

В. К. Пуртов, Л. Г. Егорова, В. А. Котляров

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
СИСТЕМЫ  
БАЗАЛЬТ - H<sub>2</sub>O - KCl - NaCl - HCl ± SiO<sub>2</sub> ПРИ  
ТЕМПЕРАТУРАХ 600—800 °С  
И ДАВЛЕНИИ 1 КВАР**

V. K. PURTOV, L. G. EGOROVA, V. A. KOTLYAROV  
EXPERIMENTAL CHARACTERISTIC OF THE SYSTEM:  
BASALT - H<sub>2</sub>O - KCl - NaCl - HCl ± SiO<sub>2</sub> AT A  
TEMPERATURE OF 600-800 °C AND PRESSURE OF  
1 KVAR

The reactions of basalt with solutions of KCl, NaCl and KCl+NaCl of different acidity have been studied. Diagramme for phase condition of the studied systems have been made. The areas where metasomatoses processes are accompanied by generation of acid melts have been determined. Are shown how solution composition impact on change of temperature and composition of the melts.

Рассматриваемая система является моделью для изучения особенностей проявления процессов высокотемпературного метасоматоза магматических пород основного состава в вулcano-плутонических постройках мантийного базальтоидного магматизма, обусловленных привнесом в зону реакций хлоридными растворами щелочных элементов и кремнезема. Изучение аналогичных по составу флюидов систем с гранитоидами [3], а так же системы базальт-H<sub>2</sub>O-HCl [5] дает основание считать, что взаимодействие растворов хлоридов калия и натрия с базальтовыми породами приведет к появлению метасоматитов, характеризующихся различными соотношениями щелочных полевых шпатов, кварца и темноцветных минералов, определяемых отношениями KCl/HCl, NaCl/HCl

и  $KCl+NaCl/HCl$  во флюидах. Исходя из теоретических представлений и экспериментальных данных по диаграммам плавкости в системе кварц-альбит-ортоклаз- $H_2O-HCl$  [1, 2, 4, 6] при температурах выше  $700^\circ C$  процессы метасоматоза должны привести к образованию в апобазальтовых метасоматитах расплава кислого состава.

Опыты продолжительностью 4—7 суток проводились в тонкостенных золотых ампулах с внутренним  $Fe_2SiO_4-Fe_3O_4$  и наружным  $Ni-NiO$  кислородными буферами по ранее описанной методике [5]. Нагрев реактора с заваренными ампулами осуществлялся в вертикальных печах с двумя автономными нагревательными секциями. Для стабилизации температуры использовались высочные регуляторы температуры ВРТ-3. Температура регистрировалась хромель-алюмелевыми термопарами и потенциометром КСП-4. Давление измерялось манометрами СВ-2500.

В качестве исходного материала использовали базальт Ключевского вулкана следующего химического состава (в мас. %):  $SiO_2$  52.40,  $TiO_2$  0.79,  $Al_2O_3$  15.03,  $Fe_2O_3$  3.15,  $FeO$  5.75,  $MnO$  0.17,  $MgO$  9.96,  $CaO$  9.08,  $Na_2O$  2.70,  $K_2O$  0.86,  $P_2O_5$  0.18 и состоящего, в основном, из плагиоклаза (№ 50—55) и моноклинного пироксена (авгита) с небольшим количеством (5—7 %) оливина и интерстициального вулканического стекла. В зависимости от частных задач эксперимента, опыты проводились с фракциями базальта 0.1—0.5 и 0.06—0.1 мм при весовых отношениях раствора к шихте 4 и 2. В опытах использовались растворы с концентрациями  $KCl$  — 1—2 моль/л,  $NaCl$  — 1—4 моль/л и растворы смешанного состава с отношениями  $NaCl/KCl$  — 4, 2, 1 и 0.87. Концентрация  $HCl$  в исходных растворах изменялась от 0 до 3 моль/л. Диагностика минералов после опытов осуществлялась оптическими и рентгеновскими методами. Химический состав продуктов реакций изучался на модернизированном растровом электронном микроскопе РЭММА-202М, оборудованном энергодисперсионным и волновым анализаторами.

