

УДК 551.11+552.2:53

Н.В. Черткова<sup>1</sup>, А.Е. Цай<sup>2</sup>, Н.Л. Мионов<sup>3</sup>, В.Д. Щербаков<sup>4</sup>**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ И ПОДЪЕМА РАСПЛАВОВ ИЗ МАГМАТИЧЕСКИХ ОЧАГОВ (НА ПРИМЕРЕ ВУЛКАНА КЛЮЧЕВСКОГО)<sup>5</sup>**

На основе комплекса теоретических методов исследования и экспериментальных данных для расчета термодинамических и реологических свойств базальтов из лавового потока Апахончич вулкана Ключевского (Камчатка) построены проекции водосодержащих и сухих ликвидусов и солидусов на  $P_S$ - $T$ -плоскость<sup>6</sup>. По данным изучения расплавных включений определены  $P$ - $T$ - $X_{H_2O}$ -условия образования базальтовой магмы и степень ее дифференциации. Рассчитанная эффективная вязкость расплава в присутствии 10% кристаллов составляет  $1,1 \cdot 10^3$  Па·с (при температуре 1100 °С, давлении 1 ГПа, содержании воды 3 мас.%), а плотность — 2,5 г/см<sup>3</sup>.

*Ключевые слова:* термодинамика ликвидуса и солидуса базальта, вязкость, вулкан Ключевской.

On the basis of theoretical methods and experimental data for calculation of thermodynamic and rheological properties of basalts from Apahonchich lava flow, Klyuchevskoy volcano (Kamchatka), projections of water-containing and dry liquidus and solidus were plotted on  $P_S$ - $T$  plane. Using the melt inclusions data,  $P$ - $T$ - $X_{H_2O}$  conditions of basaltic magma formation and degree of its differentiation were determined. Calculated effective viscosity of melt with 10% crystals is  $1,1 \cdot 10^3$  Pa·s (at temperature 1100 °С, pressure 1 GPa, water content 3 wt.%) and its density is 2,5 g/sm<sup>3</sup>.

*Key words:* thermodynamics of basalt liquidus and solidus, viscosity, Klyuchevskoy volcano.

**Введение.** Многочисленные сведения об условиях плавления и кристаллизации пород разного состава позволяют решать конкретные задачи о мобильности силикатных расплавов в земной коре и термодинамических условиях их затвердевания на ее поверхности. Известно, что плавление и кристаллизация расплава зависят не только от температуры и давления, но и от содержания в нем летучих компонентов и степени их окисленности ( $f_{O_2}$ ). Вместе с тем в каждом лавовом потоке любого вулкана степень кристалличности породы может варьировать в широких пределах, определяемых не столько эндогенными параметрами, сколько условиями непосредственного излияния и формирования этого потока.

Изучение состава газовой фазы при вулканических извержениях показало, что основные летучие компоненты магматических расплавов — вода и углекислота. Статистика свидетельствует о подавляющей роли воды в составе газовой фазы вулканов, находящихся в зонах сочленения литосферных плит [Mysen, 2004]. Согласно экспериментальным данным, растворимость  $CO_2$  в силикатных расплавах при давлении ниже 1 ГПа крайне мала: в базальтовом расплаве  $N_{CO_2}$  не превышает 0,06 мас.% при  $P < 100$  МПа и составляет менее

0,9 мас.% при  $P < 1$  ГПа и температуре 1200–1400 °С [Dixon et al., 1995]. Однако при давлении около 2 ГПа растворимость  $CO_2$  существенно зависит от степени полимеризации расплава и содержания в нем оснований, т.е. от состава расплава [Holloway et al., 1976; Персиков, 1984]. Но для  $P$ - $T$ -условий вулканических извержений именно содержание воды в расплаве будет существенно влиять на степень кристаллизации магмы, поднимающейся к поверхности.

Во второй половине прошлого века было получено множество данных о растворимости воды в расплавах некоторых минералов, например [Silver, Stolper, 1985], и пород [Кадик, 1971]. Д. Гамильтон с сотрудниками [Hamilton et al., 1964] изучили комбинированный эффект влияния общего давления и  $f_{O_2}$  на кристаллизацию водонасыщенного базальтового расплава при 1100 °С. Они получили следующие значения растворимости воды: 3,1 мас.% при  $P_{H_2O} = 100$  МПа и 9,4 мас.% при  $P_{H_2O} = 600$  МПа. При этом было показано влияние фугитивности кислорода ( $f_{O_2}$ ) на порядок кристаллизации фаз и температуру ликвидуса ( $T^{liq}$ ) базальта. В экспериментах с высокой  $f_{O_2}$  (буфер  $Fe_2O_3$ - $Fe_3O_4$ )  $T^{liq}$  превысила 1230 °С, а при низкой  $f_{O_2}$  (буфер  $FeO$ - $Fe_3O_4$ )  $T^{liq} = 1020$  °С при  $P_S = 100$  МПа.

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, студент, e-mail: nvchertkova@gmail.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, студент, e-mail: sasha-msu@yandex.ru

<sup>3</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), канд. геол.-минер. н., e-mail: nikita\_mir@gambler.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, студент, e-mail: vasilii7@gmail.com

<sup>5</sup> Работа выполнена при поддержке программы Президента РФ «Ведущие научные школы России» (грант 1949.2008.5).

<sup>6</sup> **Условные обозначения:** *индексы фаз:*  $Ol_g$  — оливин и его генерации (I, II, III),  $Ol_{Fo}$  82, где подстрочный индекс  $Fo = 100 \cdot Mg / (Mg + Fe^{2+})$ ;  $Cpx$  — клинопироксен;  $Pl$  — плагиоклаз; *термодинамические величины:*  $M_i$  — молекулярный вес  $i$ -го компонента;  $M^{liq}$  — молекулярный вес расплава;  $P$  — общее давление газового флюида;  $P_{H_2O}$  — парциальное давление воды во флюиде;  $P_S$  — давление на кристаллы и расплав (литостатическое давление);  $S_{H_2O}^{fl}$  — энтропия воды во флюиде;  $S^{liq}$  — энтропия сухого расплава базальта;  $S^{sol}$  — энтропия твердого базальта;  $t$  — температура, °С;  $T$  — температура, К;  $V_{H_2O}^{liq}$  — объем воды во флюиде;  $V^{liq}$  — объем сухого расплава базальта;  $V^{sol}$  — объем твердого базальта;  $X_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента в данной фазе;  $\mu_{K_2O}^{liq}$  — химический потенциал оксида калия;  $X_i^{liq}$  — мольная доля и  $N_i^{liq}$  — мас.%  $i$ -го компонента в расплаве соответственно.

