

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОВЕДЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ РАСПЛАВ + ГАЗОВАЯ ФАЗА В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

© 2003 г. А. А. Ярошевский

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Геологический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19*

Поступила в редакцию 23.10.2002 г.

Как показал Д. Гиббс [1], в условиях равновесия химический состав протяженных в гравитационном поле многокомпонентных систем является функцией высоты и должен закономерно изменяться в зависимости от плотности составляющих их компонентов и фаз. Это очевидное положение давно привлекло внимание петрологов. Идея о диффузионной дифференциации гомогенных магматических расплавов в гравитационном поле известна как принцип Гуи-Шаперона и неоднократно привлекалась для интерпретации неоднородности дифференцированных комплексов. Почти очевидным считается возможность вертикального перераспределения в пределах магматических масс так называемых летучих (воды, углекислоты), хотя в большинстве случаев остается не ясным, что имеется в виду конкретно — или речь идет о диффузионном транспорте “легких” летучих в гомогенном магматическом расплаве, или подразумевается концентрирование в верхних частях магматической камеры газовых пузырей; с точки зрения термодинамики и динамики это два совершенно разных явления. Бесспорным представляется разделение в гравитационном поле гетерогенных магматических систем — перераспределение в пространстве магматической камеры твердых, жидких и газовых фаз разной плотности.

Требование гравитационного равновесия в гетерогенных системах простое — равновесным является последовательность гомогенных (однофазных) слоев с направленным снизу вверх уменьшением плотности слагающих их фаз. Гравитационное равновесие многокомпонентных гомогенных систем реализуется в виде непрерывного изменения содержания в данной фазе компонентов с различной мольной плотностью. Опираясь на уравнение Гиббса, можно достаточно строго исследовать закономерности изменения состава

гомогенных магматических расплавов в гравитационном поле. Это было сделано в связи с анализом факторов, которые могли бы контролировать поведение воды в магматических системах [2–7], а также с более общим анализом направленности диффузионной гравитационной дифференциации в гомогенных магматических расплавах [8, 9]. В этих работах было показано, что стремление к гравитационному равновесию должно быть очевидной причиной формирования вертикальной неоднородности распределения компонентов магматической системы. Однако с точки зрения реализации этого требования возникли сомнения, поскольку диффузионный транспорт, который единственно может привести к формированию такой неоднородности, требует нереально длительного (сотни миллионов лет) существования протяженного столба магматической жидкости, не осложняемого конвективным перемешиванием, остыванием и кристаллизацией. Но в некоторых ситуациях в гетерогенных многокомпонентных системах требование гравитационного равновесия приводит к очень интересным следствиям, которые и обсуждаются в этой и следующей статьях.

Но прежде в качестве “граничного условия” рассмотрим условия гравитационного равновесия в гомогенных многокомпонентных системах [9].

### ГРАВИТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В однокомпонентной гомогенной системе условие гравитационного равновесия

$$d\mu/dh = 0, \quad (1)$$

где  $\mu$  — химический потенциал и  $h$  — высота (положение в гравитационном поле, отсчитываемое

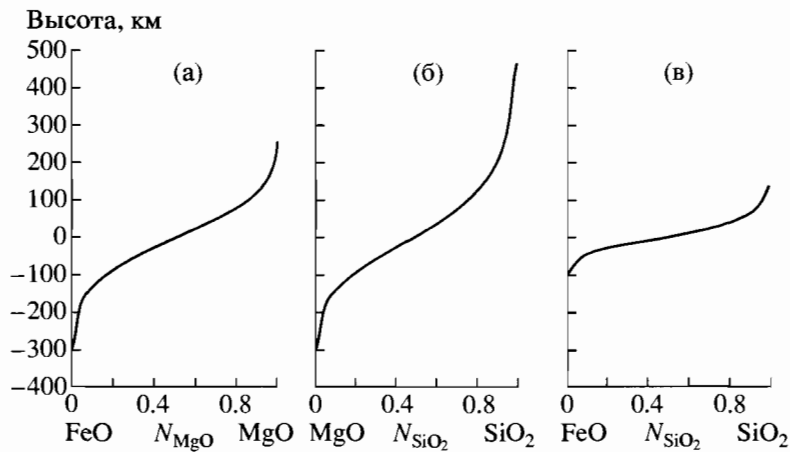


Рис. 1. Распределение концентраций MgO (а) и SiO<sub>2</sub> (б, в) с высотой в столбе расплава в системах FeO–MgO, MgO–SiO<sub>2</sub> и FeO–SiO<sub>2</sub>.

снизу вверх), в соответствии с решением Гиббса, приводит к простой зависимости:

$$\begin{aligned} d\mu &= (\partial\mu/\partial\phi)d\phi + (\partial\mu/\partial p)dp = \\ &= Mgdh + Vdp = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

в которой  $\phi$  – гравитационный потенциал ( $d\phi = gdh$ ),  $g$  – ускорение силы тяжести,  $M$  – молекулярный вес компонента,  $V$  – его мольный объем,  $p$  – давление. Из этого соотношения вытекает очевидное требование механического (гидростатического) равновесия

$$dp = -\rho gdh, \quad (3)$$

где  $\rho = M/V$  – мольная плотность.

