

В. К. Пуртов, Л. Г. Егорова

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
МИГРАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ  
БАЗАЛТ - H<sub>2</sub>O - HCl ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ  
500—800°C И ДАВЛЕНИИ 1 КБАР**

V. K. PURTOV, L. G. EGOROVA. EXPERIMENTAL  
INVESTIGATION OF MIGRATORY MOBILITY OF  
ELEMENTS AND MINERAL EQUILIBRIA IN THE  
SYSTEM BASALT - H<sub>2</sub>O-HCL AT TEMPERATURE OF  
500—800°C AND PRESSURE OF 1 KB

The influence of acidity of chloride solutions on variations of their chemical composition and mineral composition of metasomatites in the system basalt - H<sub>2</sub>O-HCl are experimentally investigated at 500-800°C and 1 kB of pressure. The equation for reactions descriptive of the processes of acidic metasomatism in the system are given.

Система базальт-H<sub>2</sub>O-HCl является упрощенной моделью для изучения процессов высокотемпературного метасоматоза в вулcano-плутонических постройках мантийного базальтоидного магматизма, обусловленных отделением воды и хлора из расплавов и накоплением их в верхних частях габбровых интрузий и в надинтрузивных зонах. В ней не учитывается привнос петрогенных элементов магматическими флюидами, в результате чего формирование катионного состава хлоридных растворов целиком определяется их реакциями с габброидами и вмещающими вулканогенными породами. В предыдущих работах [4—6] рассматривались отдельные аспекты этой проблемы при температуре 600°C, а в настоящем сообщении дается их освещение в более широком диапазоне температур. Опыты продолжительностью 7—10 суток проводились ампульным

методом при весовых отношениях раствора к шихте 2:1 (0.5 г базальта + 1.0 мл раствора заданной концентрации). Содержание элементов в закалочных растворах определялось фотоколориметрическими (аналитики Г. М. Ятлук — ИГГ УрО РАН, Г. Г. Кориневская — ИМин УрО РАН) и атомно-абсорбционным (аналитики Н. В. Пастухова и Л. А. Паутов — ИЗ УрО РАН) методами. Диагностика минералов производилась в ИМин УрО РАН рентгеновскими (аналитики Н. И. Кашигина и Т. М. Рябухина) и оптическими методами. Предварительные данные по химическому составу отдельных минералов получены В. А. Котляровым на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М, оборудованном энерго-дисперсионным и волновым анализатором.

В условиях высоких температур доля ионных форм переноса петрогенных элементов должна быть незначительной и изменения химического состава растворов в изученной системе в основном предопределяются соотношениями активностей  $\text{OH}^-$ - и  $\text{Cl}^-$ -лигандов, с которыми элементы образуют комплексные соединения. При взаимодействии базальта с водой во флюидной фазе преобладают кремний и щелочные элементы (рис. 1), образующие гидроксокомплексы  $\text{Si}(\text{OH})_4^\circ$ ,  $\text{NaOH}^\circ$ ,  $\text{KOH}^\circ$  и частично продукты их диссоциации. Накопление в растворах щелочных элементов с концентрацией 0.006—0.01 ммоль/мл приводит к их слабому ошелачиванию и состав растворов в этой области характеризуется следующими соотношениями содержания элементов:  $\text{Si} > \text{Na} + \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al}$ .

Переход от слабощелочных и нейтральных растворов к кислым хлоридным и соответственно от гидроксокомплексов к гидроксохлоридным и хлоридным формам переноса элементов происходит при концентрациях  $\text{HCl}$  в исходных растворах выше 0.01 ммоль/мл. Это проявляется в значительном увеличении растворимости всех оснований с ростом концентрации  $\text{HCl}$  при сохранении постоянства растворимости кремния, не образующего с хлором комплексных соединений. При прогрессирующем увеличении концентрации  $\text{HCl}$  состав растворов стремится к установлению следующих количественных соотношений:  $\text{Na} + \text{K} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{Al}$ . Накопление в растворах элементов приводит к смещению их  $\text{pH}$  в сторону более высоких значений по сравнению с исходными.