Данных о растворимости для недосыщенных водой расплавов значительно меньше. Наиболее полные сведения о растворимости воды на ликвидусе базальтового расплава при  $P_{H_2O} \leq P_S$  до 2 ГПа приведены в работе Л.Л. Перчука [Перчук, 1985]. Эти данные позволяют рассчитать изоплеты растворимости воды в недосыщенных водой расплавах на плоскости  $P-T$ , поэтому мы использовали их в качестве основы для дальнейших термодинамических построений.

Содержание воды в магматических расплавах необходимо учитывать и при оценке их транспортных свойств, т.е. вязкости расплавов. Наиболее полные результаты экспериментального изучения вязкости силикатных расплавов обобщены в модели Э.С. Персикова [Персиков, 1984, 1991]. Она основана на кинетической теории жидкостей Я. Френкеля и теоретическом анализе взаимосвязи строения магматических расплавов и их состава. Модель позволяет с высокой точностью рассчитывать и прогнозировать реологические характеристики расплавов в функциональной зависимости от температуры, флюидного и общего давления, а также от петрогенных и летучих компонентов расплава и объемного содержания кристаллов и пузырей в магме.

Мы попытались применить комплекс теоретических методов исследования и накопленных экспериментальных данных о плавлении базальтов, растворимости воды, а также вязкости расплавов к образцам базальтов из лавовых потоков вулкана Ключевского. В наши задачи входило, во-первых, рассчитать диаграмму плавкости в  $P_S-T$ -координатах (с построением сухого и водонасыщенного ликвидуса и солидуса и линий равной растворимости воды) для изученного образца базальта; во-вторых, определить  $P-T-X_{H_2O}$ -тренд его эволюции; в-третьих, оценить вязкость магмы и ее транспортирующие характеристики.

**Методы исследования.** Определение  $P-T$ -параметров ликвидуса и солидуса проводилось на основе их функциональной зависимости от состава породы и фазы ликвидуса [Перчук, 1983; Ariskin, 1999], а построение изоплет равной растворимости воды и изобар водного давления — на основе термодинамических уравнений [Перчук, 1973; Петрография, 1976] и экспериментальных данных, известных из работ [Hamilton et al., 1964; Nesbit, Hamilton, 1970; Burnham, Davis, 1971; Перчук, 1985]. По данным изучения расплавных включений [Миронов и др., 2001; Миронов, Портнягин, 2008], на диаграмму плавкости базальта нанесен  $P-T$ -тренд эволюции базальтового расплава с оценкой содержания воды на выделенных этапах. Модель Э.С. Персикова [Персиков, 1984] использована для расчета вязкости базальтового расплава. Комплексное использование этих методов позволяет решать современные задачи, касающиеся зарождения и эволюции магматических расплавов.

**Петрография пород.** Для теоретического анализа термодинамического режима эволюции базальтов

выбран образец из потока Апахончич из вулкана Ключевского на Камчатке [Миронов и др., 2001]. Прорыв Апахончич начался 23 октября 1946 г. на юго-восточном склоне вулкана на высоте 1500 м. Во время извержения из шлакового конуса узкой лентой излился глыбовый лавовый поток. Поток сложен высокоглиноземистыми базальтами (табл. 1) с вкрапленниками оливина (*Ol*), клинопироксена (*Cpx*) и плагиоклаза (*Pl*). Плагиоклаз преобладает, а количество *Cpx* и *Ol* в лавовом потоке варьирует в широких пределах, увеличиваясь к донным частям. В среднем по потоку количество вкрапленников составляет около 10%.

Таблица 1

Химический и нормативный состав базальта вулкана Ключевского и адамеллита

Компонент	Базальт**	Адамеллит***	СИРВ, мас.%	Базальт	Адамеллит
SiO <sub>2</sub>	53,26	64,32	Qtz	0,00	17,77
TiO <sub>2</sub>	1,08	1,20	Or	6,74	24,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,52	17,67	Ab	27,50	29,79
FeO*	8,55	5,51	An	29,85	9,23
MnO	0,16	0,11	Fa	0,53	0,00
MgO	5,62	1,67	Fo	0,47	0,00
CaO	8,45	1,86	En	10,87	4,16
Na <sub>2</sub> O	3,25	3,52	Fs	11,03	8,34
K <sub>2</sub> O	1,14	4,13	Wol	5,04	0,00
Сумма	99,03	100,00	Di	2,46	0,00
			Hyp	2,50	0,00
			Crn	0,00	4,03
			Ilm	2,05	2,28

\* — общее измеренное содержание железа; \*\* — усредненный состав высокоглиноземистых базальтов потока Апахончич (коллекция А.П. Хренова); \*\*\* — состав остаточного расплава при равновесной кристаллизации базальта до 78 мас.%.

Для теоретического анализа выбран наиболее изученный образец базальта (обр. Ар-60-31), обладающего порфировой структурой и интерстициальной структурой основной массы (рис. 1, а). В нем по составам вкрапленников и расплавных включений в оливине (табл. 2) выделены три генерации [Миронов и Портнягин, 2008]: 1) самые высокомагнезиальные вкрапленники оливина ( $\sim Ol_{Fo>82}$ ), т.е. продукты ранней кристаллизации, содержащие равновесные расплавные включения с 49,83 мас.% SiO<sub>2</sub> и 11,32 мас.% MgO; 2) менее магнезиальные разновидности ( $Ol_{Fo\ 82-73}$ ) с составом расплавных включений 52,68 мас.% SiO<sub>2</sub> и 4,43 мас.% MgO; 3) более железистые оливины ( $\sim Ol_{Fo<73}$ ) с включениями, близкими по составу к андезиту, что свидетельствует о заключительной стадии их захвата.

