

Fe-Ti оксидные минералы в науках о Земле

Генштафт Ю.С. (1), Цельмович В.А. (tselm@borok.adm.yar.ru) (2), Гапеев А.К.(2), Солодовников Г.М.(2)

(1) Объединенный институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН

(2) Геофизическая обсерватория «Борок» ОИФЗ им.О.Ю.Шмидта РАН

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 93-05-9426 и № 96-05-64249).

It is studied the crystallization of rocks of different composition - basalts, kimberlites, peridotite- and their mixtures with 20 w.% picroilmenite at pressures 50 kb and temperatures up to 1500 °C. It is shown that composition of crystallizing Fe-Ti oxide phases in the first place is defined by initial silicate system composition and fluid regimes. Results show that natural picroilmenite can not serve as geobarometer but may indicate on the composition of crystallizing matter and on the pO_2 condition.

Ни одна группа минералов не несет столько информации о свойствах и состоянии глубинной геолого-геофизической среды, как Fe-Ti оксидные минералы. К этой группе природных образований следует отнести группу шпинели (магнетит Fe_3O_4 , ульвошпинель Fe_2TiO_4 и их твердые растворы, образующие титаномагнетиты - ТМ), ильменит $FeTiO_3$, гематит Fe_2O_3 (твердые растворы ряда $FeTiO_3 - Fe_2O_3$ образуют гемоильмениты -ГИ), рутил TiO_2 , вюстит FeO . Глубинные мантийные выплавки - магмы редко достигают поверхности Земли, не меняя свой состав. По пути к поверхности на разных глубинных уровнях они претерпевают частичную кристаллизацию, кристаллические образования (кумуляты) осаждаются, а остаточные расплавы продвигаются вверх. Характер изменения состава такой эволюционирующей магмы в первую очередь зависит от типа кристаллизующихся минеральных фаз. И здесь рассматриваемые оксидные минералы играют первостепенную роль. Такие оксидные минералы, как ильменит, содержащий в твердом растворе магниевый и хромовый компоненты, и рутил часто встречаются в глубинных породах верхней мантии и нижней коры, вынесенных на поверхность при извержениях базальтовых и кимберлитовых магм в виде обломков кристаллических пород - ксенолитов. Предполагается, что такой магниевый ильменит - пикроильменит может служить своеобразным барометром и индикатором состава той породы, в которой он кристаллизовался. Особенности составов Fe-Ti оксидных минералов, зависящие от самых разных условий - давления P , температуры T , окислительно-восстановительного режима, задаваемого летучестью кислорода pO_2 , общего состава кристаллизующейся породы, наделяют эти минералы генетической памятью, расшифровка которой позволяет многое узнать о недрах Земли. Пикроильмениты и рутил являются своеобразными спутниками алмаза. Понимание условий и механизмов кристаллизации всей гаммы этих минералов дает ключ к решению проблемы ранних стадий эволюции таких планет, как Земля и Луна.

Свои усилия авторы сосредоточили на изучении условий кристаллизации и существования ферритмагнетиков типа ТМ и ГМ в породах земной коры древних щитов с целью выяснения влияния геодинамических режимов на формирование магнитоактивного слоя континентальной земной коры и на моделировании кристаллизации Fe-Ti оксидных минералов в природных силикатных системах

различного состава при высоких P - T параметрах и различных парциальных давлениях кислорода pO_2 , соответствующих условиям в земной коре и в верхней мантии.

В работах отечественных и зарубежных авторов прошлых лет (Д.М.Печерский, А.В.Лыков, Ю.С.Геншафт, М.М.Саттаров, Д.Линдсли, Е.Осборн, Р.Томпсон и др.) были получены некоторые принципиальные особенности кристаллизации ТМ и ГМ в зависимости от P , T , pO_2 условий. Было показано, что составы сосуществующих ТМ и ГИ определяются в первую очередь T , pO_2 параметрами (диаграмма Баддингтона-Линдсли). Установлено, что в базальтовых породах ТМ кристаллизуются только при P менее 25 кбар. Вместе с тем открытым остался вопрос о влиянии давления P на состав кристаллизующихся ферромагнетиков. В ряде экспериментов, выполненных Е.Осборном, Ю.С.Геншафтом и М.М.Саттаровым было показано, что увеличение давления до 10 кбар приводит к резкому увеличению в твердом растворе ТМ, кристаллизующемся из базальтовых расплавов, содержания TiO_2 и снижению концентраций таких примесей, как Al , Mg , Cr . Однако, является ли этот феномен результатом термодинамического равновесия фаз или относится к кинетическим явлениям, так и осталось не ясным. Поскольку Fe существует в двух- и трехвалентном состоянии и соотношение этих форм существенно зависит от pO_2 , вхождение Fe в оксидные или в силикатные фазы (в последних Fe преимущественно находится в двухвалентном виде) определяется окислительно-восстановительными условиями в кристаллизующейся системе. В условиях высокого парциального давления кислорода Fe - Ti оксидные фазы кристаллизуются одними из первых и это приводит к накоплению в остаточном расплаве кремнезема и щелочей. В условиях низкого парциального давления кислорода в первую очередь кристаллизуются магнезиальные и алюмокальциевые минералы, что приводит к накоплению в остаточном расплаве железа и титана.