На первом этапе изучалась модель, где процессы калиевого и натриевого метасоматоза протекают без приноса кремнезема, и изменения его химического потенциала в системе достигаются путем изменения кислотности исходных растворов. Взаимодействие растворов

KCl и NaCl с базальтом приводит к замещению плагиоклаза калиевым полевым шпатом или альбитом, а пироксена — биотитом или зеленовато-бурой роговой обманкой. В растворах смешанного состава в ассоциации с калий-натриевым полевым шпатом образуются биотит и роговая обманка, количество которой зависит от соотношения Na/K в растворах. Во всех случаях реакции протекают с поверхности минералов, сохраняется неправильная и обломочная форма исходных зерен, и в центральных их частях присутствуют практически неизменные плагиоклаз и пироксен. С повышением кислотности растворов увеличивается глубина проработки зерен исходных минералов, при этом, параллельно с увеличением выхода биотита и роговой обманки при разложении пироксена, происходит уменьшение их железистости с образованием флогопита и обесцвеченного тонкоигольчатого магнезиального амфибола.

В системах с калиевыми и калий-натриевыми растворами при концентрациях HCl выше 0.05—0.1 моль/л в продуктах реакций появляются кварц (рис. 1). Количество его увеличивается с ростом кислотности растворов. Ассоциация калиевого или калий-натриевого полевого шпата с кварцем максимальное развитие имеет при отношениях KCl/HCl, KCl+NaCl/HCl в исходных растворах от 3 до 1, а в области более низких значений этих отношений интенсивность калиевого и калий-натриевого метасоматоза снижается. При этом из продуктов реакций в первую очередь исчезают минералы, обусловленные присутствием в растворах натрия: снижается содержание альбитовой составляющей в составе щелочных полевых шпатов и количество магнезиального амфибола. При отношениях KCl/HCl меньше 0.7 затухает и калиевый метасоматоз. Доминирующее развитие в составе метасоматитов здесь имеют кордиерит и кварц, а в качестве метастабильных фаз присутствуют основной плагиоклаз с содержанием K<sub>2</sub>O до 2.5 % и флогопит, количество которых с ростом кислотности растворов снижается.

В растворах NaCl окварцевание шихты происходит при более высоких концентрациях HCl по сравнению с предыдущими моделями (рис. 2). Процессы альбитизации плагиоклаза здесь практически затухают и по минеральному составу — андезин+кварц+антофиллит — эта система почти не отличается от ранее изученной системы

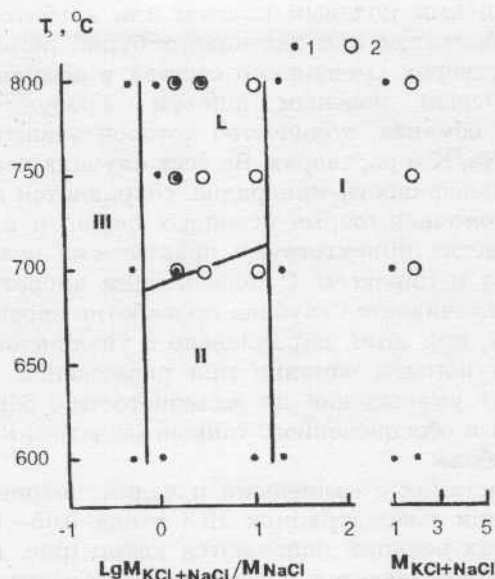


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния системы базальт- $H_2O$ - $KCl$ - $NaCl$ - $HCl$  по данным опытов с растворами  $KCl+HCl$  (1) и  $KCl+NaCl+HCl$  (2):

I—III — поля устойчивости минеральных ассоциаций: I — Kfs (AFsp) + Bt + (Amph), II — Kfs (AFsp) + Phl + (Amph) + Qtz, III — Qtz + Crd; L — область образования кислых расплавов

базальт- $H_2O$ - $HCl$  [5]. При температурах ниже  $700^\circ C$  в ассоциации с плагиоклазом и кварцем вместо магнезиального амфибола образуется тальк. При отношениях  $NaCl/HCl < 1$  стабильной является ассоциация кварц + кордиерит и содержание плагиоклаза, талька и антофиллита с ростом кислотности растворов снижается.

Отмеченные особенности проявления процессов высокотемпературного метасоматоза базальта в растворах хлоридов калия и натрия обусловлены увеличением миграционной подвижности щелочных элементов с ростом кислотности растворов и различиями в коэффициентах распределения калия и натрия между флюидом и кристаллическими фазами, в результате чего процессы калишпатизации протекают при более низких отношениях  $KCl/HCl$  в растворах по сравнению с отношениями  $NaCl/HCl$ , ограничивающих область альбитизации. По данным изучения системы базальт- $H_2O$ - $HCl$  [5], в кислых

растворах наиболее подвижными элементами являются натрий, калий, железо и кальций, а инертными — магний, алюминий и кремний. Эта закономерность сохраняется и в растворах хлоридов щелочных элементов, где с ростом их кислотности в составе метасоматитов увеличивается содержание кварца и магнезиальных минералов.