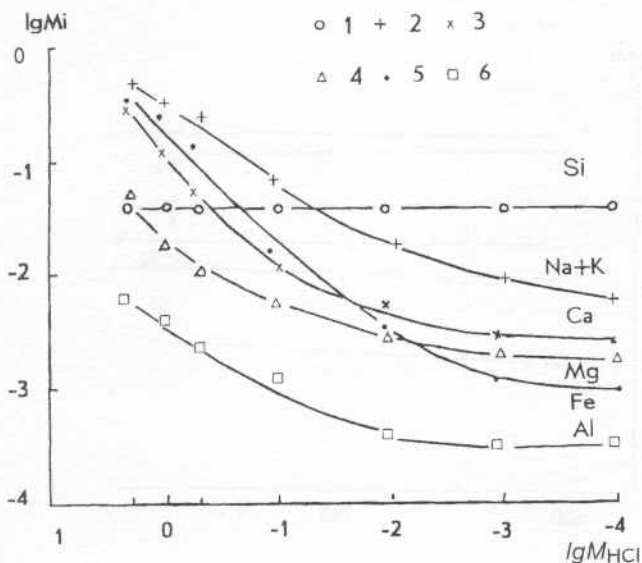


Рис. 1. Зависимость между концентрацией HCl в исходных растворах и содержанием в них Si (1), Na + K (2), Ca (3), Mg (4), Fe (5), Al (6) после опытов с базальтом при температуре 600°C

В диапазоне температур 600—800°C при давлении 1 кбар температурная зависимость растворимости элементов выражена слабо и перекрывается погрешностями определений (рис. 2), вследствие чего ряд миграционной подвижности элементов в кислых хлоридных растворах с ростом температуры практически не меняется. Вследствие большой буферной массы элементов в составе исходной навески базальта изменения валового содержания кремния, алюминия и магния в продуктах реакций после опытов выражены весьма незначительно (рис. 3), в то время как в растворах с 2.0 М HCl калий из базальта выщелачивается полностью и выносится 70% — натрия, 60% — железа и 40% — кальция.

Изменения миграционной подвижности элементов отражаются в серии последовательных изменений минерального состава продуктов реакций. Исходный базальт Ключевского вулкана Камчатки состоит из плагиоклаза (Pl) с основностью 50—55 %, моноклинного пироксена-авгита (Aug) с содержанием CaO 20.2±2.0 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.0±0.7 мас. %

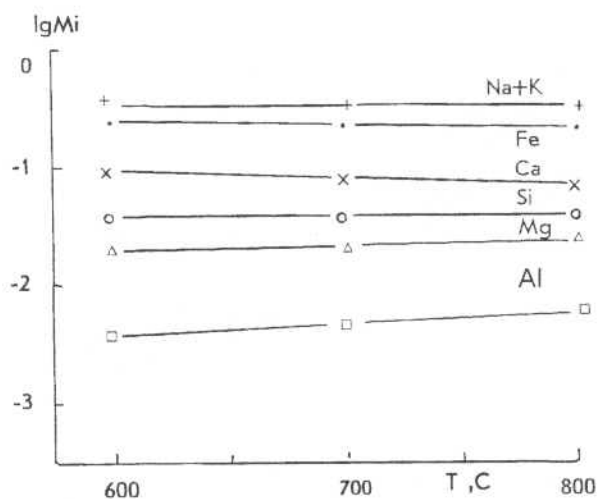


Рис. 2 Зависимость содержания элементов в растворах от температуры в системе базальт — 1.0 М HCl. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

