

## АМФИБОЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД И БУФЕРИРОВАНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В АНДЕЗИТАХ

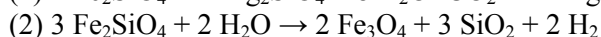
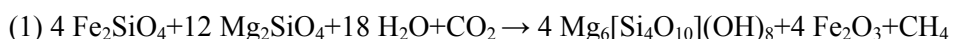
Закревская О. Ю., Симакин А. Г., Салова Т.П. (ИЭМ РАН)

*zakrev@iem.ac.ru*; факс: (496) 52-49-687; тел.: (496) 52-25-853

Ключевые слова: *сульфиды, амфиболизация, фугитивность кислорода, NNO*

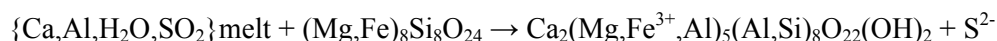
Общеизвестна решающая роль флюидной фазы в установлении окислительного потенциала магматической системы через соотношения летучестей окисленных и восстановленных форм газовых компонентов, определяющих уровень фугитивности кислорода [1][2]. Ультраосновные породы, как мантийного генезиса, так и кумулаты в базитовых магматических системах, содержат силикаты двухвалентного железа: оливин и ортопироксен – и могут восстанавливать окисленные флюиды и расплавы.

Широко известно, что серпентинизация ультраосновных пород сопровождается генерацией абиогенных углеводородов и водорода в восстановительных условиях (гидратации пород океанической коры водами океана, содержащими растворенный углекислый газ) [3]. Это происходит за счет окисления двухвалентного железа до трехвалентного и восстановления углекислого газа до метана (1), водорода воды до молекулярного водорода (2) [4]:



Можно предположить, что амфиболизация ультраосновного материала как мантийного, так и корового происхождения также способна буферировать летучесть кислорода на низком уровне.

Окисление железа при замещении ортопироксенов и оливинов амфиболом сопровождается восстановлением  $\text{SO}_2^{2-}$  в расплаве до  $\text{S}^{2-}$ . Так замещение железистого минала ортопироксена амфиболом может быть описано реакцией:



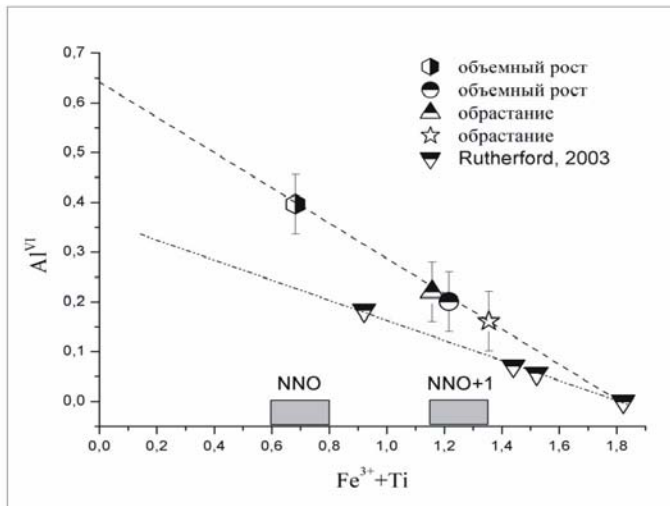
**Целью данной работы** является оценка вариации летучести кислорода в различных магматических системах, содержащих амфибол.

**Магматические Red-Ox индикаторы.** На данный момент времени для оценки фугитивности кислорода используется в основном титан-магнетит – ильменитовый оксибарометр [5].

Мы предлагаем использовать в качестве оксибарометра амфибол, опираясь на полученные ранее экспериментальные данные [6].

