

## Экспериментальное исследование температурной зависимости диффузии воды в расплавах дацита

П. Г. Бухтияров<sup>1</sup>, Э. С. Персигов<sup>1</sup>, S. Newman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>Калифорнийский технологический институт, Пасадена, США

[pavel@iem.ac.ru](mailto:pavel@iem.ac.ru)

Экспериментально изучена температурная зависимость коэффициента диффузии H<sub>2</sub>O в модельных расплавах дацита при P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20 МПа в температурном диапазоне 1000°–1200°С. Экспериментально установлено, что температурная зависимость коэффициента диффузии воды в указанных расплавах, при средней концентрации C(H<sub>2</sub>O) = 0.67 масс. %, подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса–Френкеля:

$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$ , с энергией активации процесса диффузии воды -  $E = 65 \pm 15$  кДж / моль.

*Ключевые слова:* диффузия, температура, давление, дацит, модель, ИК спектроскопия, вода, расплав

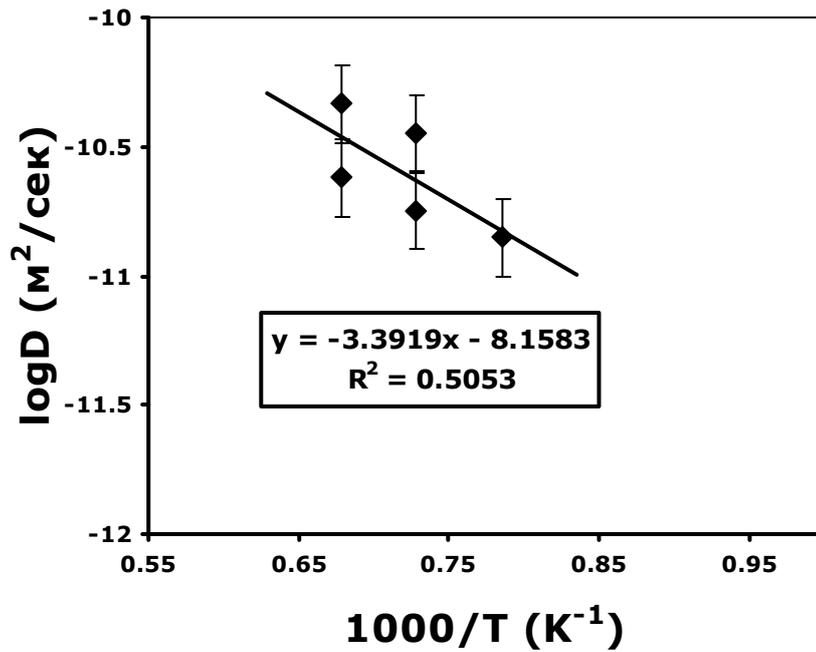
**Ссылка:** Бухтияров, П.Г., Э.С. Персигов, S. Newman (2012), Экспериментальное исследование температурной зависимости диффузии воды в расплавах дацита. *Вестник ОНЗ РАН, 4,*

Изучение температурной зависимости диффузии воды в магматических расплавах важно для понимания многих особенностей магматических процессов, таких как: дегазация магмы в процессе вулканических извержений, взаимодействие флюида и магмы, зарождение и рост кристаллов и пузырей и многих других. Так как растворимость воды значительно выше растворимости других компонентов флюида, то диффузия воды является во многом лимитирующей составляющей этих процессов. Нами было экспериментально изучена температурная зависимость диффузии H<sub>2</sub>O в модельных расплавах дацита (Ab<sub>90</sub>Di<sub>8</sub>Wo<sub>2</sub>, мол. %) при P(H<sub>2</sub>O) = 20 МПа в температурном диапазоне 1000°–1200°С (рис. 1). Эксперименты проводили на установке высокого газового давления с использованием оригинального уравнителя-разделителя, который позволял проводить опыты при высоких давлениях паров воды в открытых ампулах, что не приводило к изменению первоначальной геометрии ампулы. Диффузию воды изучали методом гидратации гомогенного безводного модельного расплава дацита, который получали путем плавления стехиометрических смесей порошков природных минералов (альбит + диопсид + волластонит) при температуре 1500°С в течение 4 часов в высокотемпературной печи в воздушной атмосфере. Образцы под давлением воды в установке высокого газового давления нагревали со скоростью 1500°С/час до температуры ниже необходимой на 200–300°С. Далее, образец нагревался до температуры диффузионного опыта со скоростью 300°С/мин, выдерживался необходимое для диффузии воды время, и затем, проводилась изобарическая закалка расплава со скоростью 300–500°С/мин. Концентрацию воды вдоль диффузионных профилей в образцах (закаленных расплавах) определяли с помощью количественной микро ИК спектроскопии с использованием уравнения Beer-Lambert, а значения коэффициентов диффузии воды определяли путем аналитического [Crank, 1975] и численного решений второго диффузионного закона Фика.