В многокомпонентной системе из-за неравенства в общем случае плотности фазы  $\rho$  и мольной плотности компонента  $\rho_i$  требование постоянства химического потенциала компонента с учетом (3) приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} d\mu_i &= (\partial\mu_i/\partial\phi)d\phi + (\partial\mu_i/\partial p)dp + \\ &+ (\partial\mu_i/\partial N_i)dN_i = M_i gdh + V_i dp + \\ &+ RT d\ln a_i = M_i gdh - V_i \rho gdh + RT d\ln a_i = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

в котором индексы  $i$  означают, что соответствующие параметры относятся к компоненту  $i$ ,  $N_i$  – мольная доля компонента  $i$  в расплаве,  $a_i$  – его активность,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. В приближении идеальных растворов окончательно получаем простое выражение, связывающее мольную долю компонента  $i$  с положением в гравитационном поле:

$$RT d\ln N_i = (V_i \rho - M_i)gdh = V_i(\rho - \rho_i)gdh. \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет исследовать все основные свойства многокомпонентной многофазной системы в условиях гравитационного равновесия.

Дальнейшие расчеты, иллюстрирующие эти свойства, выполнены с рядом допущений, которые упрощают решение и позволяют исследовать систему, но игнорируют ряд реальных свойств силикатных расплавов. Помимо использования модели идеальных растворов, в которых компонентами принимаются простые окислы, не учитывается, что в определенных диапазонах составов при принятой в расчетах температуре (1227°C) система не является гомогенной – в ней могут появиться твердые фазы или наблюдаться жидкостная несмесимость. Поэтому обсуждаемые ниже численные примеры лишь проясняют ряд важных свойств гравитационного равновесия, но не могут рассматриваться как прямые модели магматических систем. Их смысл только в качественном обосновании законов гравитационного равновесия, которым должны подчиняться и реальные природные системы.

Распределение в столбе расплава компонентов 2-х компонентной системы (для примера выбраны расплавы в системах FeO–MgO, MgO–SiO<sub>2</sub>, FeO–SiO<sub>2</sub>, значения парциальных мольных объемов компонентов взяты из работ И. Боттинги [10, 11], температура принята равной 1500 К) показано на рис. 1. Закономерность простая – снизу вверх увеличивается содержание “легкого” компонента (MgO в системе FeO–MgO и SiO<sub>2</sub> в системах FeO–SiO<sub>2</sub> и MgO–SiO<sub>2</sub>), концентрация которого стремится к 0 при  $h \rightarrow -\infty$  и к 1 при  $h \rightarrow +\infty$ ; распределение “тяжелого” компонента (FeO в системах FeO–MgO и FeO–SiO<sub>2</sub> и MgO в системе MgO–SiO<sub>2</sub>) противоположно. Практически чистые расплавы MgO или SiO<sub>2</sub> в верхней и FeO или MgO в нижней частях системы получаются при вертикальной протяженности столба расплава сотни километров.

Закономерности изменения состава расплава в трехкомпонентной системе (в качестве примера

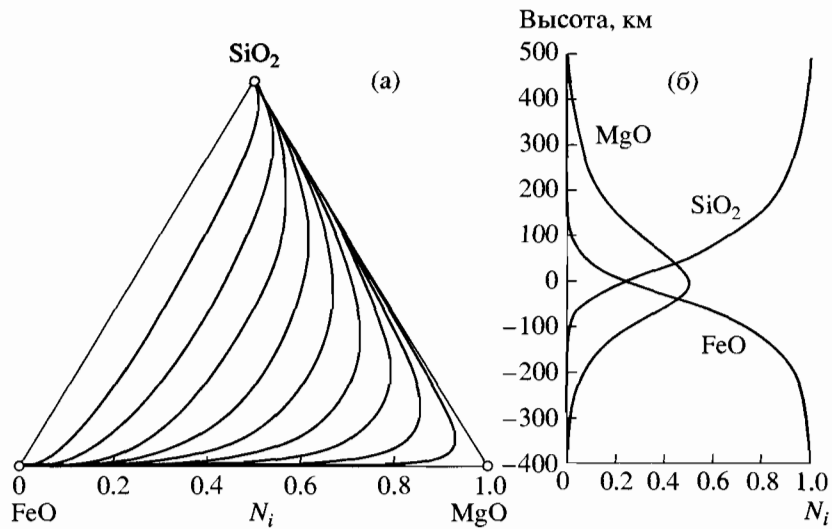


Рис. 2. Изолинии распределения компонентов системы FeO–MgO–SiO<sub>2</sub> с высотой в расплавах различного среднего состава (а) и распределение концентраций FeO, MgO и SiO<sub>2</sub> с высотой в столбе расплава среднего состава 0.25 FeO, 0.5 MgO и 0.25 SiO<sub>2</sub> (б).

выбрана система SiO<sub>2</sub>–FeO–MgO) показаны на рис. 2. Принцип тот же – самый “легкий” компонент (в данном примере SiO<sub>2</sub>) скапливается в верхних частях системы, самый “тяжелый” (FeO) – в нижних, но появляется новая закономерность – содержание компонента с промежуточным значением молярной плотности (MgO) проходит через максимум, тогда как и при  $h \rightarrow -\infty$ , и при  $h \rightarrow +\infty$  его концентрация стремится к 0. Положение максимума отвечает точке, в которой молярная плотность компонента  $\rho_i$  оказывается равной молярной плотности расплава  $\rho = \sum N_i M_i / \sum N_i V_i$ .