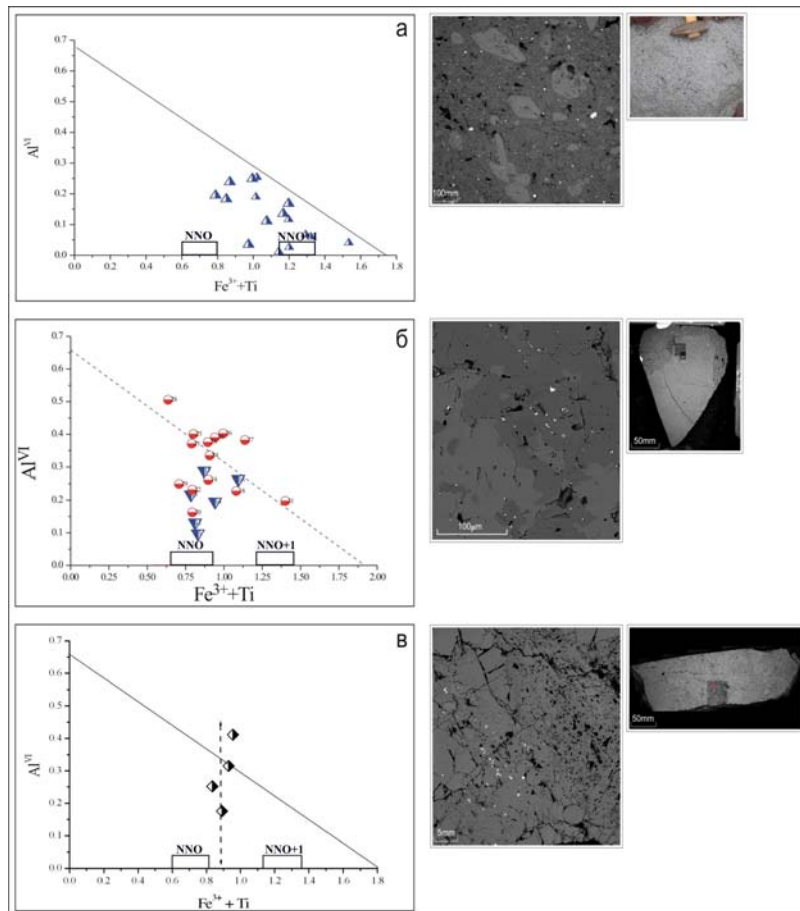
**Методика работ.** Экспериментально была изучена кристаллизация амфибола из расплава высокомагнезильного андезита вулкана Шивелуч (Камчатка). Эксперименты проводились при  $P_{\text{H}_2\text{O}}=2$  кбар и температурах около 950°C. Особенностью экспериментов была оценка летучести кислорода в исходном расплаве по отношению  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в водосодержащем стекле методом Мёссбауэровской спектроскопии. По полученным экспериментальным данным удалось получить зависимость состава амфибола от  $f\text{O}_2$ . Микросондовые анализы экспериментально полученных амфиболов пересчитывались на катионы, определялось их распределение по кристаллографическим позициям и содержание  $\text{Fe}^{3+}$  согласно классификации IMA-97 [7]. Полученные данные отображались в координатах  $\text{Al}^{\text{VI}} - (\text{Fe}^{3+} + \text{Ti})$  [6] (см. рис.1).

Объем экспериментальных данных невелик и дополнительно были использованы опубликованные экспериментальные данные других авторов, которые подтверждают найденную закономерность. Однако, до получения дополнительных экспериментальных данных, оценки летучести кислорода являются ориентировочными.



**Рис.1.** Зависимость состава амфиболов от давления флюида, полученная в эксперименте с андезитом из вулкана Шивелуч при  $P_{H_2O} = 2$  кбар и  $T=950^{\circ}C$  [6]

**Природный материал.** Мы изучили ультраосновные ксенолиты из андезитов вулкана Шивелуч. Изучаемые образцы представляли собой шпинель-содержащие перидотиты, в составе которых наблюдались – оливин (~ 20-50%), ортопироксен (~ 30-50%), клинопироксен (~ 5-10%), амфибол (магматическая роговая обманка) (~10-30%), плагиоклаз (~5%), базальтовое стекло, также в незначительной степени присутствовали акцессорные минералы: апатит, сфен, шпинель (преимущественно хромшпинель), а также рудные минералы (< 1%), представленные пирротинном, пентландитом, в редких случаях борнитом. Проанализировав несколько образцов, различающихся между собой степенью амфиболизации, мы отметили следующие закономерности.