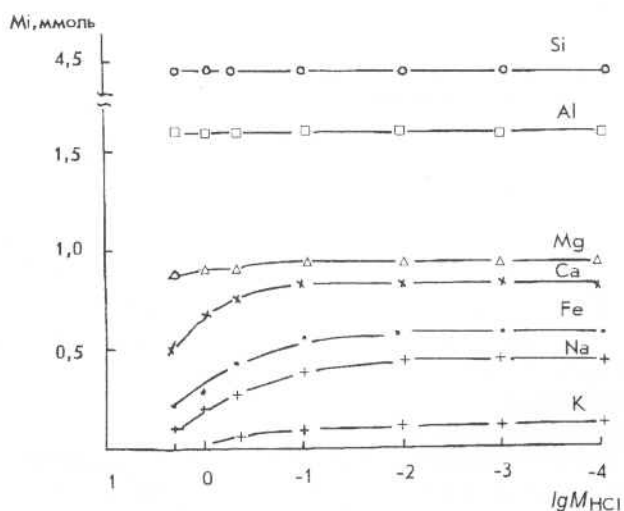
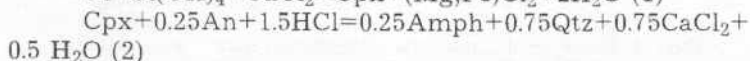
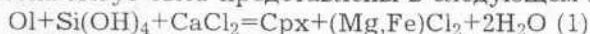


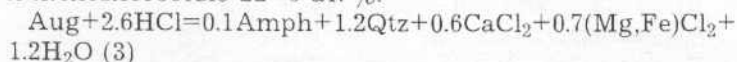
Рис. 3 Зависимость изменения содержания элементов в 0.5 г навески базальта после опытов от концентрации HCl в исходных растворах при температуре 600°C. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

и железистостью  $22 \pm 6$  ат. %, небольшого количества (5—7 %) оливина (Ol) и интерстициального вулканического стекла. При взаимодействии с растворами HCl вулканическое стекло раскристаллизовывается с образованием плагиоклаза и кварца (Qtz), а в области сильно кислых растворов при пониженных температурах — с образованием плагиоклаза и кристобалита (Crb). Основность плагиоклазов увеличивается с ростом кислотности растворов вследствие высокой миграционной подвижности натрия, и составление уравнений реакций в дальнейшем тексте проводится исходя из теоретического состава анортита (An).

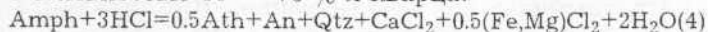
Оливин не устойчив во всем диапазоне концентраций HCl, вследствие высокой активности кремния и кальция в растворах и замещается первоначально моноклинным пироксеном (Cpx), а затем амфиболом (Amph). Реакции замещения с учетом возможности образования глиноземистого амфибола могут быть представлены в следующем виде:



Авгит замещается зеленовато-бурой роговой обманкой с содержанием CaO —  $9.2 \pm 1.4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $6.5 \pm 0.7$  мас. % и железистостью  $22 \pm 6$  ат. %:



Реакциями 1—3 описываются процессы насыщения растворов кремнием, кальцием, магнием и железом в области пониженных концентраций HCl, где стабильной является ассоциация Pl + Amph (рис. 4 — поле I), а метастабильными фазами являются Ol и Cpx. При переходе в область более кислых растворов роговая обманка обесцвечивается и преобразуется в магнезиальный тонкоигльчатый асбестовидный амфибол — антофиллит (Ath), вследствие инконгруэнтного ее растворения, обусловленного более высокой миграционной подвижностью железа и кальция по сравнению с магнием. Индикатором этого перехода является появление в продуктах реакции кристаллов плагиоклаза с основностью 65 — 70 % и кварца:



При температурах 700—800°C ассоциация Pl + Qtz + Ath устойчива при концентрациях HCl в исходных растворах до 1.0 М. В качестве метастабильной фазы в поле II присутствует роговая обманка, в центральных частях кото-

