

## ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОЯВЛЕНИЕ ЕВРОПЕИВОЙ АНОМАЛИИ ВО ФЛЮИДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕГАЗАЦИИ ГРАНИТНЫХ МАГМ, ВЫЗВАННОЙ СНИЖЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Луканин О.А. Дернов-Пегарев В.Ф. (ГЕОХИ РАН)

*lukanin@geokhi.ru*

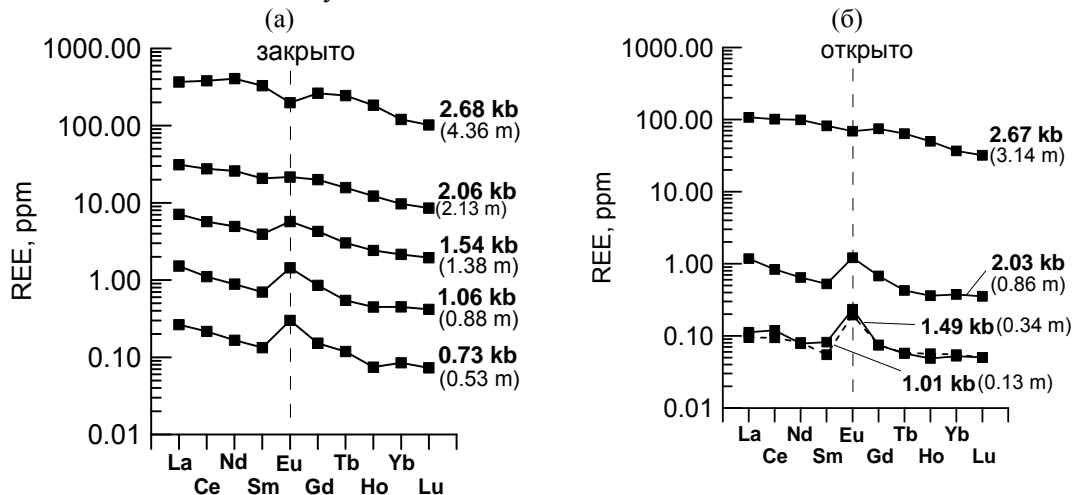
Ключевые слова: *европий, редкоземельные элементы, флюид, магма, дегазация*

### Введение

Дегазации гранитных магм, содержащих  $H_2O$  и  $Cl$ , как показывают экспериментальные и расчетные данные, сопровождается фракционированием редкоземельных элементов (РЗЭ) с образованием в магматических флюидах отрицательных и положительных европиевых аномалий [1, 2]. В данном случае имеются в виду аномалии  $Eu$  в спектрах РЗЭ флюидов, по отношению к спектру РЗЭ в равновесных с флюидной фазой расплавах. Причиной аномального поведения  $Eu$  при дегазации является его присутствие в расплавах при окислительно-восстановительных условиях, характерных для магматических систем, в двух валентных формах  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ , в то время как для других РЗЭ преобладающей формой является  $(РЗЭ)^{3+}$  [3]. В настоящем сообщении по данным компьютерного моделирования рассматриваются основные физико-химические факторы, определяющие знак и величину  $Eu$  аномалии во флюидах, формирующихся при декомпрессии гранитных расплавов матаглиноземистого состава.

### Аномальное поведение $Eu$ при дегазации

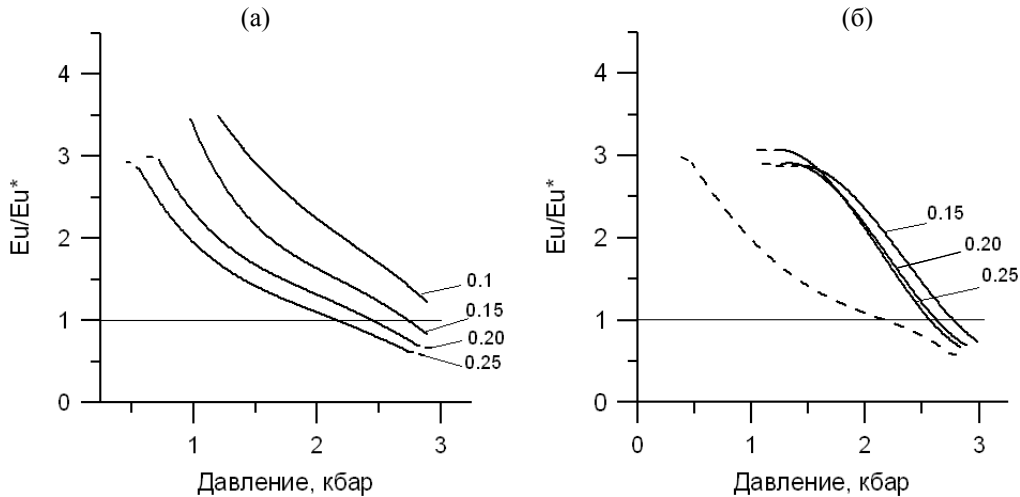
Для расчетов межфазового распределения РЗЭ флюид/расплав за основу были взяты экспериментальные данные Рида с соавторами (Reed et al., 2000), которые были получены для гранитного расплава при 2 кбар и  $800^\circ C$ . Численное моделирование поведения летучих компонентов ( $H_2O$ ,  $Cl$ ) и РЗЭ в процессе изотермической ( $T = 800 \pm 25^\circ C$ ) дегазации, вызванной снижением давления, проводилось в интервале 0.5-3 кбар в закрытых условиях, когда флюидная фаза остается в системе, а также в открытых условиях, когда образующаяся флюидная фаза удаляется из системы на каждом шаге уменьшения давления.



**Рис.1.** Изменение концентрации La, Eu и Lu во флюидной фазе, образующейся при декомпрессионной дегазации гранитного расплава в закрытых (а) и открытых (б) условиях. Исходные содержания в расплаве: 7.6 мас.%  $H_2O$ , 0.25 мас.%  $Cl$ , 100 ppm каждого из РЗЭ

В качестве примера на рис.1 показано изменение концентраций и спектра РЗЭ во флюиде, который образуется при дегазации  $Cl$  и  $H_2O$ -содержащего гранитного расплава ( $Cl=0.25$ ,  $H_2O=7.62$  мас.%), насыщение которого в процессе декомпрессии наступает при 3 кбар. В закрытых условиях для первых наиболее глубинных стадиях дегазации, сопровождающихся образованием обогащенных хлором флюидов, характерно появление относительно слабой отри-

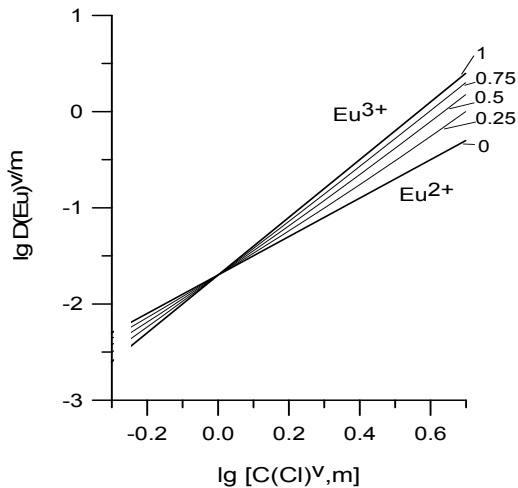
цательной Eu аномалии (рис.1а). Понижение давления вызывает уменьшение концентрации Cl во флюиде, что приводит сначала к исчезновению отрицательной Eu аномалии, а затем к появлению и росту положительной Eu аномалии. При низких давлениях (< 1.5 кбар) она может быть весьма значительной. В условиях открытой системы при полном или частичном удалении флюида из магмы, такая смена знака Eu аномалии происходит при более высоких давлениях по сравнению с закрытой системой (рис.1б). При этом как в закрытых, так и в открытых условиях концентрация и спектр РЗЭ в расплаве практически не меняются.



**Рис.2.** Изменение величины и знака европиевой аномалии в спектре флюидной фазы при декомпрессионной дегазации расплава с различными исходными концентрациями Cl (Сисх.) в закрытых (а) и открытых (б) условиях. Флюидное насыщение расплава достигается при 3 кбар. Исходный расплав содержит 7.6 мас.% H<sub>2</sub>O и от 0.1 до 0.25 мас.% Cl (Сисх. показаны цифрами у кривых), а также по 100 ppm каждого из РЗЭ. Величина европиевой аномалии  $Eu/Eu^*$  равна отношению концентрации Eu к средней концентрации Sm и Gd во флюиде, т.е.  $Eu/Eu^* = C(Eu)/C(Eu^*)^v$ , где  $C(Eu^*)^v = \frac{1}{2} [C(Sm)^v + C(Gd)^v]$

Рис. 2 демонстрирует влияние на поведение европия содержания хлора в исходном расплаве (Cl исх.). При изменении Cl исх. исходное содержание H<sub>2</sub>O остается постоянным, поэтому насыщение расплава флюидной фазой в процессе декомпрессии достигается практически при одном и том же давлении ~3 кбар. Как видно из рис.2 - чем меньше Cl исх., тем выше давление, при котором отрицательная аномалия Eu сменяется положительной. При относительно низких значениях Cl исх. (< 0.15 мас.%) с самого начала дегазации во флюиде возникает положительная аномалия Eu. В открытых условиях этот эффект проявляется еще более ярко (рис.2б).

Причина аномального поведения европия при дегазации состоит в том, что Eu в отличие от остальных РЗЭ при окислительно-восстановительных условиях, характерных для магматического процесса, присутствует в кислых алюмосиликатных расплавах в двух валентных формах  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ , в то время как для остальных РЗЭ преобладающей формой в расплаве является REE<sup>3+</sup> [4, 5]. На рис. 3 показаны ожидаемые расчетные зависимости коэффициента распределения Eu флюид/ расплав ( $D(Eu)^{v/m}$ ) от концентрации Cl во флюиде  $[C(Cl)^v]$  при различных соотношениях  $\alpha = Eu^{3+}/(Eu^{3+} + Eu^{2+})$  в расплаве. С уменьшением  $\alpha$ , т.е. с увеличением доли  $Eu^{2+}$  в расплаве и, соответственно, понижением летучести кислорода в системе, тангенс угла наклона линии Eu изменяется от 3 к 2. Таким образом, наклон линии становится все более пологим, что усиливает аномальное поведение европия в процессе дегазации магм по сравнению с другими РЗЭ, для которых положение линий в координатах  $D(REE)^{v/m}$  остается постоянным с тангенсом наклона близким к 3. По данным [5, 6] в природных дацитах величина  $\alpha$  составляет 0.3 - 0.8 (в среднем  $\approx 0.7$ ). Вариации  $fO_2$  при формировании этих лав оцениваются  $NNO \pm 2$  (в среднем  $\sim NNO+1$ ) [6]. Таким образом, наличие в расплаве двух валентных форм европия ( $Eu^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ) неизбежно должно приводить в процессе дегазации к появлению в спектре РЗЭ выделяющейся из расплава флюидной фазы европиевой аномалии. Ее величина (и знак) будут меняться в зависимости от степени окисленности расплава и концентрации Cl во флюиде, а также степени открытости системы.



**Рис.3.** Влияние степени окисленности Eu в расплаве на зависимость  $\lg D(\text{Eu})^{v/m}$  от  $\lg C(\text{Cl})^v$ . Расчеты выполнены для упрощенной модели на основании экспериментальных данных [1]. Цифры у линий – значения  $\alpha = \text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$

### Выводы

1. Основными факторами, определяющие знак и величину Eu аномалии во флюидах, формирующихся при декомпрессии расплавов гранитного состава, являются:

1) содержание летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ , Cl) в исходном расплаве, 2) давление, при котором флюиды выделяются из расплава; (3) окислительно-восстановительное состояние магм, 3) степень открытости магматической системы в процессе дегазации расплавов.

2. Относительно слабая отрицательная Eu аномалия, которая возникает на первых стадиях дегазации в обогащенных хлором флюидах, в дальнейшем сменяется положительной Eu аномалией, величина которой растет с уменьшением концентрации хлора во флюиде при понижении давления. Положительная Eu аномалия начинает проявляться на более ранних стадиях дегазации при более высоких давлениях, если исходные расплавы содержат меньше Cl, а также в том случае, если дегазация протекает в открытых условиях с удалением флюидной фазы из магматической системы.

3. В более восстановительных условиях, чем выше соотношение  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в расплаве, тем ярче при дегазации магм проявляется аномальное поведение европия.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-05-00022) и ОНЗ РАН (программа 2, 2009 г.)*

### Литература

1. Reed M.J., Candela Ph. A., Piccoli Ph. M. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800°C and 200 MPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 140. P. 251-262.

2. Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф. Перераспределение европия и других редкоземельных элементов между расплавом и водным хлор-содержащим флюидом при декомпрессионной дегазации гранитных магм // *Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1(25)'2007.

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/term-30.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-30.pdf)

3. Луканин О.А. Причина аномального поведения европия при дегазации гранитных магм. «Вестник Отделения наук о Земле РАН» электронный научно-информационный журнал № 1(26)'2008.

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/magm-20.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-20.pdf)

4. Philpotts J.A., Redox estimation from a calculation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  concentration in natural phases // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1970. V. 9. No 3. P. 257-268.

5. Drake M.J. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975. V. 39. P. 55-64.

*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-24.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-24.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*