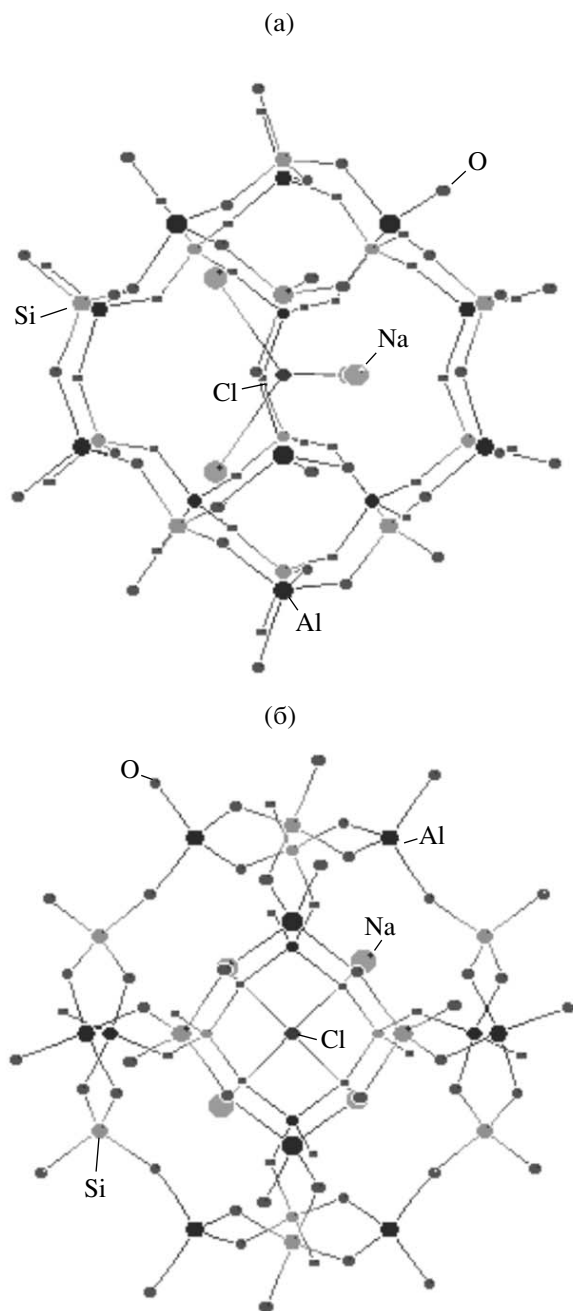


Рис. 14. Возможная позиция хлора в структуре полимеризованного гранитного – гранодиоритового расплава. а) 110- и б) 010-проекции отдельного “фонарика” структуры содалита с расположенным в центре тетраэдром из ионов Na, окружающим ион Cl. Рисунок сделан с помощью программы MolDraw (Release 4.0, 1989), авторы – P. Ugliengo, G. Borzani, D. Viterbo, G. Chiari.

оритовый расплав состоит, главным образом, из элементов тридимитовой (шестичленные кольца) и полевошпатовой (четырёхчленные кольца) структур. Полевошпатовые структурные элементы стабилизируются связанными с ними катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Можно

предположить две альтернативные гипотезы растворения хлора в гранодиоритовом расплаве.