Ясно, что характер эволюции глубинных магм в различных тектонических структурах Земли, различающихся глубинными физико-химическими параметрами и в первую очередь T и pO_2 , будет различным, состав недр и их геофизические характеристики будут существенно различаться.

В работах по проекту РФФИ 93-05-9426 было выяснено, что на протяжении постархейского времени, то есть в течение почти 2 млрд лет глубинная дифференциация (или эволюция) магм протекала в приблизительно одинаковых условиях pO_2 , что приводило к образованию практически немагнитных кумулятивных пород, не содержащих магматогенные ферромагнетики, и магнитных пород, закристаллизованных из остаточных расплавов (так называемый магматический тип пород). Впервые это четко было показано на примере пород земной коры Исландии, а затем аналогичный результат был получен и для протерозойских пород Анабарского щита и Воронежского кристаллического массива. Этот фундаментальный результат позволил Д.М.Печерскому с соавторами обосновать формирование магнитоактивного слоя океанской литосферы, в пределах которой исландский тип дифференциации магм особенно ярко проявлен.

Как было отмечено выше, ГИ, особенно содержащие в твердом растворе Mg и Cr компоненты, часто встречаются в глубинных породах верхней мантии. Что же определяет состав этого кристаллизующегося минерала? Д.Грин, Н.В.Соболев, Н.Бакун-Чубаров и др. считают, что магнезиальность ильменита увеличивается с ростом давления, или глубины кристаллизации. А если учесть, что высоко магнезиевые пикроильмениты найдены в поверхностных породах Луны и в ряде вулканических пород Земли, явно кристаллизовавшихся на поверхности, то однозначная

<барофильность> высокомагнезиального ГИ вызывает большие сомнения. И не случайно высказываются мнения о решающей роли в формировании состава ГИ температуры и валового состава кристаллизующихся пород. Тем более, что эмпирически было показано, что высокомагнезиальные ГИ в общем встречаются в высокомагнезиальных магматических породах - перидотитах, пикритовых базальтах, кимберлитах. Поэтому проблема кристаллизации ГИ в породах различного состава в широком диапазоне РТ условий была выдвинута как одна из основных в работах по проекту РФФИ 96-05-64249. Кроме того, поскольку кристаллизация феррошпинелей титаномагнетитового ряда ограничена давлением порядка 25 кбар, важно выяснить, какие Fe-Ti оксидные минералы устойчивы в горных породах при более высоких давлениях и существует ли ограниченная РТ область кристаллизации ГИ твердых растворов.

При выполнении этой работы исследовались горные породы, варьирующие по составу от магнезиального (пикритового) и щелочного базальта до разновидностей перидотитов и кимберлитов (породы с высоким содержанием магния и низким содержанием кремнезема). Кроме того, изучались смеси тонко истертых порошков пород и природного пикроильменита из якутского кимберлита, а также с добавками поташа, существенно меняющего содержания калия и углекислоты в изучаемых системах. Образцы подвергались давлению в интервале 7-50 кбар и нагреву до температуры 1500 °С в аппаратах высокого давления типа <наковальни с лункой>.

В результате экспериментального исследования плавления и кристаллизации образцов было получено несколько принципиально новых результатов, позволяющих понять поведение Fe-Ti оксидных фаз в силикатных системах при высоких Р,Т и переменных рО₂. Было показано, что в области давлений ниже 25 кбар и рО₂, соответствующих условиям буферной системы Ni-NiO (NNO), т.е. (10)⁻⁸ - (10)⁻⁴ атм в интервале температур от 1150 до 1500 °С, твердые растворы феррошпинели на основе ТМ кристаллизуются не только в базальтовых, но и в ультраосновных расплавах, особенно в условиях взаимодействия последних с карбонатным расплавом. Судя по общей картине кристаллизации образцов в подобных случаях, <внедрение> карбонатного расплава может привести к повышению окислительного режима. Эти условия благоприятны для дифференциации магм по <боуэновскому тренду>, то есть для образования более богатых кремнеземом и щелочами кислых магм. Было показано, что в области температур более 1150 °С и рО₂, близком к указанным значениям, кристаллизуются высоко магнезиальные пикроильмениты с минимальным содержанием гематитового компонента в твердом растворе, не более 4 масс.%. Такие низкие содержания гематита в природных пикроильменитах не характерны для кимберлитов и редко встречаются в магматических породах.