Типичная зональность, характерная для большинства вкрапленников плагиоклаза, представлена

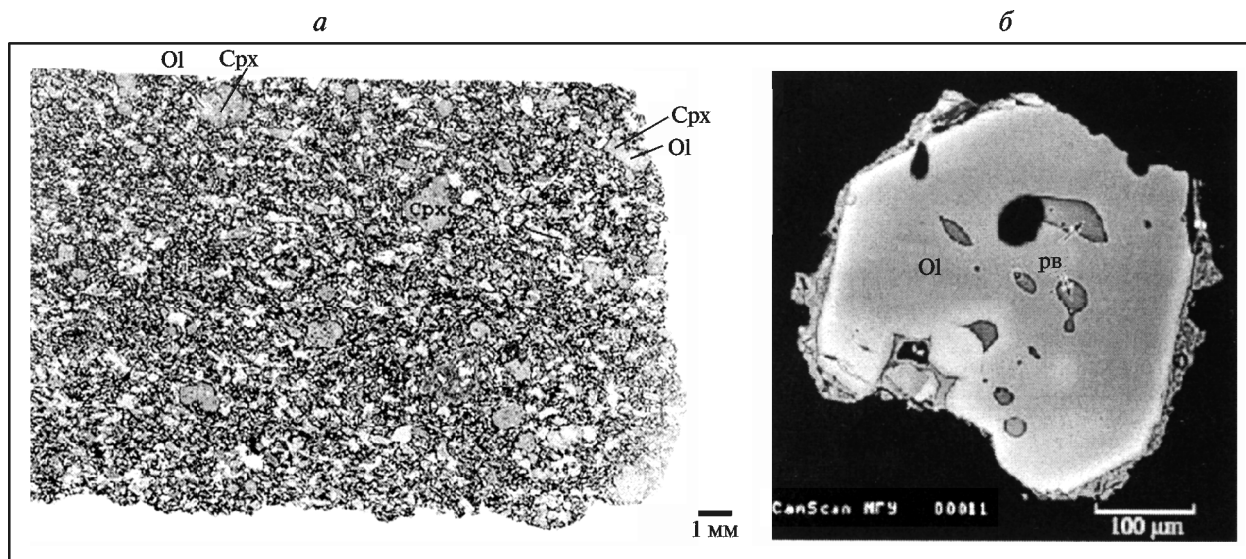


Рис. 1. Фотографии микроструктуры базальта (обр. Ар-60-31) с крупными вкрапленниками и гломеропорфировыми сростками оливина и клинопироксена (а) и вкрапленника оливина с расплавленными включениями (PB) (б), по [Мионов и др., 2001]. Микрофотография а сделана при параллельных николях, б — в отраженных электронах

на рис. 2. Содержание анортитового компонента в ядрах вкрапленников постоянно и составляет около 80 мол.%. Текстуры туннельного растворения, расплавленные и газовые включения весьма характерны для центральных частей вкрапленников. Толщина внешней зоны составляет около 100–150 мкм, содержание анортитового компонента в ней уменьшается до 55 мол.%. Зональность, характерная для вкрапленников плагиоклаза, указывает на многостадийную эволюцию породы. Различные исследователи по-разному интерпретируют магматическую историю формирования вкрапленников с такой зональностью. Так, в работе [Vance, 1965] наличие кальциевого ядра и более натриевой каймы объясняется существованием двух промежуточных очагов на различной глубине. На вулкане Карымском похожие зональные плагиоклазы образуются при смешении контрастных магм [Izbekov et al., 2002].

По твердофазным включениям в *Ol*, *Срх* и *Pl* выделяются парагенезисы минералов-вкрапленников. Ранняя генерация (I) представлена кристаллами и гломеропорфировыми сростками *Ol* и *Срх*, причем *Срх* заметно преобладает над *Ol*. В общем случае минералы I генерации крупнее более поздних вкрапленников (от ~ 0,7–1 мм до 2–3 мм). Следующая генерация II представлена вкрапленниками *Ol*, *Срх* и *Pl* размером ~0,5–1 мм, а последняя генерация III — уже мезовкрапленниками *Ol*, *Срх* и *Pl* размером ~0,3–0,7 мм.

Основная масса базальта сложена микролитами плагиоклаза, пижонита, титаномagnetита и кислым стеклом (68–71 мас.%  $\text{SiO}_2$ ). Стекло с микролитами составляет около 65% породы, а вкрапленники I и II генераций — не более 10% (*Ol* >1%, *Срх* ~6%, *Pl* ~3–4%); мезовкрапленники III генерации занимают не более 25% площади шлифа, причем около 20% из них приходится на *Pl*, а на *Ol* и *Срх* — по 2–3%.

Таблица 2

Химический состав расплавленных включений в минералах-вкрапленниках и результаты расчета  $T-P-N_{\text{H}_2\text{O}}$ , по [Мионов и др., 2001; Мионов, Портнягин, 2008]

Состав	Генерация					
	I		II	III		
	<i>Ol</i>	<i>Ol</i>	<i>Ol</i>	<i>Ol</i>	<i>Срх</i>	<i>Pl</i>
$\text{SiO}_2$	49,83	50,09	52,68	55,77	55,06	55,36
$\text{TiO}_2$	0,81	0,98	1,20	1,56	1,39	1,53
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,14	16,71	18,14	15,33	16,17	15,53
$\text{FeO}^*$	8,50	8,50	9,36	10,74	9,63	10,14
$\text{MnO}$	0,10	0,12	0,15	0,14	0,02	0,14
$\text{MgO}$	11,32	8,42	4,43	3,61	4,02	4,09
$\text{CaO}$	11,99	11,07	8,80	6,79	7,60	7,64
$\text{Na}_2\text{O}$	2,42	3,08	3,87	4,12	4,12	3,98
$\text{K}_2\text{O}$	0,59	0,74	1,04	1,60	1,27	1,44
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,14	0,17	0,20	0,25	-	-
Ni	90,0	86,7	77,7	70,9	72,4	61,21
$N_{\text{H}_2\text{O}}$ , мас.%	3,3	3,9	3,8	2,0		
Стандартное отклонение	0,1	0,4	1,3	1,0		
$P$ , ГПа	1,08	0,79	0,36	0,28		
Стандартное отклонение	2,6	2,7	2,3			
$T$ , °C	1243	1149	1028	1068		
Стандартное отклонение	28	64	48	37		
$n$	5	27	34	5	14	2

Примечание.  $Ni$  — мольный %, где  $i \sim Fo = 100 \cdot \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  для оливина;  $\sim \text{Mg}\# = 100 \cdot \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  для клинопироксена;  $\sim \text{An} = 100 \cdot \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Na})$  для плагиоклаза;  $n$  — число включений.