Процессы калиевого и натриевого метасоматоза приводят к увеличению содержания  $\text{SiO}_2$  в составе полевых шпатов по сравнению с исходным плагиоклазом. В системе с калиевыми растворами в ассоциации с полевым шпатом образуются слюды с более низким содержанием  $\text{SiO}_2$  по сравнению с пироксеном, и суммарный эффект реакций приводит к появлению избытка кремнезема в системе и образованию кварца:

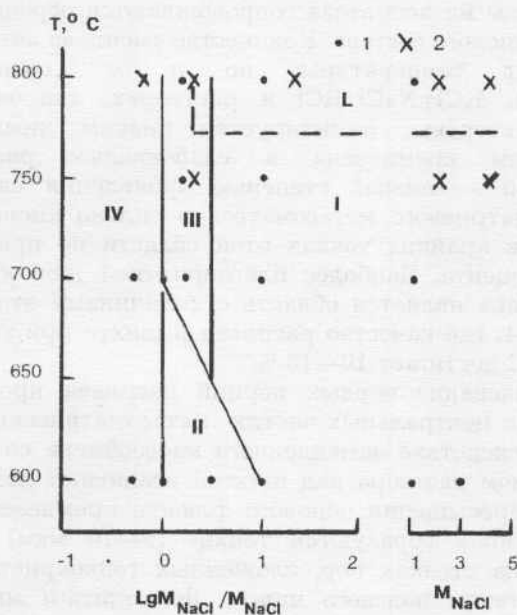
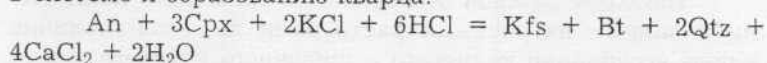
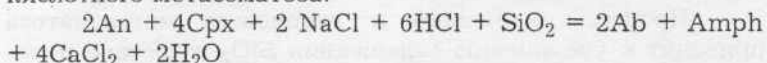


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния системы базальт —  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{HCl}$  (1) и базальт+ $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{HCl}$  (2):

I—IV — поля устойчивости минеральных ассоциаций: I —  $\text{Ab} + \text{Amph}$ , II —  $\text{Pl} + \text{Tlc} + \text{Qtz}$ , III —  $\text{Pl} + \text{Amph} + \text{Qtz}$ , IV —  $\text{Qtz} + \text{Crd}$ . L и штриховая линия — область образования кислых расплавов при добавлении к базальту  $\text{SiO}_2$

В системе с натриевыми растворами в ассоциации с альбитом образуются амфиболы с более высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  по сравнению с пироксеном и сопряженная реакция замещения плагиоклаза и пироксена протекает с поглощением избытка  $\text{SiO}_2$ , образующегося в процессе кислотного метасоматоза:



Вследствие этого, области альбитизации и окварцевания апобазальтовых метасоматитов разобщены по концентрации  $\text{HCl}$  в исходных растворах. Совместное проявление этих процессов возможно лишь в условиях привноса кремнезема растворами в зону реакций.

Наиболее важной особенностью системы с калиевыми и калий-натриевыми растворами является наличие в поле ассоциации калиевого и щелочного полевого шпата с кварцем при температурах выше  $690\text{--}720^\circ\text{C}$  области, где процессы метасоматоза сопровождаются образованием расплава кислого состава. Количество расплава зависит не только от температуры, но и от соотношений  $\text{KCl}/\text{HCl}$  и  $\text{KCl}+\text{NaCl}/\text{HCl}$  в растворах, так как оно, с одной стороны, лимитируется низким химическим потенциалом кремнезема в слабокислых растворах, а с другой — низкой степенью проявления калиевого и калий-натриевого метасоматоза в сильно кислых растворах и в крайних точках этой области не превышает одного процента. Наиболее благоприятной для образования расплава является область с величинами этих соотношений  $3\text{--}1$ , где качество расплава в шихте при температуре  $800^\circ\text{C}$  достигает  $10\text{--}15\%$ .