Равновесное распределение компонентов расплавов, отвечающих по составу базальтам и гранитам, показано на рис. 3. Закономерности те же: содержание самого “легкого” компонента (в данном случае K<sub>2</sub>O) стремится к 1 при  $h \rightarrow +\infty$  и к 0 при  $h \rightarrow -\infty$ , самого “тяжелого” (FeO) – к 1 при  $h \rightarrow -\infty$  и к 0 при  $h \rightarrow +\infty$ , а концентрации всех остальных компонентов (с промежуточными значениями молярных плотностей) проходят через максимумы, последовательность которых в пространстве системы отвечает последовательности значений молярных плотностей компонентов. Эти результаты расчетов были использованы в статье [9] для аргументации следующих заключений.

Во-первых, получающиеся корреляции содержаний компонентов в столбе магматического расплава с содержанием SiO<sub>2</sub> совершенно не похожи на эмпирические закономерности вариаций составов магматических пород как в конкретных дифференцированных сериях, так и в системе магматических пород в целом (рис. 4). Особенно критическим с этой точки зрения является обратная корреляция величины отношения FeO/MgO,

поскольку, с одной стороны, законом магматической эволюции является рост железистости в ходе дифференциации, обычно сопровождаемой ростом содержания SiO<sub>2</sub>, а с другой стороны, термодинамические свойства FeO и MgO в силикатных расплавах не настолько сильно отличаются между собой, чтобы учет реальной термодинамики смешения силикатных расплавов (вида зависимости активности от молярной концентрации) изменил бы поведение в гравитационном поле этих компонентов, столь различных по величине молярной плотности, на обратное. Иными словами, за-

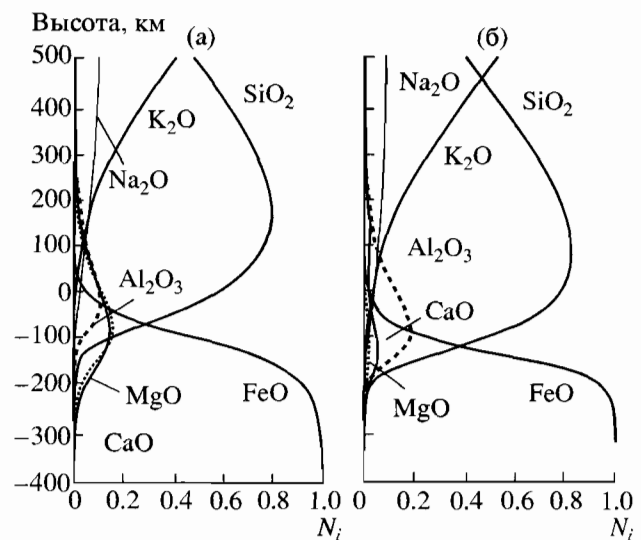


Рис. 3. Распределение концентраций компонентов с высотой в столбе расплавов базальтового (а) и гранитного (б) составов.

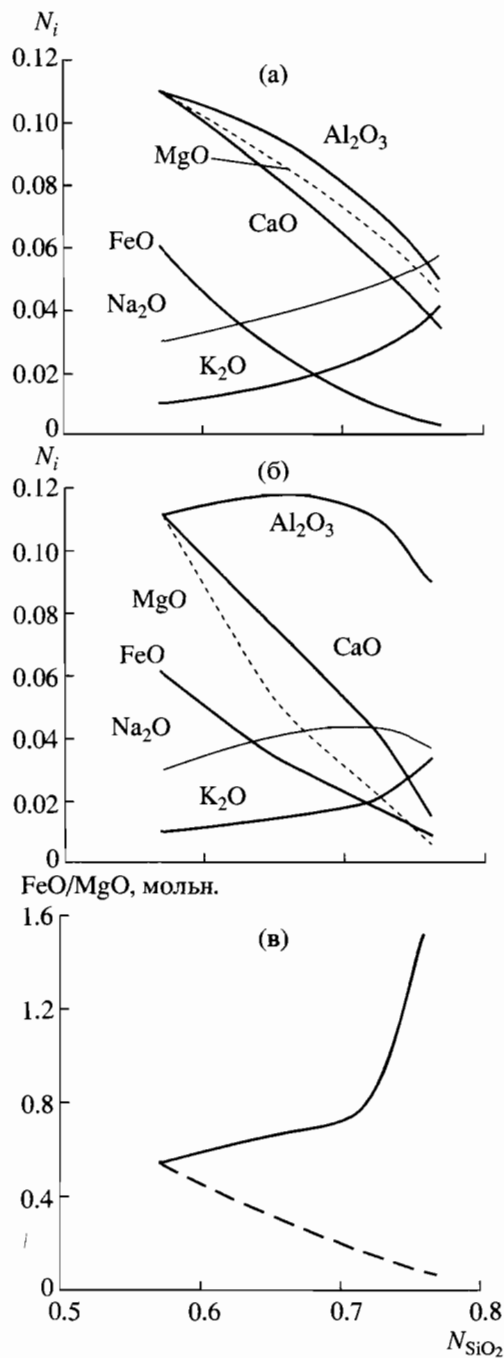


Рис. 4. Корреляции содержаний компонентов с концентрацией  $SiO_2$  в серии расплавов, связанных гравитационным диффузионным равновесием (а), и в природных известково-щелочных сериях магматических пород (б); корреляция величин отношения  $FeO/MgO$  с содержанием  $SiO_2$  в природных сериях (сплошная линия) и в условиях гравитационного равновесия (пунктир) (в).