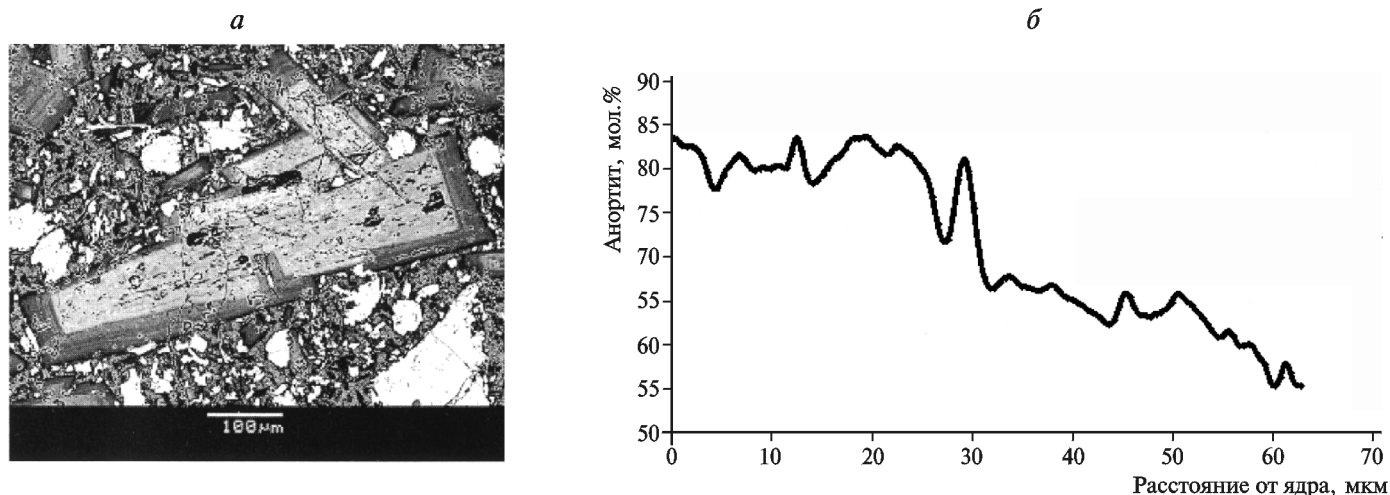


Рис. 2. Микрофотография вкрапленника плагиоклаза (отраженные электроны) (а) и профиль его зональности от ядра к краю (б)

**Расчет проекций ликвидуса и солидуса базальта на плоскость  $P_s-T$ . Ликвидус.** Расчет сухого ликвидуса для обр. Ар-60-31 проводили до  $P_s=1$  ГПа на основе результатов обработки экспериментальных данных [Перчук, 1983, 1985]. При  $P=1$  атм расчетная температура плавления равна  $1208^\circ\text{C}$ , а  $(dP/dT)^{\text{liq}} \approx 25$  МПа/град. В работе [Перчук, 1973] высказано предположение, что состав базальта не влияет на растворимость воды в его расплаве. Позднее [Перчук, 1985] были получены экспериментальные данные по ликвидусу в системе щелочной базальт—вода. Мы попытались сопоставить эти экспериментальные данные с теоретическими, полученными на основе термодинамической обработки сведений из работ [Hamilton et al., 1964; Nesbit, Hamilton, 1970] до давления 1 ГПа. Согласно последним, зависимости  $P$  и  $T$  от  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  описываются уравнениями [Перчук, 1973]:

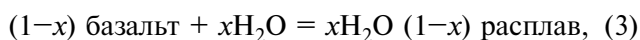
$$T(^\circ\text{C}) = 1167,08 - 32,43N_{\text{H}_2\text{O}} + 2,46 N_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 0,07 N_{\text{H}_2\text{O}}^3, \quad (1)$$

$$P(\text{МПа}) = 100(-806,26 + 626,73N_{\text{H}_2\text{O}} + 18,69 N_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 0,43 N_{\text{H}_2\text{O}}^3), \quad (2)$$

где  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  — мас.% воды в расплаве.

Построенная по этим уравнениям линия водонасыщенного ликвидуса (рис. 3), а также рассчитанная для выбранного образца базальта линия сухого ликвидуса хорошо согласуются с экспериментальными данными для системы щелочной базальт—вода [Перчук, 1985]. Следовательно, их можно использовать для построения линии водонасыщенного ликвидуса и изоплет растворимости воды в расплаве для вулкана Ключевского.

Равновесное плавление базальта описывается реакцией [Перчук, 1973]:



где  $x$  — мольная доля воды в расплаве.

Если система закрыта ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=P$ ), то изменение  $T$  и  $P$  приведет к смещению эвтектической точки вдоль моновариантной кривой (1) в низкотемпературную область. Это смещение описывается уравнением

$$\frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = \frac{S^{\text{liq}} - xS_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - (1-x)S^{\text{sol}}}{V^{\text{liq}} - xV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - (1-x)V^{\text{sol}}} = \frac{\Delta S_{(1)}}{\Delta V_{(1)}}. \quad (4)$$

Расчет проекций ликвидуса базальта на  $P_s-T$ -плоскость при заданных значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  проводился по методу, описанному в работе [Перчук, 1973]. Результаты расчетов молекулярного веса ( $M_i$ ), объема ( $V^{\text{sol}}$ ) и плотности ( $\rho$ ) сухого базальтового расплава из лавового потока Апахончич приведены в табл. 3. Объемный эффект ( $\Delta V$ ) можно вычислить, приняв  $V^{\text{sol}} = \sum X_i M_i / \rho = 23,24$ , тогда  $V^{\text{liq}} - V^{\text{sol}} = \Delta V = 1,49 \text{ см}^3$  до давления, равного 1 ГПа. Зная объемный эффект плавления и  $(dP/dT)^{\text{liq}}$ , легко получить энтропийный эффект ( $\Delta S$ ) плавления базальта:

$$\Delta S = \Delta V(dP/dT)^{\text{liq}} = 37,259 \text{ см}^3 \text{ МПа/град} = 8,91 \text{ э.е.}$$

При заданных значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  можно рассчитать положение проекций ликвидуса базальта путем совместного решения уравнений (1) и (2) и уравнения водной изобары (проекции ликвидуса) (5), полученного путем интегрирования уравнения Клаузиуса—Клапейрона, нижние пределы которого задаются в соответствии с  $T-P_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=P_s$ ) координатами кривой плавления:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s - \frac{41,837(T_2 - T_1)[x(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} - S_{\text{H}_2\text{O}}) + (1-x)\Delta S]}{xV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + (1-x)\Delta V}, \quad (5)$$

где  $x$  — мольная доля воды в расплаве;  $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  — ее парциальная молярная энтропия,  $S_{\text{H}_2\text{O}}$  — молярная энтропия водяного пара;  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  — парциальный молярный объем воды в расплаве.