**Рис.2.** Диаграмма фугитивности кислорода по данным анализов амфибола из ксенолитов влк. Шивелуч (Камчатка)

1. Степень окисленности амфиболов из перидотитов соответствует NNO-0,5 (рис.2б), из андезитов - NNO+2 (рис.2а), анализы амфиболов, находящихся вблизи сплошной амфиболовой каймы на контакте ксенолита с андезитом отвечали степени окисленности порядка NNO+0,5 (рис.2в), что указывает на восстановление андезита на контакте с ультраосновным модулем.

Полученные оценки летучести можно соотнести с практическим отсутствием сульфидов в амфиболизированных ксенолитах. Сульфиды никеля наблюдались нами в виде вкраплений в хромшпинелях из ксенолитов. Содержания никеля в оливине и ортопироксене отмечено на уровне до 0.5 мас.% и 0.25 мас.% соответственно, вместе с тем сульфидов вне хромшпинели не отмечено. Видимо, в процессе восстановления андезитовой магмы не достигалось восстановления сульфатной серы. Согласно имеющимся экспериментальным данным зона перехода всей присутствующей в расплаве серы из сульфат-ион в  $S^{2-}$  в достаточно узка - 1991 примерно от NNO до NNO-0,5 при  $P=2$  кбар и смещается в более окисленную область с повышением давления [8][9]. Эти данные согласуются с достаточно окислительными по нашим оценкам условиями.

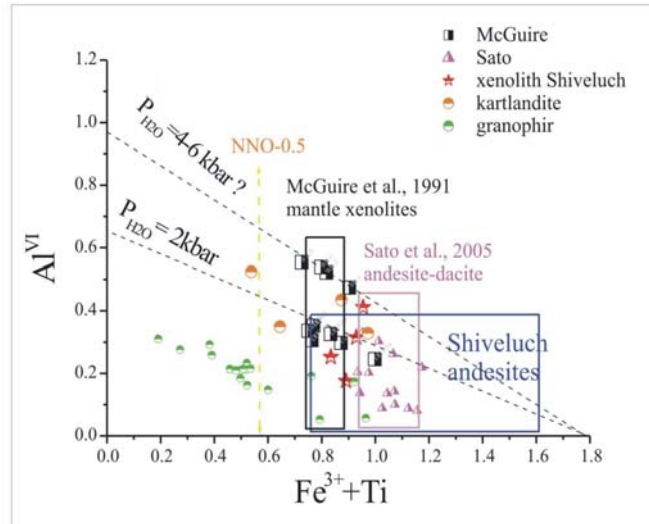


Рис.3. Сводная диаграмма фугитивности кислорода по данным анализов амфибола

**Сопоставление с литературными данными.** Для сравнения мы проанализировали условия кристаллизации различных магматических амфиболов по опубликованным данным.

В работе Сато [10] приведены анализы кристаллов амфибола из андезитов вулк. Унзен (Япония). Эти амфиболы кристаллизовались из андезито-дацитов, а перед извержением при ее нагреве и плавлении состав амфиболов сместился к чисто андезитовому (в кайме). Нагрев не сопровождался окислением магмы. В целом магматическая система вулкана Унзен (Япония) характеризуется однородными по  $fO_2$  условиями в отличие от сильно изменчивых по степени окисленности андезитов Шивелуча.

В работе МакГира [11] приведены анализы мантийных (по представлению автора) ксенолитов из Калифорнии. Анализы амфиболов из двух образцов ложатся на два тренда (рис.). Оба линейных тренда пересекаются с осью  $Fe^{3+}+Ti$  в точке около 1.8 а.ф.е., как и экспериментальный тренд. Одна группа точек отвечает давлению около 2 кбар. Другая группа отвечает более высокому давлению. С учетом данных полученных при 14 кбар. [6] его можно приблизительно оценить в 4-7 кбар. В обоих случаях летучесть кислорода достаточно высока (NNO-NNO+0.5). Это может свидетельствовать о коровом происхождении амфиболов. Ультраосновной материал может быть продуктом внутрикамерной дифференциации.

Представления об условиях кристаллизации магматического амфибола в равновесии с сульфидными породами дает работа Конникова [12], в которой приведены анализы кортландитов – ультраосновных пород, содержащих магматический амфибол. Эти данные относятся к сульфидным рудопроявлениям в базит-гипербазитовых интрузиях Срединного Хребта Камчатки. Состав амфиболов из данных пород смещается в область NNO/NNO-1 (рис. 3).