кономерности диффузионной гравитационной дифференциации не согласуются с эмпирическими геохимическими данными, и уже по этой причине данный механизм не может рассматриваться как имеющей петрологическое значение.

Во-вторых, интервал высот, на которых могли бы в равновесии сосуществовать, например, расплавы, близкие по составу к гранитному и базальтовому, оказывается равным первым сотням километров (что подтверждает оценку, полученную А.А. Кадиком [8]). Такие масштабы магматических систем, необходимые для дифференциации по принципу гравитационной диффузии, должны сделать совершенно очевидной невозможность ее реализации в природной обстановке. Несомненно, что именно диффузионный механизм перераспределения вещества как единственно возможная динамика такой дифференциации лишает этот процесс петрологического значения и объясняет полное отсутствие признаков разделения компонентов гомогенных силикатных систем в гравитационном поле в эмпирической картине распределения химических элементов в магматических комплексах. Этот вывод в равной мере относится как к рассмотренным в численном примере компонентам, так и ко всем другим, в том числе "летучим", коэффициенты диффузии которых могут быть и более высокими, но не на столько, чтобы качественно изменить ситуацию – скорость молекулярного механизма переноса вещества имеет жесткие физические ограничения.

В связи с этим можно считать противоречащие друг другу теоретические законы диффузионной гравитационной дифференциации и эмпирические закономерности распределения химических элементов в магматических комплексах лишним доказательством неэффективности в масштабах геологических тел всех диффузионно контролируемых механизмов разделения химических элементов (применительно к механизму кристаллизационной дифференциации это было давно отмечено Н.Л. Боуэном [12] и на численных моделях показано нами [13]).

Однако в некоторых условиях в гетерогенных системах возникает ситуация, когда стремление к гравитационному равновесию и перераспределению компонентов реализуется в результате конвективного массопереноса, и тогда гравитационный потенциал может стать силой, контролирующей направленность и масштабы пространственной дифференциации.

#### ГРАВИТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ СИЛИКАТ-ЛЕТУЧИЙ В УСЛОВИЯХ ОСМОТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВ-ГАЗОВАЯ ФАЗА

Схема модели, в которой реализуется равновесие расплава и газовой фазы в протяженной в гравитационном поле системе, показана на рис. 5. Принципиальной особенностью данной модели является наличие жесткой полупроницаемой перегородки, разделяющей расплав и газовую фазу

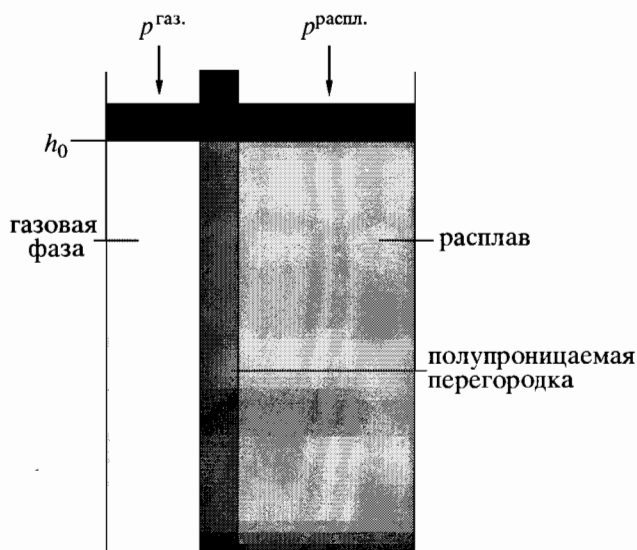


Рис. 5. Схема модели системы “расплав–газовая фаза”.

и препятствующей их механическому перемещению, но позволяющей компоненту газовой фазы свободно проникать через нее. Последнее обеспечивает достижение по всей вертикальной протяженности системы локального равновесия “расплав с растворенным летучим компонентом–газовая фаза”. Реальным образом такой “полупроницаемой” перегородки могут быть контакты между магматической массой и твердой пористой вмещающей средой, в которой, как часто предполагается, абстрагируясь от сложных и до конца не расшифрованных локальных процессов, возможен обмен между газовой фазой в поровом пространстве пород и магматическим расплавом.

Если столб расплава, находящийся в гравитационном поле, в своей кровле находится в равновесии с газовой фазой, то в верхней точке концентрация растворенной воды в расплаве определяется равновесием с газовой фазой при  $p^{\text{распл.}} = p^{\text{газ.}}$ , а ее распределение с глубиной задается уравнением типа (4)

$$d\mu_i^{\text{распл.}} = M_i g dh - V_i^{\text{распл.}} \rho^{\text{распл.}} g dh + RT d \ln a_i^{\text{распл.}} = 0 \quad (6)$$

(индекс  $i$  относится к компоненту  $\text{H}_2\text{O}$ ; все остальные обозначения прежние).