При  $M^{\text{liq}}/M_{\text{H}_2\text{O}}=3,555$  мольная доля воды в расплаве ( $x$ ) связана с ее массовым процентом ( $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ) следующим соотношением:

Таблица 3

Результаты расчета молекулярного веса, объема и плотности базальтового и адамеллитового расплавов

Компо- нент	Базальт						Компо- нент	Адамеллит					
	мас. %	$m_i$	$X_i$	$M_i X_i$	по [Аппен, 1970]			мас. %	$m_i$	$X_i$	$M_i X_i$	по [Аппен, 1970]	
					$V_i^{\text{liq}}$	$X_i V_i^{\text{liq}}$						$V_i^{\text{liq}}$	$X_i V_i^{\text{liq}}$
SiO <sub>2</sub>	53,26	0,89	0,57	34,41	26,70	15,29	SiO <sub>2</sub>	64,32	1,07	0,71	42,53	26,70	18,90
TiO <sub>2</sub>	1,08	0,01	0,01	0,70	20,60	0,18	TiO <sub>2</sub>	1,20	0,01	0,01	0,79	20,60	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,52	0,17	0,11	11,32	40,40	4,49	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,67	0,17	0,11	11,68	40,40	4,63
FeO	8,55	0,12	0,08	5,52	16,50	1,27	FeO	5,51	0,08	0,05	3,64	16,50	0,84
MnO	0,16	0,00	0,00	0,10	15,00	0,02	MnO	0,11	0,00	0,00	0,07	15,00	0,02
MgO	5,62	0,14	0,09	3,63	12,50	1,13	MgO	1,67	0,04	0,03	1,11	12,50	0,34
CaO	8,45	0,15	0,10	5,46	14,40	1,40	CaO	1,86	0,03	0,02	1,23	14,40	0,32
Na <sub>2</sub> O	3,25	0,05	0,03	2,10	20,20	0,68	Na <sub>2</sub> O	3,52	0,06	0,04	2,33	20,20	0,76
K <sub>2</sub> O	1,14	0,01	0,01	0,74	34,10	0,27	K <sub>2</sub> O	4,13	0,04	0,03	2,73	34,10	0,99
Сумма	99,03	1,55	1,00	63,99		24,73	Сумма	100,00	1,51	1,00	66,12		26,99
Плотность базальтового расплава						2,75 г/см <sup>3</sup>	Плотность адамеллитового расплава						2,68 г/см <sup>3</sup>

Примечание.  $m_i$  — атомное количество;  $V_i^{\text{liq}}$  — значение парциального молярного объема оксида в расплаве [Аппен, 1970].

$$x = \frac{3,555 N_{\text{H}_2\text{O}} / (100 - N_{\text{H}_2\text{O}})}{1 + 3,555 N_{\text{H}_2\text{O}} / (100 - N_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (6)$$

Величина  $(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})_T^O$  — энтропия жидкой воды при высоких значениях температуры — измерена быть не может. Однако экстраполяция известных данных показывает, что в интервале 700–1200 °С энтропия  $(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})_T^O$  изменяется почти линейно, варьируя в незначительных пределах (34,65–36,8 э.е.). Величины  $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  и  $S_{\text{H}_2\text{O}}$  экстраполированы в интервале 1000–1200 °С, а для более низких значений температуры взяты из справочных материалов [Перчук, 1973].

Зависимость  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  от  $T$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  известна лишь для расплава альбита [Burnham, Davis, 1971]:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 10,98 + 0,962T + 0,1005T^2 - 0,00199T^3 - 100P(0,53 + 0,2031T + 0,00158T^2) + 0,396P^3 + 100P^2(0,078 + 0,01144T) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (7)$$

где  $T$  составляет 0,01*n* от заданной величины температуры в °С, а давление выражено в МПа. Из-за недостатка экспериментальных данных для расплавов основного состава при построении изобар H<sub>2</sub>O для вычисления  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  использовано уравнение (7).

Результаты построения линий водонасыщенного ликвидуса, изоплет растворимости воды в расплаве и проекций ликвидуса базальта при заданных значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  представлены на рис. 3. На нем видно, что расчетные линии изобар водного давления при отсутствии другого газового компонента смещены в низкотемпературную область, что отражает зависимость  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  от температуры, давления и состава расплава.

**Безводный солидус.** Экспериментально показано, что при частичном плавлении габбро в условиях буфе-

ра Ni–NiO образуются богатые кремнеземом расплавы, по составу отвечающие плагиограниту, например [Koeperke et al., 2004]. Можно решить обратную задачу — закристаллизовать состав исследуемого образца базальта с помощью программы КОМАГМАТ при  $P=0,1; 0,5$  и 1 ГПа [Ariskin, 1999]. При максимальной степени кристаллизации (78 мас.%) в условиях буфера Ni–NiO состав остаточного расплава соответствует адамеллиту (табл. 1), расчетные параметры плавления которого  $(T, (dP/dT)^{\text{liq}})$  мы использовали для построения линии *сухого солидуса* изученного базальта.

Положение расчетной линии сухого солидуса (рис. 3), полученной при максимальной степени кристаллизации расплава, совпадает с экспериментально определенным сухим солидусом андезита [Ишбулатов, 1977]. Это свидетельствует о дифференциации этого базальтового расплава только до андезитового состава, что подтверждает и состав расплавных включений, захваченных на заключительных стадиях кристаллизации, — он близок к андезитам. Следовательно, выбранная модель «адамеллитового солидуса» неплохо соответствует андезитовому солидусу.

**Водонасыщенный солидус.** Для построения линии водонасыщенного солидуса использованы уравнения связи  $P$  и  $T$  от  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  [Перчук, 1973], полученные на основе термодинамической обработки сведений из работ [Hamilton et al., 1964; Nesbit, Hamilton, 1970]:

$$T (\text{°C}) = 1029,16 - 71,40 N_{\text{H}_2\text{O}} + 5,66 N_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 0,17 N_{\text{H}_2\text{O}}^3, \quad (8)$$

$$P (\text{МПа}) = 100(-1015,53 + 1158,93 N_{\text{H}_2\text{O}} - 74,97 N_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2,86 N_{\text{H}_2\text{O}}^3), \quad (9)$$

где  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  — мас.% воды в расплаве.