Образование первых порций расплава происходит в нижних и центральных частях метасоматических колонок, где вследствие замедленного массообмена со свободным объемом раствора над шихтой возникают локальные участки пересыщения порового флюида кремнеземом. На первых этапах образуются тонкие ( $5\text{--}10\text{ мкм}$ ) пленки расплава на стенках пор, сложенных тонкокристаллическим агрегатом полевого шпата, флогопита и многочисленных реликтов плагиоклаза и пироксена базальта. В результате этого формируются окаймленные пленкой расплава округлые микрокамеры, внутренняя полость которых в дальнейшем заполняется расплавом при сохранении постоянной толщины пленочного расплава. При за-

калке поровой флюидно-расплавной фазы образуются прозрачные шарики стекла, не имеющие жесткой связи с остеклованными стенками пор и свободно извлекаемые из них при вскрытии. Диаметр шариков варьирует от 5—10 до 300 мкм и определяется температурой и кислотностью растворов, а так же размерами исходных пор. Максимальная степень заполнения микрокамер шариком стекла достигает 70—80 %.

С ростом температуры и кислотности растворов параллельно с заполнением микрокамер расплавом происходит увеличение количества пленочного расплава в межзерновом пространстве шихты, и в отдельных участках образуются прослой сложной конфигурации, которые при закалке дают ноздреватые корки стекла толщиной до 1—2 мм среди основной массы шихты, сцементированной стекловатым пленочным материалом. При увеличении кислотности растворов зона образования расплава смещается в верхние части колонок, и на поверхности шихты появляются мельчайшие шарики стекла, которые можно оценивать как продукты закалки растворов над шихтой, насыщенных кремнием и алюминием.

Для имитации привноса кремнезема растворами были проведены дополнительные опыты в системе базальт+ $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCl}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{HCl}$ , где высокий химический потенциал кремнезема создавался путем помещения на дно ампул с шихтой базальта кубика кварца объемом 8 мм<sup>3</sup>. Образование расплава в этих случаях происходит и без предварительного подкисления растворов хлоридов калия и натрия (рис. 3), однако пленка расплава на кварце тонка. Для наращивания более толстой (50—100 мкм) пленки на кварце в дальнейшем рядом с кубиком кварца помещалась таблетка аморфного кремнезема такого же объема. При этом, наибольшему замещению расплавом подвергался аморфный кремнезем, и на дне ампул образовывались корки стекла с многочисленными включениями тонкокристаллического кварца. При низкой кислотности растворов процессы плавления наблюдаются лишь в нижней части шихты базальта. С увеличением концентрации  $\text{HCl}$  зона плавления смещается в верхние части колонок, а на дне ампул увеличивается количество кварца. Однако, содержание расплава в широком диапазоне концентраций  $\text{HCl}$  остается почти постоянным и при темпе-

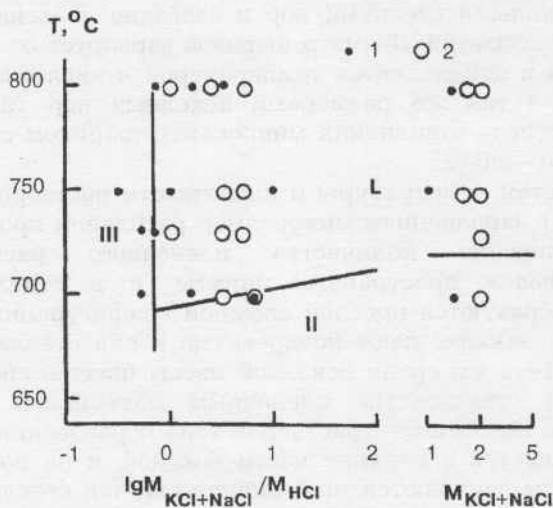


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы базальт+ $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCl}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{HCl}$ . Условные обозначения те же, что и на рис. 1

ратурах 750 и 800 °C составляет ориентировочно 15—20 % и лишь при отношениях  $\text{KCl}/\text{HCl}$  меньше 1—2 резко снижается.

В системе базальт- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{HCl}$ , где области альбитизации и окварцевания по концентрации  $\text{HCl}$  в исходных растворах разобщены, образование расплава не было зафиксировано. При добавлении к шихте базальта кварца и аморфного кремнезема интенсивное их оплавление происходит лишь при температуре 800 °C в диапазоне концентраций  $\text{HCl}$  от 0 до 0.1—0.5 моль/л, а при дальнейшем увеличении кислотности растворов содержание стекла в шихте снижается от 10—15 % до долей процента в кислых растворах. Количество расплава в данном случае является обобщенной характеристикой снижения интенсивности натриевого метасоматоза с ростом кислотности растворов.