Анализ экспериментальных данных показал, что температурная зависимость диффузии воды в модельных расплавах дацита при средней концентрации C(H<sub>2</sub>O) = 0.67 масс. % подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса–Френкеля (рис. 1):

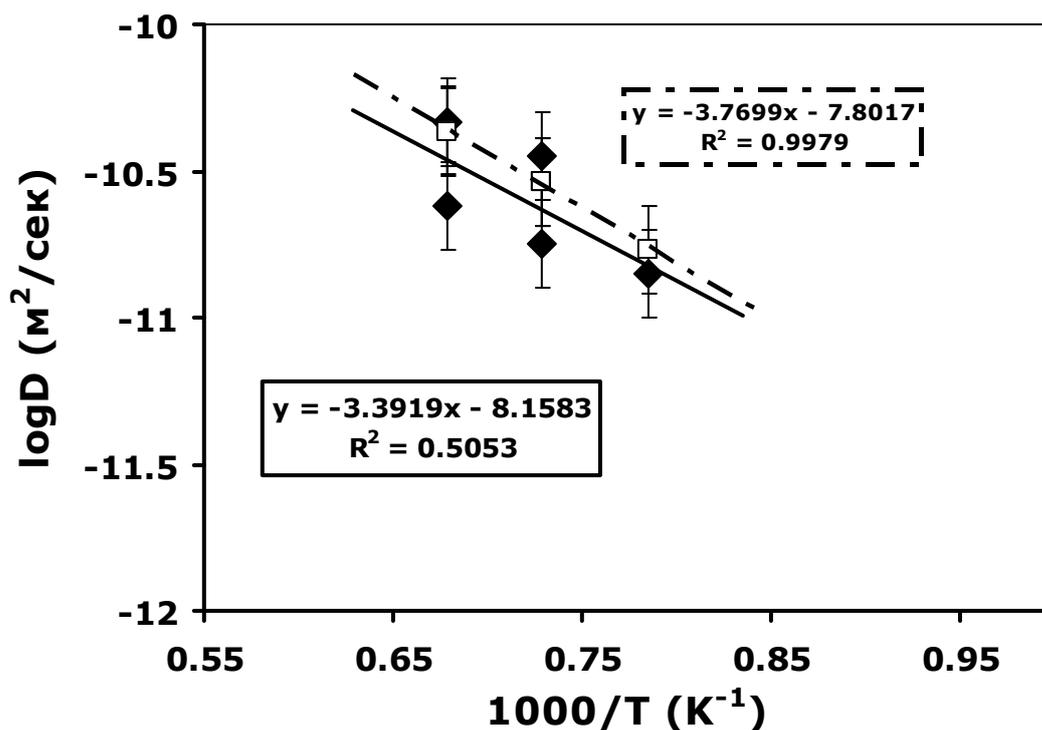
$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT),$$

где D<sub>0</sub> – м<sup>2</sup>/сек, предэкспоненциальная константа, R = 8.314 дж/моль·°К – универсальная газовая постоянная, E – дж/моль, энергия активации процесса диффузии воды, T – температура в °К.



**Рис. 1.** Температурная зависимость диффузии воды в водосодержащем модельном расплаве дацита ( $C_{H_2O} = 0.67$  масс. %,  $P_{H_2O} = 20$  МПа):  $\blacklozenge$  - экспериментальные значения коэффициента диффузии воды с погрешностью  $\pm 0.15$  логарифмической величины

Установленное значение энергии активации  $E = 65 \pm 15$  кДж / моль для диффузии воды в водосодержащих расплавах модельного дацита ( $C_{H_2O} = 0.67$  масс %), неплохо согласуется с ранее полученными данными для водосодержащих ( $C_{H_2O} = 0.5$  масс %) модельных гранитных расплавов -  $E = 64 \pm 10$  кДж / моль (Nowak & Behrens, 1997) и для водосодержащих ( $C_{H_2O} = 0.5$  масс %) расплавов обсидиана -  $E = 67 \pm 21$  кДж / моль [Shaw, 1973]. Вместе с тем, приведенные данные значительно меньше значений энергий активации диффузии воды в водосодержащих ( $C_{H_2O} = 0.5$  масс %) расплавах трахита -  $E = 147 \pm 42$  кДж / моль [Freda et al., 2003] и базальта ( $C_{H_2O} = 0.2$  масс %) -  $E = 126 \pm 32$  кДж / моль [Zhang & Stolper, 1991]. В этой связи необходимо отметить следующую важную и не решенную проблему по температурной зависимости диффузии воды в силикатных и магматических расплавах. Дело в том, что приведенное сопоставление энергий активации диффузии воды с одной стороны является традиционным, а с другой, строго говоря, неправомерным. Согласно уравнению (1), сопоставимые значения энергий активации диффузии воды могут быть получены только при постоянстве предэкспоненциальной константы  $D_0$ , т.е. независимости  $D_0$  от состава расплава, включая концентрацию воды, температуру и давление, что было доказано применительно к температурной зависимости вязкости силикатных и магматических расплавов [Персиков, 1991, 1998]. Однако, применительно к диффузии воды в таких расплавах, имеющиеся на сегодня экспериментальные данные не позволяют доказать постоянство  $D_0$ . Поэтому, нами предложен следующий метод решения этой проблемы. На основе установленной количественной взаимосвязи диффузии воды в силикатных и магматических расплавах в ряду обсидиан (риолит)–базальт и их вязкости, была предложена структурно-химическая модель расчета и прогноза диффузионной подвижности воды в таких расплавах при  $C_{H_2O}$  в расплавах до 3-х масс % [Персиков и Бухтияров, 2009; Persikov et al., 2010]. Результаты прогнозных расчетов температурной зависимости диффузии воды в модельных расплавах дацита по этой модели представлены на рис. 2. Как видно, экспериментальные и прогнозные зависимости имеют очень хорошую сходимость в пределах погрешности  $\pm 0.15 \log D(H_2O)$ , а установленное при этом значение энергии активации диффузии воды  $E = 64 \pm 5$  кДж / моль, практически совпало с экспериментально установленной величиной.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диффузии воды в модельных расплавах дацита (залитые значки – экспериментальные данные, открытые значки – прогноз по модели [Persikov et al., 2010]).

**Выводы:**

1. Экспериментально установлено, что температурная зависимость коэффициента диффузии воды в модельных расплавах дацита при средней концентрации  $C(H_2O) = 0.67$  масс. % и в температурном диапазоне  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса–Френкеля с энергией активации процесса диффузии воды  $E = 65 \pm 15$  кДж / моль.

2. Показано, что использование новой прогнозной модели расчетов  $D(H_2O)$  [Persikov et al., 2010] позволяет получать достаточно достоверные температурные зависимости коэффициентов диффузии воды в магматических расплавах.

Авторы признательны Е.М. Stolper (Калифорнийский Технологический Институт, США) за ценные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-05-00164 и ОНЗ РАН, программа № 9

**Литература**

Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, 414 p.  
 Nowak, M., H. Behrens (1997). An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 126, pp. 365–376.  
 Shaw, H. R. (1997). Diffusion of  $H_2O$  in granitic liquids; Part I. Experimental data; Part II. Mass transfer in magma chambers, In: “*Geochemical Transport and Kinetics*” A. W. Hofmann et al., Eds. Carnegie Institute Washington Publ., Washington, v. 634, pp. 139–170.  
 Freda, C., D. R. Baker., C. Romano, P. Scarlato (2003). Water diffusion in natural potassic melts, In: *Oppenheimer, C., Pyle, D.M., Barclay, J. (Eds.), Volcanic Degassing. Geol.Soc. London Special Publication*, 213, London Geological Society, pp. 52–62.  
 Zhang, Y., E. M. Stolper (1991). Water diffusion in a basaltic melt, *Nature*, v. 351. pp. 306–309.  
 Персиков, Э.С., П.Г. Бухтияров (2009). Структурно-химическая модель прогноза и расчетов вязкости магм и диффузии  $H_2O$  в них в широком диапазоне составов и  $T,P$ -параметров земной коры и верхней мантии, *Геология и Геофизика*, t. 50, № 12, сс. 1393–1408

## БУХТИЯРОВ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Persikov, E. S., S. Newman, P. G. Bukhtiyarov, A. N. Nekrasov, E. M. Stolper (2010). Experimental study of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts, *Chemical Geology*, v. 276, pp. 241–256.

Persikov, E. S. (1991). The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction, Applications, *In: Physical chemistry of magmas, Advances in Physical Geochemistry*, L.L. Perchuk & I. Kushiro Eds., Springer-Verlag, New York, v. 9, pp. 1–40.

Persikov, E. S. (1998). The viscosity of model and magmatic melts under  $P, T$ -parameters of the Earth's crust and upper mantle, *Russian Geology and Geophysics*, v. 39, pp. 1780–1792.