

СТРУКТУРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ И РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛ-РАСПЛАВ-ФЛЮИД ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ

О.А. Хлебородова

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
e-mail: khleborodova@kscnet.ru

Природные магмы являются сложными гетерогенными системами, включающими жидкие, кристаллические и газообразные фазы. Известно, что общее давление и давление флюида оказывают значительное влияние на характер и порядок кристаллизующихся фаз, но механизм этого воздействия в целом еще не выяснен. Обычно роль давления и влияние воды на кристаллизацию связывают с изменением структуры расплава.

Концептуальная модель атомной структуры расплава основана на лабораторных исследованиях с помощью методов ядерного магнитного резонанса и рамановской комбинационного рассеяния спектроскопии [Быков и др., 1987; Matson et al., 1983; McMillan, 1984; McMillan et al., 1982; Mysen et al., 1987; 1990 и др.]. В настоящее время известно, что силикатные расплавы имеют ближний порядок, подобный таковому в кристаллах, но дальний порядок, ясно наблюдающийся в кристаллических структурах, в расплавах отсутствует. Установлено, что в силикатных расплавах существуют структурные единицы Q^n , подобные атомным группировкам в минералах. Например, Q^4 подобны SiO_2 в кварце или $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2O_4$ в нефелине и плагиоклазах; Q^3 – $Na_2Si_2O_5$, $MgSi_2O_5$ в слоистых силикатах и стеклах; Q^2 – $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ в пироксенах, Q^0 – Mg_2SiO_4 в оливине и т.д., где n означает число мостиковых атомов кислорода в структурной единице. Мостиковый кислород связан с двумя атомами кремния, немостиковый кислород – с одним атомом кремния и с катионом-модификатором. Структурные единицы в расплаве имеют короткое время жизни и находятся в постоянном обмене друг с другом мостиковым и немостиковым кислородом. Полагают, что такая перманентная перестройка структуры расплава является главным механизмом вязкого течения [Liu et al., 1988].

В гомогенных силикатных расплавах-стеклах равновесия между структурными единицами описываются уравнениями:

$$2Q^3 = Q^4 + Q^2 \quad (1)$$

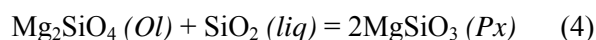
$$2Q^2 = Q^3 + Q^1 \quad (2)$$

$$2Q^1 = Q^2 + Q^0 \quad (3)$$

Константы структурных равновесий (1), (2), (3) зависят от условий – температуры и давления, а также от химического состава системы [Силикатные расплавы, 2005; Mysen et al., 1990; и т.д.]

К сожалению, данные о структурном составе расплавов в сложных гетерогенных силикатных системах пока отсутствуют. Тем не менее, теоретическое моделирование структурных равновесий в гетерогенных системах возможно, если исходить из предпосылки, что увеличение каких-либо структурных группировок в расплаве способствует кристаллизации соответствующей минеральной фазы. Это допущение основано на том, что идентичность структуры атомной группировки в расплаве и элементарной ячейки в кристаллической решетке снижает энергетический порог активации, необходимый для роста зародышей кристаллов.

Таким образом, по характеру и количеству кристаллизующихся фаз можно косвенно судить о наличии тех или иных структурных группировок в расплаве и моделировать соответствующие структурные равновесия и реакции. Например, известное гетерогенное равновесие между оливином и пироксеном:



может отражать структурное равновесие между Q^4 , Q^2 и Q^0 структурными группировками в расплаве:

$$Q^0 + Q^4 = 2Q^2 \quad (5)$$

Структурное равновесие (5) является гипотетичным и впервые предлагается в этой работе.

Подобным же образом, на основании известных реакционных отношений в аплобазальтовых системах, также смоделированы некоторые возможные структурные равновесия с участием алюмосиликатных Q^4 и щелочно-силикатных Q^3 структурных единиц. Смещение предполагаемых структурных равновесий под действием давления, рассчитанное из суммарного мольного объема кристаллизующихся фаз, хорошо согласуется с изменением полей кристаллизации в системах An-Ol-SiO₂ и An-Ol-Di при различном давлении - 1 атм., 1 ГПа и 2 ГПа [Dixon et al, 1978; Sen, Presnall, 1984; Liu, Presnall, 1990].

Моделирование структурных равновесий позволяет прогнозировать поведение системы в динамике и может быть полезным для выяснения механизма физико-химического взаимодействия расплава и флюида в зависимости от условий и состава системы.

Согласно [Симакин и др., 2008; Xue et al., 2004; 2006; 2008], механизм растворения воды в силикатных и алюмосиликатных расплавах зависит от его состава. Действие воды на расплав осуществляется в двух основных направлениях – это деполимеризация расплава с образованием гидратированных силикатных и алюмосиликатных группировок, с одной стороны, и образование свободных оснований с некоторым увеличением степени полимеризации, с другой. Смещение структурных равновесий в ту или другую сторону под действием давления приводит к преобладанию в расплаве тех или иных структурных группировок, которые по-разному взаимодействуют с водой, что определяет характер и состав кристаллизующихся минералов, а также влияет на распределение подвижных в флюиде элементов между расплавом и флюидом.