Согласно одной из них полученные данные, исключая опыты с “аномально” повышенным содержанием хлора, можно интерпретировать с позиций структуры полимеризованного гранитного-гранодиоритового расплава. Хлориды металлов, видимо, могут образовывать растворы внедрения с алюмосиликатной сеткой (рис. 14). При этом вхождение хлоридов предпочтительно в участки с локальной структурой среднего порядка, состоящей из шестичленных тридимитоподобных алюмосиликатных колец, что согласуется с описанными выше данными по ИК-спектроскопии (рис. 7 и линия 3 на рис. 2). То есть разложение полевошпатовых структурных элементов и освобождение катионов-модификаторов в целом способствует растворению хлора в расплаве. Согласно [26], альбитовые миналы (структурные элементы расплава) в кислом расплаве не устойчивы и частично разлагаются на нефелиновые + кварцевые миналы. При этом и хлор и вода могут входить в нефелиновые миналы, образуя миналы содалита, в виде которого можно представить себе локальное окружение хлора в расплаве, исходя из структуры твердого раствора NaCl в алюмосиликате. Структура содалита $6\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$ представляет собой полый “фонарик”, состоящий из шестичленных колец (с углом Т-О-Т связей 138.5° , как в тридимите), образующих четырехчленные стыки с теми же углами Т-О-Т связей. Внутри полости находится ион хлора в тетраэдрической координации ионов Na. Плотность соединения около 2.3, что близко к плотности кислого водосодержащего расплава. Таким образом, вероятно, что ближнюю сферу хлора в расплаве образуют катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Они, помимо этого, взаимодействуют с алюмосиликатной сеткой, компенсируя избыточные заряды кислорода колец. Как показывает пример содалита, вся конструкция может быть симметричной (кубическая симметрия), что не позволяет говорить о какой-то особой связи хлора с конкретным ионом металла. Тем не менее в структуру содалита помимо натрия может входить и кальций (лазурит), а вхождение калия в подобную структуру представляется менее вероятным. Калиевый полевошпат является одним из наиболее устойчивых полевых шпатов, в котором крупный атом калия размещается в полости, которую могли бы занять хлор или вода. Это согласуется с экспериментальными данными [27], показавшими, что обогащение калием уменьшает растворимость хлора в алюмосиликатном расплаве, по сравнению с составами, обогащенными кальцием или натрием.

С другой стороны, хлор может находиться в расплаве в двух позициях: либо в координационной сфере катионов, практически не взаимодей-

ствующих с сеткой, либо в координационной сфере катионов, не потерявших такой связи. Хлор, связанный с отщепленным катионом, образует как бы микрокластер солевой фазы. Описаны переходы от растворов солей в силикатной составляющей на молекулярном уровне через микрокластеры к ликвации [28]. Истинная растворимость хлоридов в силикатных расплавах довольно мала, она и определяет растворимость хлора, например, в форме NaCl . С другой стороны, для двухвалентного кальция имеется возможность образования солей типа оксихлоридов (CaClO^-), где кислород связан с полевошпатовым структурным элементом. Хлор, связанный через кальций с сеткой, занимает вторую структурную позицию, которая насыщается дополнительно к чисто солевой. Растворение воды в расплаве, содержащем анортитовые структурные элементы, также может проходить с частичной гидратацией кальция. За эту позицию может происходить конкуренция хлора и гидроксидов. Можно предположить, что, помимо первого вышеописанного механизма, при “аномально” повышенной растворимости хлора ($\sim 0.7\text{--}0.96\%$) в исследованной системе начинает работать этот второй механизм растворения хлора. В этих стеклах структурный параметр α становится равным $0.66\text{--}0.70$, то есть количество структурных полевошпатовых единиц в таком расплаве возрастает по сравнению с хлорсодержащими расплавами из других опытов (рис. 7 и линия 2 на рис. 2). Из данных по кристаллохимии полевых шпатов роль, подобную кальцию, могут играть также Ba и, в меньшей степени, Sr. Другие двухвалентные катионы, такие как Fe и Mg, не входят в полевой шпат и, как представляется, не связываются в расплаве с полевошпатовыми элементами структуры, и поэтому их роль в отношении структурных позиций хлора в расплаве может быть иной.

Для более детального описания различных структурных позиций Ca в расплаве можно было бы применить ЯМР метод с использованием стабильного редкого изотопа ^{43}Ca . Например, в работе Завельского и Саловой [29] определены две позиции ^{23}Na в натрийсиликатном стекле. Одна более симметричная позиция приписана отщепленному натрию, вторая менее симметричная интерпретирована как связанная с сеткой. Вторая позиция переходит в первую с ростом содержания воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При $P = 1$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$ растворимость хлора в гранодиоритовом расплаве составляет $\sim 0.5\text{--}0.65$ мас. % при солевой нагрузке флюида более $\sim 15\%$ хлоридов. Общее содержание воды в гранодиоритовом стекле составляет $\sim 4.2\text{--}4.6$ мас. %. При общей солевой нагрузке двухфазного флюи-

да $\sim 7\text{--}11\%$ MeCl установлена область “аномально” повышенной растворимости хлора (до $0.9\text{--}1$ мас. %). Мы полагаем, что она связана с различиями в составе расплава (молярное отношение A/CNK уменьшается от $0.90\text{--}1.09$ до $0.76\text{--}0.80$, а ANC/S увеличивается от $0.41\text{--}0.48$ до $0.47\text{--}0.54$, соответственно). Причем эти различия в составе расплава оказывают на растворимость хлора более заметное влияние, чем на растворимость воды.

2. Содержание воды и хлора в расплаве при содержании хлора менее ~ 0.7 мас. % практически не зависят друг от друга. И только при “аномально” повышенном содержании хлора, концентрации хлора и воды становятся обратно пропорциональными друг другу. Можно предположить, что при этом хлор начинает конкурировать с водой за одинаковые структурные позиции в расплаве.

3. Имеющийся объем данных позволил выявить хорошую множественную корреляцию ($R = +0.87$) между структурным параметром α и составом расплава (отношение A/CNK), содержанием воды и содержанием хлора. Установлено, что различия в составе расплава (в величинах A/CNK и ANC/S) более заметно влияют на величину структурного параметра α по сравнению с влиянием содержаний воды и хлора в расплаве. Это подтверждают хорошие парные корреляции для всего массива результатов между структурным параметром α и молярными отношениями A/CNK , ANC/S , содержанием SiO_2 , CaO .

4. Предложено два альтернативных механизма растворения хлора в гранодиоритовом расплаве. При содержании $\sim 0.5\text{--}0.65\%$ хлор, вероятно, входит в структуру полимеризованного расплава при разложении полевошпатовых и образовании содалитовых структурных элементов. При повышенном содержании $\sim 0.7\text{--}0.96\%$ хлор, кроме этого, может связываться через двухвалентный кальций с полевошпатовыми элементами структуры. ТЕМ микроскопия показала отсутствие солевых фаз в изученных стеклах при увеличении $\times 100000$.

Авторы благодарны П. Армиенти (университет г. Пиза, Италия), определившему содержание воды в наших образцах, В.И. Николайчику (ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.) за ТЕМ-микроскопические исследования и А.В. Чичагову (ИЭМ РАН) за структурные данные по содалиту, позволившие графически представить структуру минерала. Авторы весьма признательны К.И. Шмулову, Э.С. Персикову (ИЭМ РАН), Е.Б. Лебедеву (ГЕОХИ РАН), Е.Н. Граменицкому (МГУ) и Г.П. Зарайскому (ИЭМ РАН) за квалифицированные советы и замечания и за обсуждение рукописи статьи. Работа поддержана РФФИ, гранты № 99-05-65439, 99-05-64106, 00-15-98504 и 01-05-64837.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.* Петрологическая модель эндогенного рудообразования // *Геология рудных месторождений*. 1983. № 1. С. 3–20.
2. *Candela P.A. and Piccoli P.M.* Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor / brine mixtures // *Magmas, Fluids and Ore Deposits*, ed. by J.F.H. Thompson. Mineral. Assoc. Canada, 1995. P.107–127.
3. *Малинин С.Д., Кравчук И.Ф.* Поведение хлора в равновесиях силикатный расплав – воднохлоридный флюид // *Геохимия*. 1995. № 8. С.1110–1130.
4. *Webster J.D.* Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. № 5. P.1017–1029.
5. *Чевычелов В.Ю.* О растворимости хлора во флюидонасыщенных магматических расплавах гранитоидного состава: влияние кальция // *Геохимия*. 1999. № 5. С. 522–535.
6. *Shinohara H., Iiyama J.T., Matsuo S.* Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl – KCl // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. № 10. P. 2617–2630.
7. *Webster J.D., Kinzler R.J., Mathez E.A.* Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. № 5. P. 729–738.
8. *Webster J.D., Rebbert C.R.* Experimental investigation of H₂O and Cl[–] solubilities in F-enriched silicate liquids; implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1998. V. 132. № 2. P. 198–207.
9. *Webster J.D.* Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing // *Jour. Petrol.* 1997. V. 38. № 12. P. 1793–1807.
10. *Webster J.D.* Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: experimental study from 2 to 8 kbar // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. P. 659–678.
11. *Mysen B. and Frantz J.* Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures // *Eur. J. Mineral.* 1993. V. 5. P. 393–407.
12. *Быков В.Н.* Локальная структура силикатных и природных стекол и расплавов: исследование методами колебательной спектроскопии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. (Работа выполнена в Институте минералогии УрО РАН). Москва, 2000. 41с.
13. *Симакин А.Г., Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Бондаренко Г.В.* Влияние воды на характер упорядочения структуры алюмосиликатного расплава // *Геохимия*. 1998. № 8. С. 861–864.
14. *Sykes D., Marians J.C. and Burdett J.* Geometric constraints: a refined model for the structure of silica glass // *J. Non Cryst. Solids*. 1990. V. 124. P. 1–21.
15. *Zotov N., Keppler H.* The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *Amer. Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 823–834.
16. *Hamilton D.L., Henderson C.M.B.* The preparation of silicate compositions by a gelling method // *Miner. Mag.* 1968. V. 36. № 282. P. 832–838.
17. *Roy R.* Aids in hydrothermal experimentation // *J. Am. Ceram. Soc.* 1956. V. 39. P. 145–146.
18. *Ohlhorst S., Behrens H., Holtz F.* Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH[–] and H₂O bands in rhyolitic to basaltic glasses // *Chem. Geology*. 2001. V. 174. P. 5–20.
19. *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. et Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. P. 1861–1873.
20. *Chou I.M.* Phase relations in the system NaCl–KCl–H₂O. III. Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and determinations of phase equilibrium properties in the system NaCl–H₂O to 1000°C and 1500 bars // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 1965–1975.
21. *Shmulovich K.I., Tkachenko S.I., Plyasunova N.V.* Phase equilibria in fluid systems at high pressures and temperatures // *Fluid in the crust: equilibrium and transport properties*, ed. by K.I. Shmulovich et al. 1995. Chapman & Hall. P. 193–214.
22. *Johannes W., Holtz F.* Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. *Minerals and Rocks*. № 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 335 p.
23. *Sykes D. and Kubicki J.D.* Four-membered rings in silica and aluminosilicate glasses // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 265–272.
24. *Seifert F.A., Mysen B.O. and Virgo D.* Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO₂–NaAlO₂, SiO₂–CaAl₂O₄ and SiO₂–MgAl₂O₄ // *Am. Mineral.* 1982. V. 67. P. 696–717.
25. *Matson D., Sharma S. and Philpotts J.* Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline joins // *Am. Mineral.* 1986. V. 71. P. 694–704.
26. *Simakin A.G. and Rincon J.M.* Structural thermodynamic model of the melt in the system Ab–Q // *Physics and Chemistry of Glass*. 2002 (in press).
27. *Чевычелов В.Ю., Сук Н.И.* Влияние состава магматического расплава на растворимость в нем хлоридов металлов при давлении 0.1–3.0 кбар // *Петрология*. 2003. № 1 (в печати).
28. *Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогова Г.И., Зюзева Н.А.* Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990. 109 с.
29. *Завельский В.О., Салова Т.П.* Роль натрия в механизме взаимодействия натрийсиликатного расплава с водным флюидом (ЯМР ¹H и ²³Na) // *Геохимия*. 2001. № 8. С. 829–835.