Численный пример распределения воды в расплаве альбита в зависимости от глубины в столбе расплава при разных давлениях на расплав и газовую фазу в верхней точке приведены на рис. 6. При расчетах температура принята равной  $1200^\circ\text{C}$  ( $1473\text{ K}$ ), а все значения параметров системы альбит–вода (растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве как функция давления, величина парциального моль-

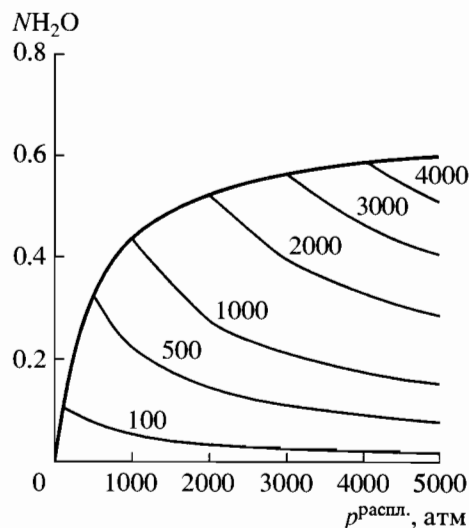


Рис. 6. Распределение концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  в альбитовом расплаве с глубиной; величина давления на расплав растет с глубиной пропорционально плотности альбитового расплава ( $p^{\text{распл.}} = 5000\text{ атм}$  эквивалентно глубине приблизительно 20 км). Жирная линия – растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве альбита при  $p^{\text{газ.}} = p^{\text{распл.}}$ . Цифры около полибар соответствуют давлению газовой фазы в кровле столба расплава, атм.

ного объема  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве и ее зависимость от состава расплава и давления на расплав, значения мольного объема газовой фазы  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от давления, плотность водно-альбитового расплава) взяты, как и в статье А.А. Кадика и Н.И. Хитарова [7], из работы Н.И. Хитарова с соавторами [14]; коэффициент активности  $\text{H}_2\text{O}$  в альбитовом расплаве принят равным 1. Конечно, эти вынужденные упрощения недостаточно корректны, но для обсуждения термодинамических закономерностей поведения рассматриваемой системы в гравитационном поле это не имеет принципиального значения.

В условиях осмотического равновесия силикатный расплав–газовая фаза из общего условия равенства химических потенциалов  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве и газовой фазе

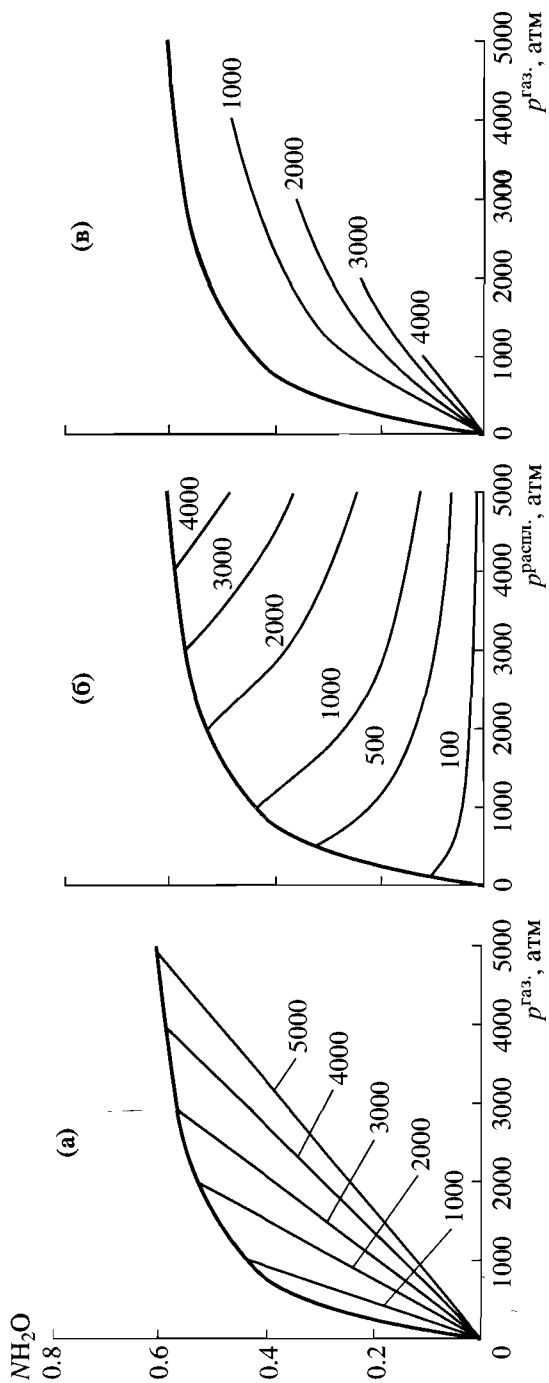
$$d\mu_i^{\text{газ.}} = d\mu_i^{\text{распл.}} = 0$$

$$(\partial\mu_i^{\text{газ.}}/\partial p^{\text{газ.}}) dp^{\text{газ.}} = (\partial\mu_i^{\text{распл.}}/\partial p^{\text{распл.}}) dp^{\text{распл.}} + (\partial\mu_i^{\text{распл.}}/\partial N_i^{\text{распл.}}) dN_i^{\text{распл.}} \quad (7)$$

получаем уравнение, связывающее активность растворенной в расплаве воды с давлением на расплав и на газовую фазу:

$$V_i^{\text{газ.}} dp^{\text{газ.}} = V_i^{\text{распл.}} dp^{\text{распл.}} + RT d \ln a_i^{\text{распл.}} \quad (8)$$

Различные сечения трехмерной диаграммы  $p^{\text{газ.}}-p^{\text{распл.}}-N_i^{\text{распл.}}$  для системы альбит–вода при температуре  $1473\text{ K}$  (и тех же допущениях) и с ис-



**Рис. 7.** Концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  в альбитовом расплаве в условиях осмотического равновесия с газовой фазой  $\text{H}_2\text{O}$  (тонкие линии): (а) в зависимости от давления газовой фазы при постоянном давлении на расплав; цифрами указаны давления на расплав; (б) в зависимости от давления на расплав при постоянном давлении газовой фазы; цифры около изобар соответствуют давлению газовой фазы; (в) в зависимости от давления газовой фазы при постоянной разности давления на расплав и газовую фазу; цифры около линий соответствуют значениям разности давлений ( $p^{\text{распл.}} - p^{\text{газ.}}$ ), атм. Жирные линии – растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве альбита при  $p^{\text{распл.}} = p^{\text{газ.}}$ .

пользованием данных Н.И. Хитарова с соавторами [14] показаны на рис. 7.

В условиях осмотического равновесия протяженной в гравитационном поле двухфазной двухкомпонентной системы силикатный расплав-вода, схема модели которой показана на рис. 5, должны выполняться следующие требования.

Во-первых, равновесие столба гомогенного расплава с растворенной в нем водой задается уравнением (6); при этом рост давления в расплаве с глубиной определяется условием его гидростатического равновесия типа (3):

$$dp^{\text{распл.}} = -\rho^{\text{распл.}} g dh. \quad (9)$$

Во-вторых, рост давления газовой фазы  $\text{H}_2\text{O}$  с глубиной в условиях гидростатического равновесия задается аналогичной, но своей зависимостью:

$$dp^{\text{газ.}} = -\rho_i^{\text{газ.}} g dh = -(M_i/V_i^{\text{газ.}}) g dh. \quad (10)$$

В третьих, полагая, что в такой системе в каждой точке реализуется осмотическое равновесие, и подставляя выражения для  $dp^{\text{распл.}}$  и  $dp^{\text{газ.}}$  в уравнение (8), получаем:

$$\begin{aligned} -V_i^{\text{газ.}} \rho_i^{\text{газ.}} g dh &= \\ &= -V_i^{\text{распл.}} \rho^{\text{распл.}} g dh + RT d \ln a_i^{\text{распл.}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Поскольку  $V_i^{\text{газ.}} \rho_i^{\text{газ.}} = M_i = V_i^{\text{распл.}} \rho_i^{\text{распл.}}$ , заменяя в левой части этого уравнения  $V_i^{\text{газ.}} \rho_i^{\text{газ.}}$  на  $V_i^{\text{распл.}} \rho_i^{\text{распл.}}$ , получаем выражение

$$\begin{aligned} -V_i^{\text{распл.}} \rho_i^{\text{распл.}} g dh &= \\ &= -V_i^{\text{распл.}} \rho^{\text{распл.}} g dh + RT d \ln a_i^{\text{распл.}}, \end{aligned} \quad (12)$$

которое тождественно уравнению (6).

Это значит, что условие гравитационного равновесия столба гомогенного расплава с растворенной водой (уравнение (6)), столба газовой фазы (уравнение (10)) и условия осмотического равновесия расплава с газовой фазой (уравнения (8) и (11)) оказываются взаимно совместимыми, и система, модель которой показана на рис. 5, находится в термодинамическом равновесии. Иными словами, зависимости, показанные на рис. 6, которые описывают распределение концентрации растворенной в альбитовом расплаве воды с глубиной, являются одними из сечений трехмерной диаграммы  $p^{\text{газ.}}-p^{\text{распл.}}-N_i^{\text{распл.}}$  (рис. 7), соответствующими специальному случаю взаимосвязанного изменения давления в расплаве (уравнение (9)) и в газовой фазе (уравнение (10)):

$$dp^{\text{распл.}} = (\rho^{\text{распл.}}/\rho_i^{\text{газ.}}) dp^{\text{газ.}}. \quad (13)$$

Эти сечения, аналогичные показанным на рис. 6, повторены на рис. 8, на котором для сопостав-

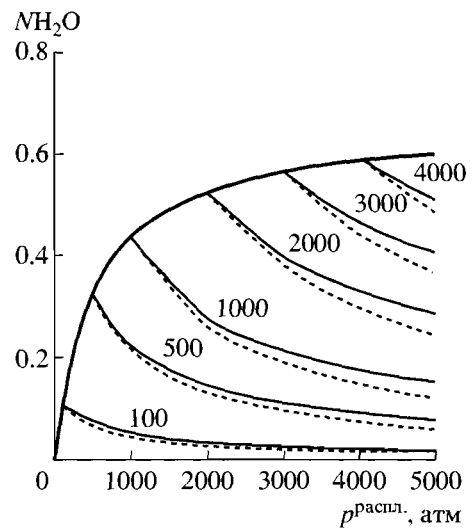
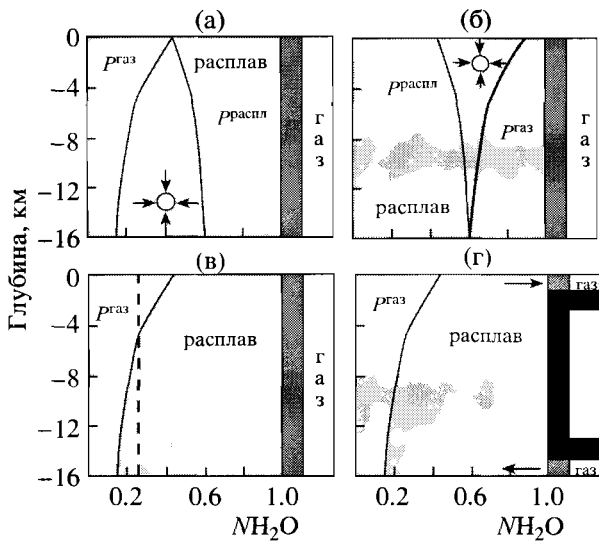


Рис. 8. Сопоставление распределений концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  в альбитовом расплаве в условиях осмотического равновесия с газовой фазой  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от давления на расплав при постоянном давлении газовой фазы (штриховые линии) и в условиях гравитационного равновесия (сплошные тонкие линии). Жирная линия – растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве альбита при  $p^{\text{газ.}} = p^{\text{распл.}}$ . Цифры около тонких линий соответствуют давлению газовой фазы в кровле столба расплава, атм.

ления показаны изобары распределения концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве в условиях осмотического равновесия при постоянном давлении на газовую фазу (сечения, повторяющие диаграмму рис. 7б). Отличия численных значений концентрации воды в расплаве вдоль этих серий кривых небольшие, но надо подчеркнуть, что условия постоянства давления газовой фазы с глубиной (см. решение этой задачи в работе А.А. Кадика и Н.И. Хитарова [7]) не соответствуют требованию гравитационного равновесия системы в целом.

Выявленные свойства двухфазной двухкомпонентной системы силикатный расплав-вода в условиях осмотического равновесия в гравитационном поле приводят к интересным следствиям.

1. Самое важное, что необходимо сразу заметить, заключается в том, что достижение равновесного в гравитационном поле распределения концентрации растворенного газа в расплаве в такой системе осуществляется за счет перераспределения газа между расплавом и газовой фазой в каждой точке системы с установлением гидростатического равновесия в газовой фазе за счет конвективного ее течения во вмещающей пористой среде; иными словами, достижение равновесного в гравитационном поле распределения растворенной газовой фазы в расплаве осуществляется в результате конвективного массопереноса газовой фазы в пористом пространстве вмещающих пород. Диффузия, принципиально лимитирую-



**Рис. 9.** Осмотическое равновесие водосодержащего альбитового расплава с газовой фазой  $H_2O$ . Тонкие линии – концентрация  $H_2O$  в расплаве в условиях осмотического равновесия с газовой фазой  $H_2O$ ; жирная линия – растворимость  $H_2O$  в расплаве альбита при  $p_{газ.} = p_{распл.}$ ; пунктирная линия – распределение концентраций  $H_2O$  в альбитовом расплаве в условиях конвективного перемешивания расплава; стрелки – направление потока воды. (а) – область растворения пузырьков газа; (б) – область выделения пузырьков газа; (в) – поглощение газа в верхней части камеры и выделение в нижней в условиях конвективного перемешивания расплава; (г) – поглощение газа в нижней части камеры и выделение в верхней в условиях, когда давление в кровле нижнего газового резервуара выше, чем соответствующее гравитационному равновесию газовой фазы с верхним резервуаром.

щая масштабы массопереноса в протяженной в гравитационном поле системе, в данной ситуации контролирует лишь локальный осмотический обмен между расплавом и газовой фазой. Ограничение, вероятно, тоже серьезное, но заведомо существенно более мягкое по сравнению с требованием достижения диффузионного гравитационного равновесия в протяженных на 10–100 км магматических массах.

2. Если в условиях осмотического равновесия расплава с газовой фазой в системе, протяженной в гравитационном поле (рис. 9а), выполняется равенство давлений на расплав и газовую фазу в верхней точке системы, на всем ее протяжении с глубиной появление и существование в расплаве газовых пузырьков невозможно – такие пузырьки должны растворяться, а избыточное против равновесного количество растворенной воды в расплаве должно осмотически “испаряться” в газовую фазу и конвективно перераспределяться по всему ее столбу.

3. Если в условиях осмотического равновесия выполняется равенство давлений в нижней точке системы (рис. 9б), то расплав на всем протяжении по вертикали оказывается пересыщенным отно-

сительно растворенной газовой фазы, в нем должны самопроизвольно возникать газовые пузырьки (расплав начнет “кипеть”), которые должны всплывать и скапливаться в верхней части объема системы, первоначально занятого расплавом. Но выделение пузырьков ведет к уменьшению концентрации растворенного газа, нарушению равновесия и вызывает постоянное осмотическое растворение газовой фазы в расплаве. В результате в системе происходит перераспределение газовой фазы из внешнего, осмотически связанного с расплавом объема, в камеру, занятую расплавом, с формированием газового пузыря в верхней части камеры. Процесс будет поддерживаться до тех пор, пока сохраняются условия равенства давлений на расплав и внешнюю газовую фазу в любой точке системы, кроме самой верхней.