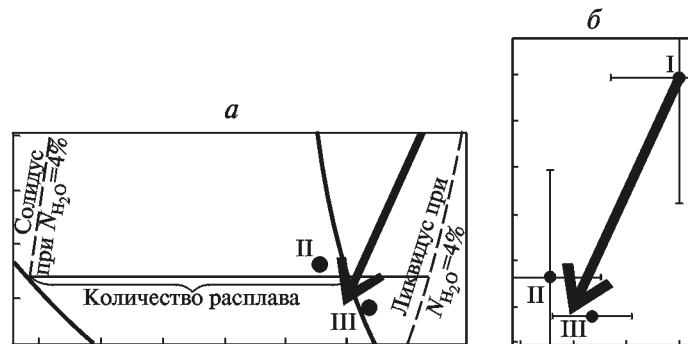
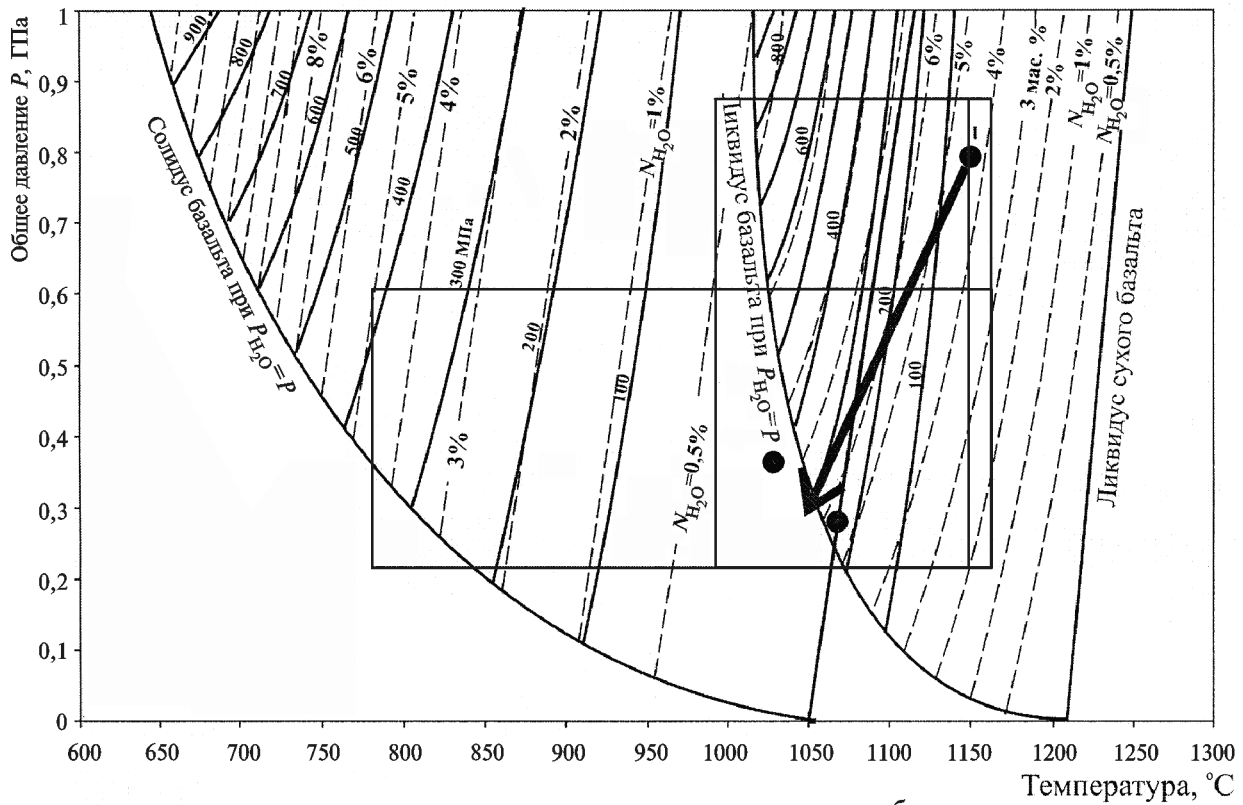


Рис. 3.  $P$ – $T$ -диаграмма плавкости высокоглиноземистого базальта из лавового потока Апахончич (влк. Ключевской). Сплошные линии — проекции ликвидуса и солидуса базальта при заданных значениях содержания воды ( $P_{H_2O}$ , МПа); пунктир — линии равного содержания воды (мас.%) на ликвидусе расплава; черные кружки — средние значения  $P$ – $T$ -параметров, определенные по расплавленным включениям, по [Миронов и др., 2001; Миронов, Поршнягин, 2008]. Стрелка —  $P$ – $T$ -тренд эволюции расплава при его подъеме к поверхности:  $a$  — соотношение жидкой и кристаллической фаз при содержании воды в расплаве 4 мас.% и  $P$ – $T$ -параметрах кристаллизации II и III генераций оливина;  $b$  — погрешность определения  $P$ – $T$ -параметров по расплавленным включениям

Для водосодержащих расплавов следует знать положение проекций изолиний равной растворимости воды в расплаве ( $X_{H_2O}^{liq}$ ) на ликвидусе и солидусе, а также изоплет содержания  $H_2O$  в равновесном флюиде.

**Изоплеты растворимости воды в расплаве.** При  $P_{H_2O}=0$  линия  $X_{H_2O}=0$  строго совпадает с сухим солидусом. При введении в систему воды наклон линий  $X_{H_2O}^{liq}$  на диаграмме  $P_S$ – $T$  должен быть равен либо чуть больше наклона кривой сухого солидуса, так как

$$\left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{X_{H_2O}^{liq}} \approx \left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{X_{H_2O=0}^{liq}} - \frac{R \ln(1 - X_{H_2O}^{liq}) - S^{liq}}{V^{liq} - V^{sol}}. \quad (10)$$

Второй член в правой части равенства (10) — небольшая, но отрицательная величина, поэтому с

увеличением  $X_{H_2O}^{liq}$  производная  $\left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{X_{H_2O}^{liq}}$  несколько

возрастает. Расчеты показали, что при  $P_{H_2O}=\text{const}$  это приращение мало влияет на наклон проекций ликвидуса (солидуса) на плоскость  $P_S$ – $T$ . Поэтому мы приняли условие равенства наклона изоплет растворимости воды вплоть до случая  $X_{H_2O}=0$  (рис. 3):

$$\left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{X_{H_2O}^{liq}} \approx \left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{X_{H_2O=0}^{liq}} \approx 15,385 \text{ МПа/град.} \quad (11)$$

**Расчет проекций солидуса базальта на  $P_S$ – $T$ -плоскость при заданных значениях  $P_{H_2O}$ .** Выше было показано, что «адамеллитовая модель» солидуса изученного базальта неплохо описывает его поло-

жение на  $P$ - $T$ -диаграмме, так как молекулярный вес, объем и плотность адамеллита близки к композиционным и термодинамическим параметрам солидуса базальта (табл. 3, рис. 3). Объемный эффект плавления адамеллита ( $\Delta V$ ) равен  $V^{\text{sol}} = \sum X_i M_i / \rho = 24,71$ , отсюда  $V^{\text{liq}} - V^{\text{sol}} = \Delta V = 2,28 \text{ см}^3$ . Соответственно энтропийный эффект плавления ( $\Delta S$ ) при  $(dP/dT)^{\text{liq}} = 15,385 \text{ МПа/град}$ :

$$\Delta S = \Delta V(dP/dT)^{\text{liq}} = 35,125 \text{ см}^3 \text{ МПа/град} = 8,40 \text{ э.е.}$$

Проекция ликвидуса при заданных значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  рассчитаны путем совместного решения уравнений (8), (9) и уравнения водной изобары (5).

Принимая во внимание близость свойств андезитового, адамеллитового и альбитового расплавов (см. выше), уравнение связи (7) можно использовать для расчета  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ , что позволяет завершить расчет  $P$ - $T$ -диаграммы на рис. 3.

**$P$ - $T$ - $X_{\text{H}_2\text{O}}$ -тренд.** Оценке условий кристаллизации магм вулкана Ключевского посвящен ряд работ. Н.Л. Миронов и М.В. Портнягин [2008] по данным изучения расплавных включений построили тренд эволюции высокоглиноземистого базальтового расплава из потока Апахончич. При этом содержание воды для расплавов, равновесных с  $Ol_{>82}$  (I генерация), оценивалось по данным о значениях максимальной концентрации воды в расплавных включениях в оливине I генерации с учетом накопления воды при фракционировании. Содержание воды в расплавах, равновесных с более железистым оливином (II и III генерации), было рассчитано по разнице температуры кристаллизации оливина и плагиоклаза. А оценки температуры кристаллизации минералов-вкрапленников сделаны на основе расчета псевдоликвидусных значений температуры их равновесия с конкретными расплавами. Давление кристаллизации расплава определено по составу  $S_{\text{rx}}$  с независимой оценкой по жидким включениям  $\text{CO}_2$ .

На рис. 3 нанесены оценки  $P$ - $T$ -параметров, полученные по результатам изучения расплавных включений в оливинах всех трех генераций (табл. 2) [Миронов и др., 2001; Миронов, Портнягин, 2008]. Первичные высокомагнезиальные базальтовые магмы вулкана Ключевского начинали кристаллизоваться при 1250–1300 °С при содержании воды ~3 мас.% и давлении 1,05–1,2 ГПа (~37–42 км) [Миронов, Портнягин, 2008]. Эти  $P$ - $T$ -параметры лежат за пределами построенной диаграммы, приведенной на рис. 3, где термодинамические свойства водосодержащего расплава базальта при  $P > 1$  ГПа не известны из-за скачка  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$  при ~1,05 ГПа [Перчук, 1985].

Содержание воды в расплавных включениях в  $Ol_1$  и  $Ol_2$  в среднем составляет ~4 мас.%, а в оливинах III генерации ( $Ol_3$ ) ~2 мас.% (табл. 2). Низкое содержание воды во включениях  $Ol_3$  может быть связано с интенсивным отделением флюидной фазы (дегазации-

ей) из-за снижения давления при подъеме магмы к поверхности. Так как для  $Ol_2$  и  $Ol_3$  точность определения  $P$  и  $T$  перекрывается (рис. 3, б), линию  $P$ - $T$ -тренда эволюции расплава можно провести в область их средних значений. На рис. 3 точка кристаллизации I ( $Ol_1$ ) с содержанием воды  $3,9 \pm 0,4$  мас.% находится вблизи изоплеты растворимости воды в расплаве с 4 мас.%, т.е. вблизи ликвидуса. По положению точек II ( $Ol_2$ ) и III ( $Ol_3$ ) можно приблизительно определить степень кристалличности базальта на данном этапе. На отрезке между изоплетами ликвидуса и солидуса с равным содержанием воды — 4 мас.% — им соответствуют значения ~82% расплава и ~18% кристаллического материала (рис. 3, а). Количественные соотношения вкрапленников и стекла неплохо согласуются с наблюдаемыми макроскопически в изученном образце базальта (35 и 65% соответственно). Между тем количество вкрапленников в среднем по потоку Апахончич варьирует около 10%.

**Расчет вязкости и оценка транспортирующих характеристик базальтового расплава.** Вязкость расплава (базальта потока Апахончич) была рассчитана по модели Э.С. Персикова [1984]. Без учета кристаллической фазы она составляет  $8 \cdot 10^2$  Па·с при температуре 1100 °С, давлении 1 ГПа и содержании воды 3 мас.%. Соотношение  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  для расчета вязкости оценено из опубликованных данных химических анализов базальтов прорыва Апахончич [Персиков, 1984]. В присутствии 10% кристаллов эффективная вязкость возрастает до  $1,1 \cdot 10^3$  Па·с. Подъем магмы к поверхности за счет литостатического давления возможен лишь при условии, что ее плотность меньше плотности окружающих пород. По данным геофизических исследований [Балеста и др., 1991], плотность пород в районе Ключевской группы вулканов сильно варьирует: в верхних горизонтах она составляет 2,3–2,6 г/см<sup>3</sup>, а средняя плотность пород достигает 2,8 г/см<sup>3</sup>. Плотность исходного базальтового безводного расплава вулкана Ключевского составляет 2,75 г/см<sup>3</sup> (рассчитано с помощью программы KWare Magma [Wohletz, 1999]). Содержание воды (3,3–3,4 мас.%) в расплаве снижает его плотность до 2,5 г/см<sup>3</sup> и делает возможным его подъем к поверхности. Сила выталкивания магмы на поверхность (плавучесть) определяется разностью значений плотности базальтового расплава и окружающих пород. Давление кристаллизации, определенное для  $Ol_1$ , составляет 0,8–1 ГПа (табл. 2), что соответствует глубине 30–35 км. Физический расчет дает для этой глубины и расчетных значений плотности избыточное давление, которое выталкивает магму на поверхность, равное ~10 МПа.

Определение скорости подъема магмы — нетривиальная задача. В частности, подъем магмы в канале описывается системой дифференциальных уравнений Навье—Стокса и требует применения численного моделирования. Это задача будущих исследований.

**Заключение.** На основе петрологических и теоретических исследований базальтов из потока Апахончич (вулкан Ключевской, Камчатка) рассчитаны термодинамические и реологические свойства расплава, а также проекции водосодержащих ликвидусов на  $P$ – $T$ -плоскость. На основе сведений о расплавных включениях в трех генерациях оливина определены закономерности изменения состава исходного расплава и содержание в нем  $H_2O$ . Все это позволило определить  $P$ – $T$ – $X_{H_2O}$ -параметры образования базальтовой магмы, степень ее дифференциации и условия излияния на поверхность. Положение изобар водного давления на  $P$ – $T$ -диаграмме свидетельствует, что парциальный молярный объем воды в расплаве ( $V_{H_2O}^{liq}$ ) при отсутствии других газовых компонентов зависит не только от  $P$  и  $T$ , но и от состава расплава. При  $N_{H_2O}^{liq} = 3,3\div 3,4$  мас.% в присутствии 10% (среднее значение по потоку Апахончич) кристаллов эффективная вязкость расплава составляет  $1,1 \cdot 10^3$  Па·с, а плотность —  $2,5$  г/см<sup>3</sup>. Для такой плотности и начальном давлении кристаллизации для  $Ol_1$  избыточное давление, выталкивающее магму на поверхность, составляет около 10 МПа.

