

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛАХ ПЕРИДОТИТОВЫХ КСЕНОЛИТОВ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ В КАЙНОЗОЙСКИХ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТАХ БАЙКАЛО-МОНГОЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ (ДАННЫЕ ЯДЕРНО-ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ)

Гончаров А.Г.¹, Салтыкова А.К.²

¹ИГГД РАН, Санкт-Петербург, xorwin@mail.ru

²ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург

Введение. Работа выполнялась в рамках темы: "Термальное и окислительно-восстановительное состояние и химический состав континентальной литосферной мантии и нижней коры: термобарометрические, оксиметрические, геохимические и изотопно-геохимические исследования глубинных ксенолитов в кимберлитах, лампроитах и щелочных базальтах".

Задачи работы: (1) определить валентное состояние и степень окисленности железа в минералах (оливины (Ol), ромбические (Orx) и моноклинные пироксены (Mpx), гранаты (Gr) и шпинели (Sp)) ксенолитов мантийных гранат-шпинелевых и шпинелевых перидотитов; (2) определить условия кристаллизации минеральных ассоциаций (температура, давление и фугитивность кислорода) в породах ксенолитов; (3) изучить зависимость степени окисленности железа в минералах ксенолитов от температуры, давления и фугитивности; (4) исследовать возможность оценки фугитивности кислорода на основе степени окисленности железа в минералах;

Объектами исследования являлись ксенолиты из щелочных базальтов Витимского плато (Западное Забайкалье), плато Дариганга и Тариатская депрессия (Монголия).

Методы исследования. Химический состав минералов определен микрозондовым методом в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на приборе Link AN 1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ с силой тока 0.4-0.5 мА и диаметром электронного пучка 2-5 мкм.

Валентное состояние железа в структуре минералов изучено методом Мессбауэровской спектроскопии. Спектры снимались на установке с электродинамическим вибратором в режиме постоянных ускорений, при комнатной температуре, в интервале скоростей от -8 мм/с до +8 мм/с. В качестве задающего генератора формы сигнала и стабилизатора движения использовался спектрометр "СМБ-2201". Источником γ -излучения служил ^{57}Co в матрице Ст активностью 30 мКи. Для калибровки спектрометра использовалось металлическое железо. Во избежание окисления железа при пробоподготовке, образцы растирались без доступа воздуха. Растрепанные образцы смешивались с полиэтиленом и прессовались в виде конуса. Нормаль к образующей конуса составляла с направлением гамма-излучения угол в 54.7° , что позволяло исключить асимметрию спектров вследствие преимущественной ориентации частиц минерала. Плотность поглотителя по природному железу составляла 5 мг/см^2 .

Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий формы Лоренца. Качество разложения оценивалось величиной χ^2 , которая составляет $0.95 < \chi^2 < 1.1$. Относительное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} и заселенность ими подрешеток в структуре минералов определялись по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов. При этом предполагалось, что вероятности эффекта Мессбауэра одинаковы для ионов железа разной валентности и в различных позициях. Скоростные параметры спектров определены с погрешностью $\pm 0.009 \text{ мм/с}$. Погрешность определения содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в подрешетках составляет $\pm 1\%$.

Расчет параметров равновесия (T , P) для гранатсодержащих перидотитов производился с помощью гранат-ортопироксенового термобарометра (Никитина, 2005). Применение единого для всех ксенолитов термобарометра позволило избежать ошибок определения температуры и давления, связанных с несогласованностью различных термобарометрических инструментов между собой, и провести корректное сравнение значений параметров в различных ксенолитах и в различных регионах.

Погрешности определения температуры и давления равны соответственно 5 и 10%. Для определения температуры равновесия шпинелевых перидотитов, в которых отсутствует ассоциация гранат-ортопироксен, был использован модифицированный вариант двупироксенового термометра (Никитина, 2005). Значения P для шпинелевых перидотитов оценивались по уравнениям геотерм, построенным по P - T параметрам равновесия для гранат-ортопироксеновых ассоциаций в перидотитах для каждого региона (Глебовицкий и др., 2006).

Для оценки фугитивности кислорода использован шпинель-оливиновый геооксидометр (Taylor et al., 1998). Расчеты f_{O_2} выполнены для неизменных, незональных зерен оливинов и шпинелей, содержание Fe^{3+} и

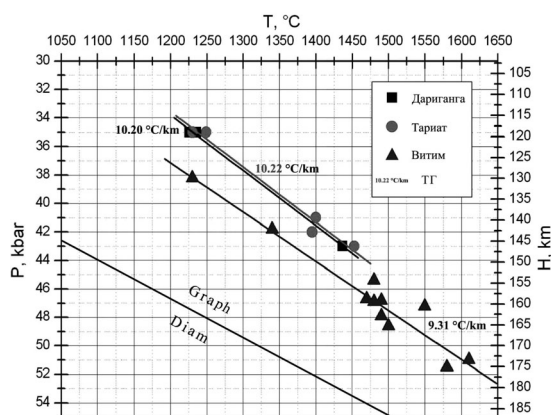


Рис. 1. P - T диаграммы для мантийных ксенолитов из вулканитов плато Дариганга, Тариатской депрессии и Витимского плато и соответствующие им геотермы.

Fe^{2+} в которых уточнено мессбауэровским методом. В работе используется значение $\Delta \log f_{\text{O}_2}$, где $\Delta \log f_{\text{O}_2} = (\log f_{\text{O}_2} - \log f_{\text{O}_2}^{\text{QFM}})$, которое показывает отклонение фугитивности кислорода в системе от фугитивности кислорода для буфера QFM (кварц-магнетит-фаялитовый буфер) при тех же значениях температуры и давления.

Результаты. Для оценки термальных режимов в мантии каждого региона построены геотермы, полученные для значительных интервалов глубин по данным P , T параметров равновесия образцов, а так же использованы величины геотермических градиентов (ТГ) определяемые отношением T/h , $^{\circ}\text{C}/\text{км}$ (здесь h – глубина в км, равная $3.4 \cdot P$, где давление выражается в килобарах). Поскольку значения ТГ для различных образцов в пределах каждого региона, оказались близкими, то для них были рассчитаны средние значения ТГ. Они равны: для мантии в пределах Тариатской депрессии – $10.22 \pm 0.4^{\circ}\text{C}/\text{км}$, плато Дариганга – $10.20 \pm 0.2^{\circ}\text{C}/\text{км}$, Витимского плато – $9.31 \pm 0.3^{\circ}\text{C}/\text{км}$. На рис. 1 фигуративные точки ксенолитов из базальтов Тариатского и Даригангского полей образуют различные, но близкие геотермы. Точки ксенолитов района Витимского плато образуют геотерму, смещенную относительно предыдущих в область более высоких давлений. P и T условия в верхней мантии, подстилающей рассматриваемые регионы, соответствуют полю стабильности графита.

Значения $\Delta \log f_{\text{O}_2}$ для ксенолитов плато Дариганга изменяются от -0.91 до -1.29, для Тариатской депрессии от -1.21 до -1.71 (Овчинников и др., 2005) и для Витимского плато от 0.03 до -1.08 (табл. 1). На диаграммах (рис. 2 и 3) при одинаковых значениях температуры и давления наблюдается разделение фигуративных точек ксенолитов, отобранных из базальтов в пределах полей плато Дариганга, Тариатской депрессии и Витимского плато, что вероятнее всего, отражает пространственную неоднородность в окислительно-восстановительном состоянии верхней мантии этих регионов. Фугитивность кислорода в мантии в пределах всех регионов ниже буфера QFM, только некоторые значения f_{O_2} ксенолитов Витимского плато близки к этому буферу.

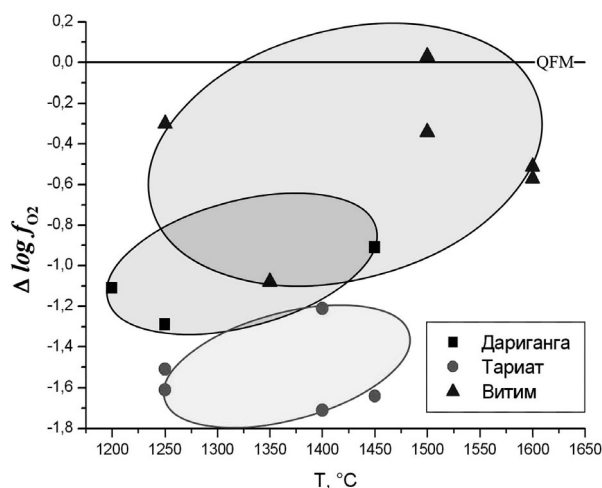


Рис. 2. Зависимость $\Delta \log f_{\text{O}_2}$ – фугитивности от температуры для ксенолитов из базальтов вулканических полей плато Дариганга, Тариатской депрессии и Витимского плато.

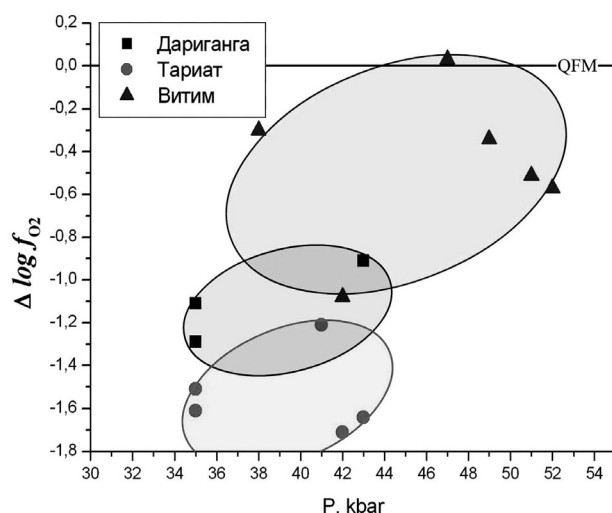


Рис. 3. Зависимость $\Delta \log f_{\text{O}_2}$ – фугитивности от давления для ксенолитов из базальтов вулканических полей плато Дариганга, Тариатской депрессии и Витимского плато.

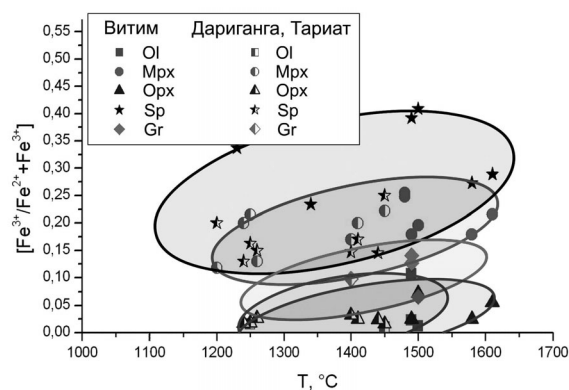


Рис. 4. Диаграмма зависимости степени окисленности железа в минералах ксенолитов от температуры.

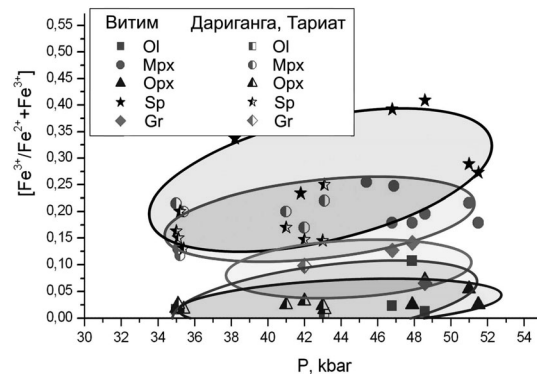


Рис. 5. Диаграмма зависимости степени окисленности железа в минералах ксенолитов от давления.

Степень окисленности железа в минералах - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ (Φ) рассчитана на основе содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в минералах, которое уточнено Мёссбауэрским методом. Минералы ксенолитов характеризуются различной Φ при одинаковых температурах (рис. 4) и давлениях (рис.5). Величины Φ лишь в слабой степени зависят от изменения температуры и давления. Но нельзя не отметить наличие определенной зависимости для шпинели: Φ этого минерала возрастает с увеличением давления и температуры.

Зависимость степени окисленности железа в минералах от $\Delta \log f_{\text{O}_2}$ наблюдаются только для шпинелей (рис. 6). Она описывается уравнением:

$$\Phi_{\text{sp}} = 0.408 + 0.218 \Delta \log f_{\text{O}_2} + 0.03 (\Delta \log f_{\text{O}_2})^2$$

Решая данное уравнение относительно $\Delta \log f_{\text{O}_2}$, получаем возможность оценить фугитивность кислорода по данным о степени окисленности железа в шпинели:

$$\Delta \log f_{\text{O}_2} = 3.039 - 11.935 \Phi_{\text{sp}} + 11.786 (\Phi_{\text{sp}})^2$$

Установленная зависимость дает возможность оценивать фугитивность кислорода, основываясь лишь на данных по химическому составу и степени окисленности железа шпинели, без определения Φ в других минералах и использования геооксобарометров. Погрешность определения по данному уравнению составляет $\pm 0,15$, что позволяет дать только полуколичественную оценку $\Delta \log f_{\text{O}_2}$. Столь значимая величина погрешности определения, связана с малым количеством точек и их сильным разбросом, поэтому в будущем необходимо уточнить это уравнение.

Закключение.

- Условия кристаллизации минеральных ассоциаций (T , P) в породах ксенолитов изученных регионов различны, что находит отражение в существовании индивидуальных геотерм и неодинаковых значениях геотермического градиента для верхней мантии, подстилающей Тариатскую депрессию ($\text{ТГ}=10.22^\circ\text{C}/\text{км}$); плато Дариганга ($10.20^\circ\text{C}/\text{км}$); Витимское плато – ($9.31^\circ\text{C}/\text{км}$). Повсеместно P - T условия в верхней мантии соответствуют полю стабильности графита;

- Разделение на диаграммах $\Delta \log f_{\text{O}_2} - T$ и $\Delta \log f_{\text{O}_2} - P$ фигуративных точек ксенолитов из базальтов плато Дариганга, Тариатской депрессии и Витимского плато, вероятнее всего, отражает пространственную неоднородность в окислительно-восстановительном состоянии верхней мантии этих регионов;

- Фугитивность кислорода в мантии в пределах всех регионов ниже буфера QFM, только некоторые значения f_{O_2} ксенолитов Витимского плато близки к этому буферу, что свидетельствует о преобладании в составе мантийного флюида CO_2 и H_2O ;

- Окисленность железа в минералах мантийных ксенолитов (Φ) в незначительной степени зависит от изменения температуры и давления. Лишь в шпинелях Φ слабо возрастает с увеличением давления (от 0.15 при 35 кбар до 0.40 при 48 кбар) и температуры (от 0.15 при 1250°C до 0.40 при 1500°C);

- Установленная для шпинели зависимость степени окисленности железа от $\Delta \log f_{\text{O}_2}$, позволяет оценивать фугитивность кислорода в мантии без определения содержания разновалентных форм железа в других минералах и использования сложных геооксобарометрических инструментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-05-65307) и программы №4 фундаментальных исследований ОНЗ РАН (проект «Роль магматизма и метаморфизма в формировании раннедокембрийской литосферы»).

ЛИТЕРАТУРА

Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Пушкарев Ю.Д., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Ащепков И.В. Термальная и химическая неоднородность верхней мантии Байкало-Монгольского региона (данные мантийных ксенолитов из кайнозойских базальтов) // Петрология. 2006. №4.

Никитина Л.П. Межфазовые геотермометры, геобарометры и геооксобарометры. СПб.: СПбГУ, 2005. 128 с.

Овчинников Н.О., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Владыкин Н.В. Валентное состояние железа и распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре минералов мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Монголии (по данным мёссбауэрской спектроскопии) // Зап. ВМО. 2005. Ч. CXXXIV. №2. С.21-37.

Taylor W.R., Kamperman M., Hamilton R. New thermobarometer and oxygen fugacity sensor calibrations for ilmenite- and chromium spinel-bearing peridotitic assemblages // Ext. Abstracts. 7 IAC. Cape Town, 1998. P. 891-892.

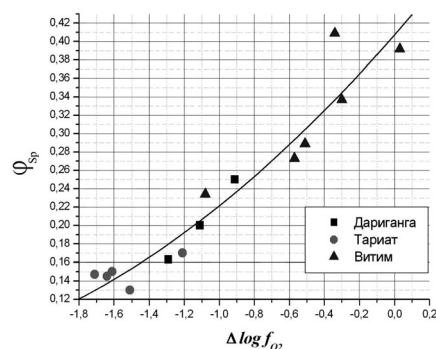


Рис. 6. Зависимость степени окисленности железа в шпинелях от фугитивности кислорода.