Очень восстановленные амфиболы охарактеризованы в работе Избекова [13]. Эти амфиболы найдены в гранофировых включениях в базальтах Карымского вулкана (Камчатка). Составы амфиболов ложатся в восстановленную область – NNO-1/NNO-2. Возможно, восстановительные условия в материнских (для гранофировых включений) дацитах обусловлены их тесной связью с базальтами, а не андезитами.

Учитывая выше сказанное, можно объяснить практически полное отсутствие сульфидов в образцах с Шивелуча, так как вся сера, присутствующая в расплаве находится в окисленном состоянии. Данные других авторов [11][13] отвечают более восстановленному характеру рас-

плава, что вполне может свидетельствовать о наличии в нем серы преимущественно в виде сульфид-иона. Данные Конникова [12] соответствуют  $fO_2$  около  $NNO/NNO-1$ , что согласуется с тем, что кортландиты являются Cu-Ni - рудоносными породами. Тогда, учитывая вышесказанное, можно сделать предположение на присутствие значительной доли сульфидной составляющей в породах, описанных в работе Избекова [13].

**Выводы.** На основании вышесказанного, можно сделать выводы что, при реакции мантийных и коровых ультраосновных модулей с андезитовой магмой, магма восстанавливается в предельном случае (отношение ультраосновной материал/андезит  $\gg 1$ ) примерно до уровня  $NNO/NNO+0.5$ . Этот уровень несколько выше по летучести кислорода, чем граница сульфат-сульфидного перехода при низких давлениях (до 2-3 кбар).

## Литература

1. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли.- Очерки физико-химической петрологии // М.: Наука. 1974.
2. Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О. Флюидный режим Земной коры и верхней мантии // М.: Наука. 1977г. с.214.
3. Hosgormez H., Etiope G., Yalçin M.N. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas // Geofluids. 2008. 8. P. 263-273.
4. Сорохтин О.Г., Леин А.Ю., Баланюк И.Е. Термодинамика океанических гидротермальных систем и абиогенная генерация метана // Океанология. 2001. Т.41. № 6. С.898-909.
5. Andersen D.J., Lindsley D.H. New (and final!) models for the Ti-magnetite / ilmenite geothermometer and oxygen barometer. 1985. EOS. 66. P.416.
6. Симакин А.Г., Салова Т.П., Бабанский А.Д. Рост амфиболов из андезитового расплава вулкана Шивелуч // Петрология. 2009 (в печати).
7. Leake B.E., Wooley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Linthout K., Laird J., Mandarino J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephensen N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W., Youzhi G. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names // American Mineralogist. 1997. V.82. P. 1019-1037.
8. Jugo P.J., Luth R.W., Richards J. P. An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1.0 GPa // J. Petrol. 2005. 46. P. 783-798.
9. Robert Moretti, Don R. Baker. Modeling the interplay of  $fO_2$  and  $fS_2$  along the FeS-silicate melt equilibrium // Chemical Geology. 2008. 256. P. 286-298.
10. Sato H., Holtz F., Beherenz H., Botcharnikov R., Nakada S. Experimental Petrology of the 1991-1995 Unzen Dacite, Japan. - Part II: Cl/OH Partitioning between Hornblende and Melt and its Implications for the Origin of Oscillatory Zoning of Hornblende Phenocrysts // J. Petrology. 2005. V. 46. № 2. P. 339-354.
11. Anne V. McGuire, M. Darby Dyar, Jane E. Nielson. Metasomatic oxidation of upper mantle peridotite // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. 109. P. 252-264.
12. Конников Э.Г., Васюкова О.Н. Флюидные и расплавные включения в минералах магматических пород как индикаторы условий образования и эволюции магм // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 3. С. 256-267.
13. Izbekov P.E. The 1996 eruption of Karymsky Volcano, Kamchatka: Detailed petrological study of a single basalt-triggered eruption cycle // Doctoral dissertation from University of Alaska, Fairbanks. 2002. p. 220.

---

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/magm-10.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-10.pdf)

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна