

Распределение порообразующих элементов в системе расплав - кальциевый амфибол-плаггиоклаз по экспериментальным данным

Г.П. Пономарев, М.Ю. Пузанков

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

e-mail: ponomarev@kscnet.ru

Для системы расплав-амфибол-плаггиоклаз создана система уравнений из 18 шт., позволяющая рассчитывать условия кристаллизации фаз. Несколько вариантов уравнений позволяют оценивать равновесность между собой фаз системы, после этого может быть использована группа уравнений для расчета численных значений равновесных температуры и давления и содержания элементов в равновесном расплаве, сопоставляя с реальными содержаниями.

Минералы группы амфибола широко распространены в магматических породах различных сериальных принадлежностей, но в первую очередь они являются типоморфными для пород известково-щелочной серии – преимущественно для представителей средних и кислых отрядов. Амфиболы по структурно-текстурным признакам образуют минеральные ассоциации в этих породах, практически со всеми группами порообразующих минералов. И первым и необходимым условие для дальнейших оценок условий кристаллизации фаз породы является выделение из этих минеральных ассоциаций собственно парагенезисов, пригодных для расчетов. Однако, в большинстве публикаций, где представлены авторские варианты геотермометров, барометров, мелтометров и т. д. критерии (уравнений) для выделения собственно парагенезисов в большинстве случаев отсутствуют.

В состав амфиболов входят практически все порообразующие элементы в значимых количествах (более 1 вес. % в окисной форме, включая и флюидную составляющую магм). Столь широкий набор элементов приводит к разнообразию изовалентного и гетеровалентных изоморфных замещений в них, с большим числом зависимостей между содержаниями элементов, чему обязано существование достаточно большого числа классификационных схем для минералов группы амфибола. С другой стороны широкий спектр изоморфных замещений в их составах затрудняет создание уравнений, связующих составы и условия образования, т. к. зачастую нет однозначных мнений на роль того, или иного фактора. В качестве примера можно привести неоднократные попытки откалибровать зависимость содержания Al^{VI} в кальциевых амфиболах от давления, учитывающих, как содержания большого числа влияющих элементов, так и очень простых, учитывающих только концентрацию Al^{VI} в составе амфибола. Так в работе [5] представлено уравнение ($p=a_1+b_1 \cdot Al^{VI}$) с погрешностью $\pm (0,8-1,2$ кбар) для расчета давления по амфиболу из высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм. Это уравнение было получено на основе экспериментов продолжительностью 4 -8 ч, а критерием равновесности служили размеры вновь образованных кристаллов амфибола. Временному порогу 4-8 ч противоречат обобщения [1] о продолжительности экспериментов для случая «сухих» систем: >48 ч; система расплав – оливин; >72 ч; система расплав клинопироксен; >100 ч; система расплав - плаггиоклаз. Нет единого мнения на роль количества воды в расплаве для образования амфибола. Так в работе [3] полагается, что отсутствие амфибола связано не только с низкими концентрациями воды в расплаве. В работе [5] указывается, что амфибол устойчив в известково-щелочных магмах при содержаниях воды более 2-4 вес%. В пользу мнения [5], в более общем виде, указывает обобщение, приведенное в классической работе [2], – роговые обманки не встречаются в основной массе эффузивных горных пород, за исключением некоторых щелочных пород. Это, вероятно, связано с потерей летучих магмой при извержении. Однако изучение

современных вулканитов опровергают этот вывод. Например, в дацитовой лаве, извергнутой в 1991-1995 гг. вулканом Унзен (Япония) [9] присутствуют микролиты паргасита, образовавшиеся на глубине ~ 3 км, и содержащие воды в расплаве менее 2 вес. %. Практически постоянное присутствие свежей, почти не опацизированной роговой обманки среди субфенокристаллов и микролитов основной массы, свойственно ювенильным продуктам (андезитовые пемзы и шлаки андезибазальтов) всех катастрофических (в т.ч. и плинианских) голоценовых извержений Авачинского вулкана. (М.Ю. Пузанков, неопубликованные данные).

Ранее, для системы расплав-амфибол по выборке экспериментов (498 точек) из базы данных «ИНФОРЭКС» [1] была создана система уравнений (14 шт.), позволяющая оценивать следующие величины: равновесность составов кристаллов амфибола и расплава, значения температуры и давления, содержания Si, Ti, Al, Fe (все в виде Fe²⁺), Mg, Ca, Na в расплаве. Некоторые из этих уравнений представлены в работе [4]. Достаточно сложной проблемой при такого рода расчетах является оценка реального состава расплава. Используя различные варианты парагенезисов минералов, присутствующих в породах известково-щелочной серии, можно приблизиться к реалистичной оценке состава расплава. Поэтому были сформированы 4 массива экспериментальных парагенезисов: расплав-оливин-амфибол, расплав-клинопироксен-амфибол, расплав-плаггиоклаз-амфибол, расплав-магнетит-амфибол. Пока из этих массивов расчеты выполнены для системы расплав-плаггиоклаз-амфибол. Диапазоны составов фаз и условия проведения экспериментов в этом массиве данных представлены в таблице.

Таблица. Интервалы содержаний оксидов в расплаве и амфиболах (мас.%).

оксиды	LQ	AMF	PL
SiO ₂	50,25 - 79,15	37,96 - 53,68	44,30 – 67,38
TiO ₂	0,05 - 2,88	0,11 - 6,44	0,01 – 0,96
Al ₂ O ₃	7,59 - 25,35	1,84 - 19,33	17,48 – 35,00
FeO	0,54 - 12,73	5,18 - 24,37	0,12 – 7,33
MnO	0,01 - 0,33	0,01- 0,7	0,01 – 0,17
MgO	0,02 - 4,47	4,98 - 19,33	0,01 – 1,23
CaO	0,98 - 10,05	5,14 - 12,35	2,93 – 18,30
Na ₂ O	0,85 - 6,93	0,97 - 3,35	1,23 – 8,92
K ₂ O	0,12 - 5,95	0,12 - 1,87	0,01 – 3,12
Cr ₂ O ₃	0 - 0,07	0 - 0	0,01 – 0,06
P ₂ O ₅	0,01 - 1,08	0 - 0	0,01 – 0,33

Примечание. LQ – расплав, AMF – амфиболы, PL - плаггиоклазы
Диапазоны P-T условий: 675 – 1050 °C; 0,5 – 20 кбар.

Было получено 18 уравнений, некоторые из которых с их статистическими данными и характеристиками представлены ниже.

Равновесие амфибол-плаггиоклаз

$$Z2 = -50,74*Z1 + 74,02 \quad (1)$$

где $Z1 = Si_{pl}/Si_{amf}$; $Z2 = Ca_{pl} + Mg_{amf}/3 - Ti_{amf} - K_{pl}*2 - K_{amf}*2$

диапазон значений Z2 (-6,27) – 7,34; N — 284; N1 — 279; R — (-0,87); σ — 2,62; χ^2 — 0,78.

Равновесие амфибол-плаггиоклаз с учетом содержания кальция в расплаве

$$Z2 = -45,83*Z1 + 66,25 \quad (2)$$

где $Z1 = Si_{pl}/Si_{amf}$; $Z2 = Ca_{pl} + Mg_{amf}/3 - Ca_m/2 - Ti_{amf} - K_{pl}*2 - K_{amf}*2$

диапазон значений $Z2$ (-3,13) – 20; N — 284; $N1$ — 279; R — (-0,88); σ — 2,19; χ^2 — 2,09.

Равновесие расплав-амфибол-плаггиоклаз

$$Z1 = 277,62*Ca_m - 522,41 \quad (3)$$

где $Z1 = Ca_{pl}*Mg_{amf}*(Fe_m - K_{pl} - K_{amf} + Ti_{amf}/2)$

диапазон значений $Z1$ (-124,8) – 2312,8 диапазон значений Ca_m 1–8,8; N — 284; $N1$ — 278; R — 0,9; σ — 257; χ^2 — 2,03

Равновесные содержания элементов в расплаве

$$Z2 = 17,61*Z1 - 0,88 \quad (4)$$

где $Z1 = (Al_m + 5*Ti_m)/Si_m$; $Z2 = Ca_m + K_m/3$

диапазон значений $Z2$ 2,5 – 9,7; $Z1$ 0,18 – 0,63; N — 284; $N1$ — 278; R — 0,91; σ — 0,67; χ^2 — 1,4

Расчет значения температуры

$$T = -4,06*Z1 + 940 \quad (5)$$

где $Z1 = Si_{amf} - Si_{pl}/2 + Fe_{2amf}/2 - Mg_{amf}/1,7 - 2*K_{pl} + 1,7*Fe_{3amf} - 1700/Si_m + 14/Fe_m + 19/(0,5 + Mg_m)$

диапазон значений T 675 – 1050 °C; N — 284; $N1$ — 278; R — (- 0,9); σ — 33,7 °C; χ^2 — 1,3.

Расчет значения давления

$$P = -0,77*Z1 + 26,31 \quad (6)$$

где $Z1 = Mg_{amf}/4 - (Al^{VI})_{amf} + Si_{pl}/6 + Ti_{amf} + Si_{amf}/1,8 - Na_{pl}/2 - 8*(Al^{VI} + Al^{IV})_{amf}/Al_{pl}$

диапазон значений P 0,5 – 15,2 кбар; N — 284; $N1$ — 278; R — (- 0,75); σ — 2,2 кбар; χ^2 — 0,9

Из полученных 18 уравнений 3 уравнения, согласно значениям критерию χ^2 (на уровне значимости 0,1) можно отнести к разряду оценочных, Это: одно из уравнений для расчета равновесия составов расплав-амфибол-плаггиоклаз, одно из уравнений для расчета значения температуры и одно из 7 уравнений для расчета содержания кремния в равновесном с парагенезисом амфибол-плаггиоклаз расплаве.

Для сопоставления качества и пригодности полученных нами уравнений были протестирован ряд уравнений, созданных для систем с участием амфиболов и используемых в петрологической практике, В настоящее время наиболее востребованными для расчетов условий образования амфибола в магматических системах является ряд уравнений из работы [7]. Тестирование на использованной базе экспериментальных данных (284 точки) показало следующее: расчетное среднее значение температуры по 6 уравнениям – $\sigma \sim 39$ °C, $R=0,83$, $\chi^2=2,73$; лучший результат расчета давления – $\sigma 2,3$ кбар, $R=0,68$, $\chi^2=5,5$; расчет содержания кремния в расплаве – $\sigma 4,15$ атом, %, $R=0,78$, $\chi^2=1,83$. Результаты тестирования позволяют утверждать, что

расчеты температуры, давления и содержания кремния по уравнениям [7] показали более худшие значения статистических характеристик. Тестирование уравнений (284 т) по расчету давления из работы [8] показало значение $R \sim 0,5$, что указывает на неудовлетворительные результаты расчетов давления с помощью этих формул. На этом же массиве данных был протестирован термодинамический термометр [6] для амфибол-плагноклазового ансамбля, показавший следующие результаты - $\sigma \sim 92^\circ\text{C}$, $R \sim 0,6$ и что делает его непригодным для расчетов.

В целом результаты тестирования показали, что созданные нами уравнения для системы расплав-амфибол-плагноклаз практически все пригодны для расчетов и имеют более лучшие статистические характеристики в сравнении с протестированными аналогами.

Список литературы

1. *Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, 2000. 363с.
2. *Лодочников В.Н.* Главнейшие породообразующие минералы. М.: Недра. 1974. 246 с.
3. *Максимов А.П.* Влияние воды на температуру стабильности амфибола в расплавах // Вулканология и сейсмология. 2009. № 1. С. 31-38.
4. *Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю.* Распределение породообразующих элементов в системе расплав - кальциевый амфибол по экспериментальным данным // Волинцовские чтения. Материалы I Всероссийской конференции по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент», посвященной памяти О.Н. Волынца. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2018. С. 64-65.
5. *Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю.* Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология. 2017. 25. 2. С. 215-230.
6. *Holland T., Blundy J.* Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry // Contrib Mineral Petrol. 1994. Vol. 116. P. 433~447.
7. *Putirka K.* Amphibole thermometers and barometers for igneous systems and some implications for eruption mechanisms of felsic magmas at arc volcanoes // American mineralogist. 2016. Vol. 101. P. 841-895.
8. *Ridolfi F., Renzulli A.* Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1,130 °C and 2,2 GPa // Contrib Mineral Petrol. 2012. Vol. 163. P. 877~895.
9. *Sato H., Nakada S., Fujii T. et al.* Groundmass pargasite in the 1991-1995 dacite of Unzen volcano: phase stability experiments and volcanological implications // J. of Volc. Geoth. Res. 1999. Vol. 89. P. 197-212.