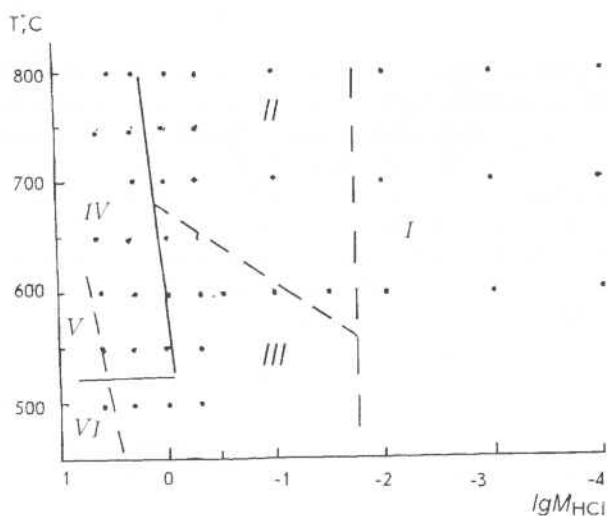
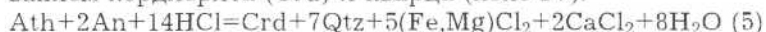


Рис. 4 Поля стабильности минеральных ассоциаций в системе базальт -  $H_2O$  -  $HCl$  при весовых отношениях раствора к шихте 2:1:

- I  $Pl + Amph$ , II  $Pl + Qtz + Ath$ ,  
 III а)  $650-600^\circ C - Pl + Qtz + (Tlc + Chl)$ ,  
 б)  $550-500^\circ C - Pl + (Qtz + Crb) + (Tlc + Chl)$   
 IV  $Qtz + Crd$ , V  $Qtz + And$ , VI  $(Qtz + Crb) + Prl$

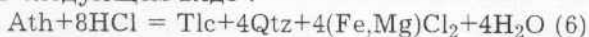
рых еще сохраняются реликты моноклинного пироксена. С увеличением концентрации  $HCl$  происходит синхронное увеличение содержания  $Ath$  и  $Qtz$  и уменьшение содержания  $Amph$  и  $Srx$ . При концентрациях  $HCl$  выше 1.0 М  $Pl$  и  $Ath$  вступают в реакцию с кислыми растворами с образованием кордиерита ( $Crd$ ) и кварца (поле IV):



С ростом концентрации  $HCl$  в этой области увеличивается содержание  $Crd$  и  $Qtz$  и снижается содержание  $Ath$  и  $Pl$  ориентировочно до 5—6 %.

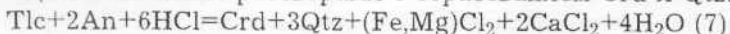
При температурах 600 и  $650^\circ C$  ассоциация  $Pl + Qtz + Ath$  устойчива при концентрациях  $HCl$  до 0.1—0.3 М, а дальше сменяется ассоциацией  $Pl + Qtz + Tlc$  (поле III). По данным рентгеновского анализа в тальке ( $Tlc$ ) фиксируется небольшое количество хлоритовой составляющей, по-видимому, в форме смешанно-слоистой фазы. Реакция замещения антофиллита тальком сопровождается увели-

чением в системе содержания кварца и может быть записана в следующем виде :



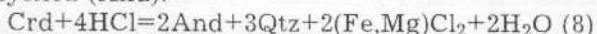
С ростом концентрации HCl в поле III увеличивается содержание Qtz и Tlc и уменьшается содержание метастабильных минералов — Ath и Amph.

При концентрациях HCl > 1.0 М Tlc и Pl вступают в реакцию с кислыми растворами с образованием Crd и Qtz:

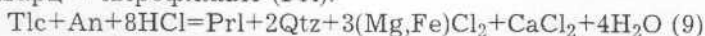


Состав кордиерита в поле IV весьма слабо зависит от температуры и концентрации HCl. Небольшие вариации его железистости нуждаются в уточнении.

Расчеты фазового состава шихты, основанные на данных по растворимости петрогенных элементов, показывают, что в опытах с 2.0 М растворами HCl состав продуктов реакций характеризуется следующими количественными соотношениями минералов: Qtz — 21 %, Crd — 15 %, Pl — 40 %, Tlc — 20 % и рудные минералы (титаномагнетит и рутил) — 3—4 %, а в опытах с 4.0 М растворами HCl содержание Pl и Tlc ориентировочно не превышает 5—6 %. Данные по изменениям состава растворов и шихты базальта свидетельствуют о том, что изученная система стремится к пределу, характеризующемуся соотношениями Qtz и Crd соответственно 38—40 и 62—60 %. При дальнейшем увеличении концентрации HCl может начаться реакция разложения кордиерита с образованием кварца и андалузита (And):



Начало этого процесса в настоящее время зафиксировано лишь в одной точке — в опытах с 4.0 М растворами HCl при температуре 550°C. При температуре 500°C кордиерит не образуется и ассоциация Pl + Qtz + (Tlc + Chl) в области сильно кислых растворов сменяется ассоциацией кварц + пирофиллит (PrI):



Особенностями фазового состава метасоматитов при температурах 550 и 500°C являются: 1) отсутствие в качестве метастабильной фазы антофиллита, 2) отсутствие явлений кристаллизации плагиоклаза при замещении роговой обманки тальком, 3) широкое развитие в поле талька хлорита (предположительно, Al — хлорита), 4) появление в системе двух модификаций оксида кремния: кварца, кристаллизующегося из свободного объема растворов, и

кристобалита, образующегося непосредственно в шихте. Присутствие кристобалита свидетельствует о метастабильной пересыщенности порового раствора кремнеземом, в результате чего поле устойчивости пиррофиллита смещено в область высоких температур [2].

Описанные в системе базальт -  $H_2O$  -  $HCl$  минеральные ассоциации являются типичными для ряда природных метаморфических и метасоматических фаций [1, 2], но имеют крайне редкое распространение в пределах моделируемых нами вулканоплутонических построек. Причина этого явления заключается в том, что в природных процессах накопление в гидротермальных системах хлора сопровождается привнесом щелочных элементов. Серия опытов по обработке базальта растворами переменного состава  $HCl + NaCl$  и  $HCl + KCl$  при температурах 600—800°C показала, что образование кордиерита происходит лишь при низких отношениях  $M NaCl, KCl / M HCl$  в исходных растворах. В тех случаях, когда эти отношения равны или больше 1 вместо  $Mg$  - амфибола образуется  $Ca$  - амфибол, а вместо кордиерита — биотит или флогопит. Причину этих изменений следует искать в различиях механизма насыщения кислых хлоридных растворов кальцием. В системе базальт- $H_2O$  —  $HCl$  насыщение растворов кальцием происходит в первую очередь за счет их реакций с пироксеном и роговой обманкой и лишь при полном выносе из них кальция — за счет реакций с плагиоклазами. В системах базальт- $H_2O$ - $HCl$ - $NaCl, KCl$  насыщение растворов кальцием осуществляется путем катионного обмена между щелочными элементами в растворе и кальцием в плагиоклазе. Растворение пироксена и роговой обманки в этих условиях приближается к конгруэнтному состоянию и поле устойчивости их смещается в сторону повышенных концентраций  $HCl$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 94-05-16699а.

## Литература

1. Глебовицкий И. А., Бушмин С. А. Послемигматитовый метасоматоз. Л.: Наука, 1983. 216 с.



2. *Зарайский Г. П.* Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 342 с.
3. *Ревердатто В. В.* Фации контактового метаморфизма. М.: Недра; 1970. 270 с.
4. *Пуртов В. К., Егорова Л. Г.* К вопросу о фазовом составе метасоматитов в процессах кислотного метасоматоза магматических пород основного состава. // Уральский минералогический сборник, № 4, Миасс, 1995, с. 174 — 183
5. *Пуртов В. К., Егорова Л. Г.* Экспериментальное изучение метасоматоза базальта и габбро в кислых хлоридных растворах. // Тезисы докл. XIII Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 1995, с. 168
6. *Пуртов В. К., Ятлук Г. М.* Геохимия петрогенных элементов в скарнообразующих растворах. М.: Наука, 1987. 110 с.