С учетом предполагаемых структурных равновесий, рассмотрен возможный механизм взаимодействия флюида и расплава при различном давлении. На основании этого механизма выдвинута гипотеза – о дифференциации магм Курильской островной дуги в процессе их эволюции в зависимости от давления в магматической системе. Для демонстрации гипотезы использованы геохимические тренды, построенные по данным К. Хёрнле и Р. Вернера (К. Hernle and R. Werner, KOMEX-2 project, 2002-2005) и базы данных Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, а также петрохимические данные из монографии [Подводный..., 1992]. Сделано предположение, что эволюция известково-щелочных магм протекает преимущественно при повышенном давлении флюида ($>\sim 2-4$ кбар), тогда как толеитовых – при низком давлении ($<\sim 2-4$ кбар). Давление перехода от одного типа дифференциации к другому предполагается из результатов численного эксперимента (по программе MELTS) из работы [Bindeman et al., 1999] по кристаллизации анортита при различном давлении и содержании воды для магматических составов, аналогичных Курильским базальтам.

Так как дегазация магматического расплава с содержанием воды 3-5 %, вероятно, происходит в интервале давлений 1-2 кбар [Moore et al., 1998], то перестройка структуры расплава в условиях снижения давления может сопровождаться удалением флюида из расплава и массовой кристаллизацией плагиоклаза, что предполагается в некоторых Курильских магмах.

Определение констант предполагаемых структурно-химических равновесий принципиально возможно из диаграмм плавкости силикатных систем и может быть полезным в будущем не только для петрохимических расчетов, но и для определения термодинамических свойств силикатов в расплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 09-05-98591-р_восток_a и проекта ДВО РАН 09-III-A-08-419.

Список литературы

Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги / Г. П. Авдейко, А. Ю. Антонов, О. Н. Волынец и др. М.: Наука, 1992, 528 с.

Силикатные расплавы / Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.; отв. ред. Вотяков С.Л.; Ин-т минералогии УрО РАН, М.: Наука, 2005, 357 с.

Быков В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Спектры комбинационного рассеяния, структура и мольный объем стекол системы K_2O-SiO_2 // Физика и химия стекла, 1987. № 6. С. 854-859.

Симакин А.Г., Салова Т.П., Завельский В.О. Механизм растворения воды в натрий-силикатных расплавах и стеклах: структурная интерпретация спектроскопических данных // *Геохимия*, 2008. № 2. С. 1-10.

Bindeman I.N., Bailey J.C. Trace elements in anorthite megacrysts from the Kurile Island Arc: a window to across-arc geochemical variations in magma compositions // *Earth and Planetary Science Letters*, 1999. 169. P. 209-226.

Dixon T.H. O'Donnell N.L. Brenner R.L. et al. Liquidus phase relations on the join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: Their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978. 66. P. 203-220.

Liu S.B., Stebbins J.F., Schneider E., Pines A. Diffusive motion in alkali silicate melts: an NMR study at high temperature // *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1988. 52. P. 527-538.

Liu T-C., Presnall D.C. Liquidus phase relationships on the join anorthite-forsterite-quartz at 20 kbar with applications to basalt petrogenesis and igneous sapphirine // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990. 104. P. 735-742.

Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses – A Raman spectroscopic investigation // *J. Non-Cryst. Solids*, 1983. 58. P. 323-352.

McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts – application and limitation of Raman spectroscopy // *Amer. Miner.*, 1984. 69(7/8). P. 622-644.

McMillan P., Piriou B., Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate // *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1982. 46(11). P. 2021-2037.

McMillan P.F., Petuskey W. T., Cote B., Massiot D, Landron C., Coutures J-P. A structural investigation of CaO-Al₂O₃ glasses via ²⁷Al MAS-NMR // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. 195. P. 261-271.

Moore G., Vennemann T, Carmichael ISE. An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars // *Am. Mineral.*, 1998. 83. P. 36-42.

Mysen B.O. Magmatic silicate melts: Relations between bulk composition, structure and properties // *The Geochemical Society, Special Publication*, 1987. 1.

Mysen B.O. Effect of pressure, temperature, and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerized alkali aluminosilicate melts and quenched melts // *J. Geophys. Res.*, 1990. 95. P. 15733-15744.

Sen G., Presnall D.C. Liquidus phase relationships on the join anorthite-forsterite-quartz at 10 kbar with applications to basalt petrogenesis // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1984. 85. P. 404-408.

Xue X, Kanzaki M. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from ¹H and ²⁹Si NMR spectroscopy and ab initio calculations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(24). P. 5027–5057.

Xue X., Kanzaki M. Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: direct evidence from ¹H–²⁷Al heteronuclear correlation, NMR // *Am. Mineral.*, 2006. 91. P. 1922–1926.

Xue X, Kanzaki M. Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join: A comprehensive one- and two-dimensional ¹H and ²⁷Al NMR study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008. 72. P. 2331–2348.