Результаты изучения систем с растворами хлоридов калия и натрия подтверждают экспериментальные данные [6], свидетельствующие о том, что образование кислых расплавов может осуществляться не только путем контак-



тового плавления смеси минералов, но и в результате диффузии компонентов во флюиде на поверхностях пространственно разобщенных минералов: кварца, ортоклаза и альбита. Более того, в изученной апобазальтовой системе этот механизм является доминирующим. Доказательством этого является замещение кварца и аморфного кремнезема расплавом в результате диффузии к их поверхности щелочных элементов и глинозема и появление расплава в шихте базальта, вследствие встречной диффузии кремнезема через флюид. Диффузионными процессами объясняется заполнение расплавом микрокамер, окаймленных пленочным расплавом, и образование пленочного расплава в межзерновом пространстве шихты, где расплав формируется на поверхностях всех зерен, омываемых флюидом.

Аналитические определения состава первых выплавов в апобазальтовой системе затруднены небольшим количеством расплава, образующегося при температурах 700 и 730 °С, и присутствием в пленочном расплаве многочисленных включений минералов шихты. Вследствие этого, для характеристики влияния состава растворов на состав расплава были использованы пленки стекла на кварце, наиболее объемные корки и шарики стекла, полученные при температурах 800 и 750 °С.

Основными компонентами стекол являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , сумма которых составляет 95—98 % (табл. 1). Загрязненность стекол примесями  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$  объясняется осаждением этих элементов из растворов в процессе закалки, и вариации их содержаний отражают лишь качество промывки шихты после опытов раствором 0.7 М  $\text{HCl}$ . В приповерхностном слое плохо отмытых стекол содержание  $\text{FeO}$  достигает 10 мас. %, и наряду с высоким содержанием кальция здесь зафиксированы следы магния и титана. Постоянной примесью в стеклах является хлор, содержание которого ориентировочно не превышает 0.5 %. Почти во всех проанализированных стеклах сумма  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  несколько ниже содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и избыток глинозема в форме нормативного корунда составляет от 0.1 до 1.0 %.

На диаграмме (рис. 4) составы выплавов располагаются вдоль котектической линии в системе кварц—альбит—ортоклаз при  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  1 кбар. Вследствие большой буферной

массы натрия и, в меньшей степени, калия в навесках шихты, составы расплавов, образующихся в натриевых и калиевых растворах в той или иной степени отклоняются от кварц-альбитовой и кварц-ортоклазовой эвтектик. В опытах со смешанными калий-натриевыми растворами составы выплавов располагаются вблизи точки минимума системы кварц-альбит-ортоклаз, при этом наиболее полное соответствие эвтектике достигнуто в опытах, где отношения  $\text{NaCl}/\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}+\text{KCl}/\text{HCl}$  в растворах составляли соответственно 2 и 3. При более высоких отношениях  $\text{NaCl}+\text{KCl}/\text{HCl}$  в расплаве увеличивается содержание нармативного кварца, а при более низких значениях этих отношений в составе полевошпатовой части выплавов увеличивается содержание ортоклаза.

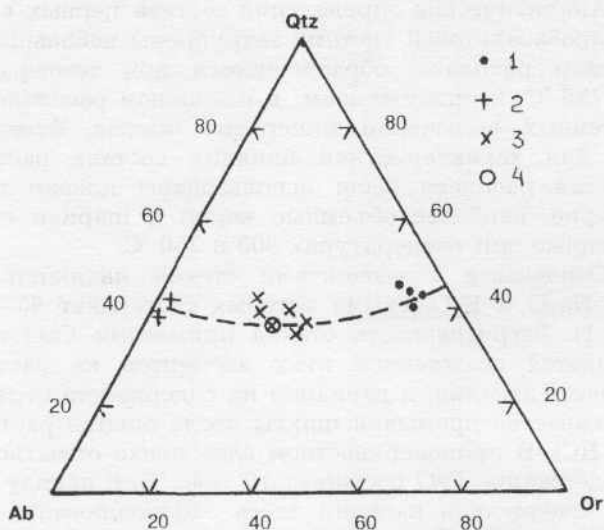


Рис. 4. Распределение составов выплавов, полученных при взаимодействии базальта с растворами  $\text{KCl}+\text{HCl}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{HCl}$  (3). Штриховая линия и 4 — котектическая линия и эвтектика в системе кварц-альбит-ортоклаз при  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  1 кбар по данным [7].

Символы минералов: Ab — альбит, AFsp — щелочной полевой шпат, Amph — амфибол, Bt — биотит, Crd — кордиерит, Kfs — калиевый полевой шпат, Or — ортоклаз, Phl — флогопит, Pl — плагиоклаз, Qtz — кварц, Tlc — тальк

Таблица

Химический и нормативный состав выплавов  
в системе базальт ± (SiO<sub>2</sub>) + H<sub>2</sub>O - KCl - NaCl - HCl

№ п/п	Т°, С	Состав раствора, в моль/л	Химический состав, мас %										Нормативный состав на 100% Qtz + Ab + Or		
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Сумма	Qtz	Ab	Or			
1	800	2 KCl	76.5	10.9	0.9	7.0	0.9	0.5	96.7	46	9	45			
2	800	2 KCl + 0.5 HCl	75.2	11.6	0.5	8.0	1.1	2.5	98.9	43	5	52			
3	800	1.5 KCl + 1.0 HCl	76.7	11.1	0.7	7.6	0.9	0.5	97.5	44	7	48			
4	800	1.3 KCl + 1.4 HCl	75.4	12.2	1.0	7.8	1.1	0.5	98.0	40	9	51			
5	800	4 NaCl	77.0	11.6	6.7	0.3	0.1	3.0	98.7	39	59	2			
6	800	2 NaCl	76.2	11.4	6.0	0.7	0.3	3.7	98.3	42	55	3			
7	800	2 NaCl + 0.5 KCl	76.1	11.1	4.0	3.3	-	3.0	97.5	43	37	20			
8	800	2 NaCl + 0.5 KCl + 0.5 HCl	76.0	11.8	4.3	3.4	0.2	0.4	97.7	40	38	22			
9	800	2 NaCl + 1 KCl + 1 HCl	76.3	11.6	3.7	4.2	0.5	1.2	97.5	39	34	27			
10	800	0.7 NaCl + 0.8 KCl + 1 HCl	76.7	11.7	2.8	6.8	-	-	98.0	36	23	41			
11	750	2 NaCl + 0.5 KCl	76.0	11.2	3.7	3.5	0.1	0.4	94.9	43	34	23			
12	750	2 NaCl + 1 KCl	76.8	11.0	3.6	4.6	0.2	0.1	96.3	40	32	28			
13	750	2 NaCl + 1 KCl + 1 HCl	76.7	11.4	3.4	5.0	0.4	-	96.9	39	30	31			

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что процессы высокотемпературного метасоматоза базальта в растворах хлоридов щелочных элементов приводят к образованию лейкократового расплава, состав которого зависит от соотношений калия и натрия в растворах и их кислотности. Увеличение кислотности растворов приводит к снижению температуры образования первых выплавок, понижению содержания в них нормативного кварца и увеличению содержания калиевого полевого шпата. Несмотря на то, что все эти положения находятся в хорошем соответствии с литературными экспериментальными данными, полученными при изучении систем Qtz–Ab–Or, Qtz–Ab, Qtz–Or [6], следует отметить, что действительные масштабы изменений соотношений нормативного кварца и полевого шпата с ростом кислотности растворов в нашем случае, в силу методических особенностей, могут быть несколько завышенными, так как определения состава выплавок в растворах низкой кислотности производились по тонким пленкам стекла на кварце, и не исключено некоторое влияние кварцевой подложки, в то время как состав расплава в кислых растворах анализировался по стеклам, не содержащим включений кварца.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 94–05–16699.

### Литература

1. Жариков В. А. Проблемы гранитообразования. // Вестник МГУ, сер. 4, Геология, 1987, № 6, с. 3–14.
2. Жариков В. А., Эпельбаум М. Б., Боголепов М. В., Симакин А. Г. Проблемы гранитообразования (экспериментальное изучение, компьютерная модель) // В кн.: Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994, с. 83–104.
3. Зарайский Г. П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 342 с.
4. Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР, сер. геол., 1952, № 2, с. 56–69.

5. Пуртов В. К., Егорова Л. Г. Экспериментальное изучение миграционной подвижности элементов и минеральных равновесий в системе базальт- $H_2O$ - $HCl$  при температурах 500–800 °С и давлении 1 кбар // Уральский минералогический сборник, № 5, Миасс, 1995, с. 261–269.
6. Эпельбаум М. Б., Боголепов М. В. Флюидно-магматическое взаимодействие как фактор гранитизации // Физико-химический анализ процессов минералообразования. М.: Наука, 1989, с. 23–37.
7. Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - $SiO_2$ - $H_2O$  // Geol. Soc. Amer. mem., 1958, 74, p. 1–153.