Особая проблема — зональность плагиоклаза. С учетом полученных данных об эволюции базальтов вулкана Ключевского (глубинная область магмогенерации, полибарическое фракционирование при подъеме, изменение содержания воды) можно допустить, что зональность сформировалась следующим образом: 1) кристаллизация битовнитового ядра на большей глубине. Большое содержание воды (~4 мас.%) и высокое литостатическое давление способствуют стабилизации кальциевого плагиоклаза; 2) декомпрессионное растворение плагиоклаза при подъеме магмы; 3) кристаллизация лабродоровой каймы при более низких давлениях и содержании воды в промежуточном очаге.

Содержание калия в породах потока Апахончич и в расплавных включениях значительно различается

(табл. 1, 2). Для объяснения этого мы предположили увеличение химического потенциала  $K_2O$  ( $\mu_{K_2O}^{liq}$ ) в ходе эволюции расплава, что должно отразиться на составе плагиоклаза: по аналогии с реакцией Коржинского [Петрография, 1976], где роль калиевого полевого шпата должен играть расплав:

$$Pl_{Ca-Na} + K_2O \text{ (в расплаве)} = \\ = Pl_{Ca} + Na_2O \text{ (в расплаве)}.$$

Повышение  $\mu_{K_2O}^{liq}$  должно привести к смещению реакции вправо, т.е. к образованию каймы, обогащенной анортитом. Однако специальные исследования зональности вкрапленников показали, что такие каймы в плагиоклазе отсутствуют (рис. 2), т.е. калий в процессе эволюции расплава был инертен. Кроме того, это можно объяснить фракционной кристаллизацией Боуэна, которая сопровождается накоплением калия в расплаве. В работе [Ariskin, 1999] показано, что близкое к 40% полибарическое фракционирование приводит к существенному накоплению калия в расплаве. Это близко к проценту вкрапленников в изученном образце базальта (35%).

Приведенные в статье фотографии в отраженных электронах и анализы сделаны с помощью растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с комбинированной системой ЭДС и ВДС в лаборатории локальных методов исследования вещества при кафедре петрологии МГУ под руководством В.О. Япскурта, которому авторы очень признательны. Особо благодарны авторы проф. Л.Л. Перчуку за постановку задачи и систематическую помощь в ее решении, а П.Ю. Плечову — за постоянную поддержку и плодотворное обсуждение различных аспектов работы. Критические отзывы на рукопись статьи способствовали ее улучшению, за что мы признательны рецензентам А.А. Арискину и Э.С. Персикову.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аппен А.А. Химия стекла. М.: Химия, 1970.
- Балеста С.Т., Гонтовая Л.И., Каргопольцев В.А. и др. Результаты сейсмических исследований земной коры в районе Ключевского вулкана // Вулканол., сейсмол. 1991. № 3. С. 3–18.
- Ибулатов Р.А. Экспериментальное исследование плавления пород щелочно-земельной серии при давлении 25–45 кбар // Очерки физ.-хим. петрол. 1977. Вып. 7. С. 97–168.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В. Динамика кристаллизации и транспорт магм Ключевского вулкана (Камчатка) // XIII Всерос. конф. по термобарогеохимии. М.: ИГЕМ РАН, 2008.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Хубуная С.А. Заключительные этапы эволюции магм Ключевского вулкана по данным изучения расплавных включений в минералах высокоглиноземистых базальтов // Петрология. 2001. № 1. С. 51–69.
- Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984.
- Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973.
- Перчук Л.Л. Барическая зависимость ликвидусных температур базальтов в сухих системах // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 3. С. 702–705.
- Перчук Л.Л. Система щелочной базальт–вода. 2. Поверхность ликвидуса в интервале давления 1 бар–20 кбар // Очерки физ.-хим. петрол. 1985. Вып. 13. С. 66–80. Петрография. Т. 1. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.
- Ariskin A.A. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferrobasaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1999. Vol. 90. P. 115–162.
- Burnham C.W., Davis N.F. The role of  $H_2O$  in silicate melts. I.  $P$ – $V$ – $T$  relations in the system  $NaAlSi_3O_8$ – $H_2O$  to 10 kbars and 1000 °C // Amer. J. Sci. 1971. Vol. 270. P. 54–79.



*Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R.* An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models // *J. Petrol.* 1995. Vol. 36, N 6. P. 1607–1631.

*Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas // *Ibid.* 1964. Vol. 5, N 1. P. 21–39.

*Holloway J.R., Mysen B.O., Eggler D.H.* The solubility of CO<sub>2</sub> in liquids on the join CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>. Washington: Carnegie Inst., 1976. Vol. 75. P. 626–631.

*Izbekov P.E., Eichelberger J.C., Patino L.C.* et al. Calcic cores of plagioclase phenocrysts in andesite from Karymsky volcano: Evidence for rapid introduction by basaltic replenishment // *Geol.* 2002. Vol. 30, N 9. P. 799–802.

*Koepke J., Feig S.T., Snow J., Freise M.* Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. Vol. 146, N 4. P. 414–432.

*Mysen B.O.* Volatiles in magmatic liquids // *Prog. Metam. Magm. Petrol.* Cambridge Univ. Press, 2004. P. 435–475.

*Nesbit R.W., Hamilton D.L.* Crystallization of alkali-olivine basalts under controlled P<sub>O<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, conditions // *Phys. Earth and Planet Int.* 1970. Vol. 3. P. 309.

*Persikov E.S.* The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns; a model for calculation and prediction; application // *Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem.* N.Y.: Springer-Verlag, 1991. Vol. 9. P. 1–40.

*Silver L., Stolper E.* A thermodynamic model for hydrous silicate melts // *J. Geol.* 1985. Vol. 93. P. 161–178.

*Vance J.* Zoning in igneous plagioclase: patchy zoning // *Ibid.* 1965. Vol. 73. P. 636–651.

*Wohletz K.H.* MAGMA: Calculates IUGS Volcanic Rock Classification, Densities, and Viscosity // Los Alamos Nat. Lab. comp. code LA-CC 99-28. New Mexico, 1999.

Поступила в редакцию  
14.04.2009