4. Если в условиях осмотического взаимодействия расплав–газовая фаза в расплаве (при равенстве давлений на расплав и газовую фазу в верхней точке системы) происходит интенсивное конвективное перемешивание и выравнивание концентрации растворенного газа (рис. 9в), то в расплаве постоянно будет поддерживаться состояние осмотического недосыщения растворенной газовой фазой в верхних частях камеры и пересыщения в нижних. Это должно вести к осмотическому растворению компонента газовой фазы в верхних частях камеры, осмотическому “испарению” в нижних и, тем самым, постоянному конвективному потоку компонента газовой фазы через расплав, причем поток этот направлен сверху вниз. Для оценки возможных масштабов такого переноса важно, что перераспределение вещества осуществляется за счет конвективного перемешивания расплава.

5. Если расплав находится в осмотическом взаимодействии с двумя газовыми резервуарами с независимыми друг от друга давлениями, то система может быть равновесной только при условии, если давление газовой фазы в кровле нижней камеры совпадает с давлением, которое соответствует гравитационному равновесию с газовой фазой в верхнем резервуаре. В любых других случаях равновесие невозможно, и в системе должны начаться процессы конвективного переноса компонента газовой фазы из нижнего резервуара через расплав в верхний (при  $p_{нижн.}^{газ.}$  выше равновесного), как показано стрелками на рис. 9г, или из верхнего в нижний (если  $p_{нижн.}^{газ.}$  ниже равновесного с газовой фазой верхнего резервуара).

Иными словами, осмотическое взаимодействие расплава с газовой фазой, с одной стороны, является механизмом, который может обеспечить гравитационно равновесное распределение растворенных летучих компонентов по высоте столба расплава, а с другой, при действии факто-



ров, нарушающих осмотическое равновесие, может сопровождаться направленным конвективным массопереносом в пределах магматической камеры летучих (и связанных с ними компонентов).

Очевидно, что эти явления могут иметь геохимическое значение. Однако при оценке возможного их вклада в магматическую эволюцию необходимо учитывать, что существование гомогенных магматических расплавов, нагретых до температур, превышающих ликвидус, и достаточно длительное их существование представляется крайне маловероятным. Опыт показывает, что практически всегда интрузивные расплавы содержат, нередко значительные, количества интрателлурических вкрапленников, и их охлаждение и эволюция, в том числе и процессы массопереноса, контролируются законами динамики кристаллизационной дифференциации. Кроме того, малая плотность газовой фазы и низкая растворимость в ней петрогенных компонентов в принципе весьма ограничивает потоки вещества, связанные с возможным перераспределением газовой фазы. Эти обстоятельства заставляют весьма скептически оценивать возможный вклад перераспределения флюидной фазы в эволюцию магматической системы в ходе ее затвердевания и дифференциации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* [О равновесии разнородных веществ.] // *Amer. J. Sci.* 1878. 3rd ser. V. XVI. P. 441–458. [Русск. перевод: Успехи химии. 1939. Т. VIII. Вып. 5. С. 646–665; см. также: Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.–Л.: Гостехтеориздат, 1950.]
2. *Goranson R.W.* Silicate-water systems: The "osmotic pressure" of silicate melts // *Amer. Min.* 1937. V. 22. № 5. P. 485–490.
3. *Saether E.* On the genesis of peralcaline rock province // *Rept. XVIII sess. Intern. Geol. Congr. Part II.* London, 1950.
4. *Verhoogen J.* Thermodynamics of a magmatic gas phase // *Univ. Calif. Publ., Bull. Dep. Geol. Sci.* 1949. V. 28. № 5. P. 91–136.
5. *Kennedy G.C.* Some aspects of the role of water in rock melts // *Crust of the Earth. Geol. Soc. Amer. Sp. Paper.* № 62, 1955. P. 489–504. [Русск. перевод: Земная кора. М.: ИЛ, 1957. С. 505–519.]
6. *Николаев В.А.* О процессах осмотической дистилляции и растворения газовой фазы в силикатных системах // *Зап. Всесоюзн. мин. общ.* 1955. Ч. LXXXIV. Вып. 4.
7. *Кадик А.А., Хитаров Н.И.* Влияние давления на массообмен между магматическими расплавами и водой внешней среды // *Геохимия.* 1965. № 5. С. 507–515.
8. *Кадик А.А.* Оценка возможной роли гравитации при дифференциации магм в гомогенном состоянии // *Химия земной коры.* Т. I. М.: АН СССР, 1963. С. 20–29.
9. *Ярошевский А.А.* О дифференциации магматического расплава в гравитационном поле // *Проблемы глубинного магматизма.* М.: Наука, 1979. С. 12–22.
10. *Bottinga Y., Weill D.F.* Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components // *Amer. J. Sci.* 1970. V. 269. № 2. P. 169–182.
11. *Bottinga Y., Richert P., Weill D.F.* Calculation of the density and thermal expansion coefficient of silicate liquids // *Bull. Min.* 1983. V. 106. № 1. P. 129–138.
12. *Bowen N.L.* The Evolution of Igneous Rocks. Princeton: Princeton Univ. Press, 1928. 334 p. [Русск. перевод: Боуэн Н.Л. Эволюция изверженных пород. М.–Л.: Гос. научно-технич. горно-геол.-нефт. изд-во ОНТИ НКТП СССР, 1934. 324 с.]
13. *Френкель М.Я., Ярошевский А.А.* Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава. Диффузионный механизм переноса тепла и вещества // *Геохимия.* 1976. № 8. С. 1197–1203.
14. *Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.Б.* Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит–вода // *Геохимия.* 1963. № 7. С. 619–630.