Следовательно в природных магматических процессах, в частности, формирующих кимберлиты, приведенные значения являются скорее всего предельными и более восстановительная обстановка не типична. Проведенные исследования показали, что в однотипных физико-химических условиях кристаллизации содержание Mg в пикроильмените существенно определяется содержанием Mg в исходной породе.

Используемый в качестве присадки к породам пикроильменит содержит около 10 мас.% MgO. На примере пикрита и щелочного базальта было показано, что состав кристаллизующегося ильменита является сложной функцией Р,Т,рО₂,Х условий (Х - валовой химический состав кристаллизующейся породы). Так для системы <пикрит-ильменит> получена нелинейная зависимость содержания MgO в ильмените от давления вблизи ликвидуса (температура полного плавления) системы: максимальное

содержание MgO около 14 мас.% имеют ильмениты, выкристаллизовавшиеся в области давлений около 35 кбар. Совершенно иначе ведет себя система <щелочной базальт-ильменит>: увеличение давления от 20 до 50 кбар привело к монотонному снижению концентрации MgO в ильмените (рис. 1).

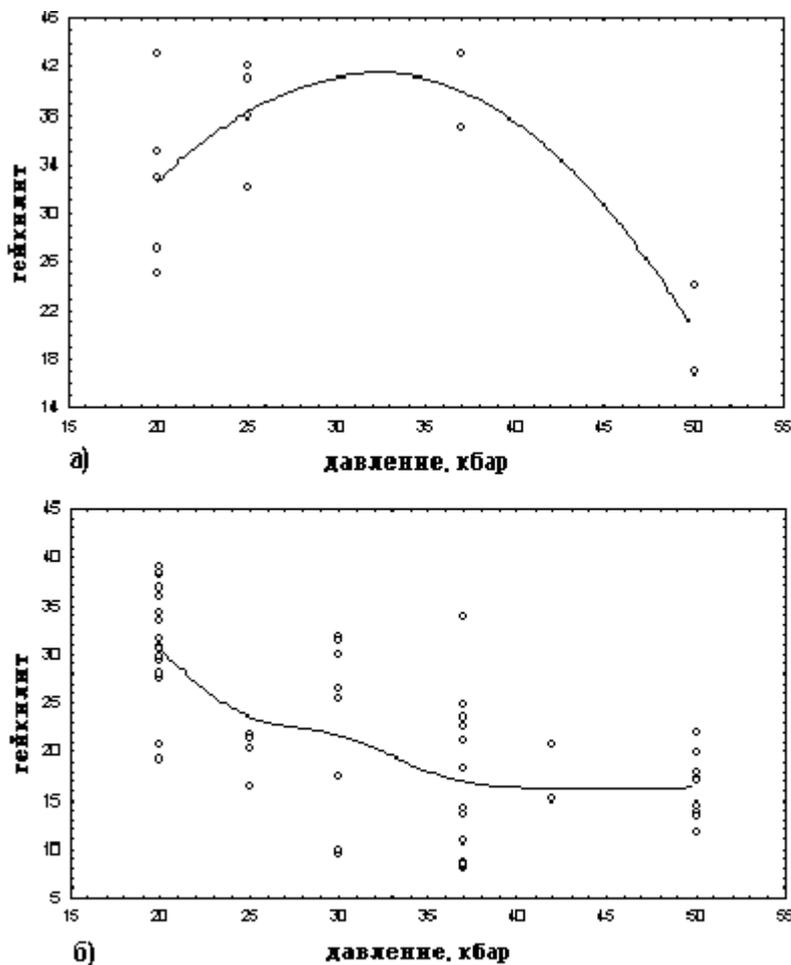


Рис.1. Содержание MgO в ильменитах, кристаллизующихся в системах "пикрит-ильменит" (а) и "щелочной базальт - ильменит" (б) при высоких давлениях.

Эксперименты показали, что увеличение парциального давления кислорода в пределах 1-2 порядков приводит к уменьшению магнезиальности ильменита и росту содержания в твердом растворе гематита. При этом начинается замещение ильменита рутилом. Количество рутила и интенсивность этого процесса нарастают с увеличением давления. При давлении 50 кбар рутил начинает образовываться при более высоких температурах, чем ильменит. Такая кристаллизация помогает понять появление рутила в породах, минеральная ассоциация которых указывает на их образование глубоко в верхней мантии, или при очень высоких давлениях и температурах ($P > 30$ кбар и $T > 1250$ °C). Это породы, содержащие магнезиальные гранаты - пироповые перидотиты, эклогиты.

И еще одно интересное явление наблюдалось в экспериментах, которое может иметь прямое отношение к решению проблемы ранней эволюции Земли и формирования ядра. По мнению многих ученых, земное ядро содержит в основном железо. При высоких степенях перегрева расплавов в экспериментах (примерно на

250-300 °С относительно ликвидуса) с системами <базальт-ильменит> происходило образование по всему объему образца железных шариков, то есть шло восстановление железа из его оксидных форм (рис.2).

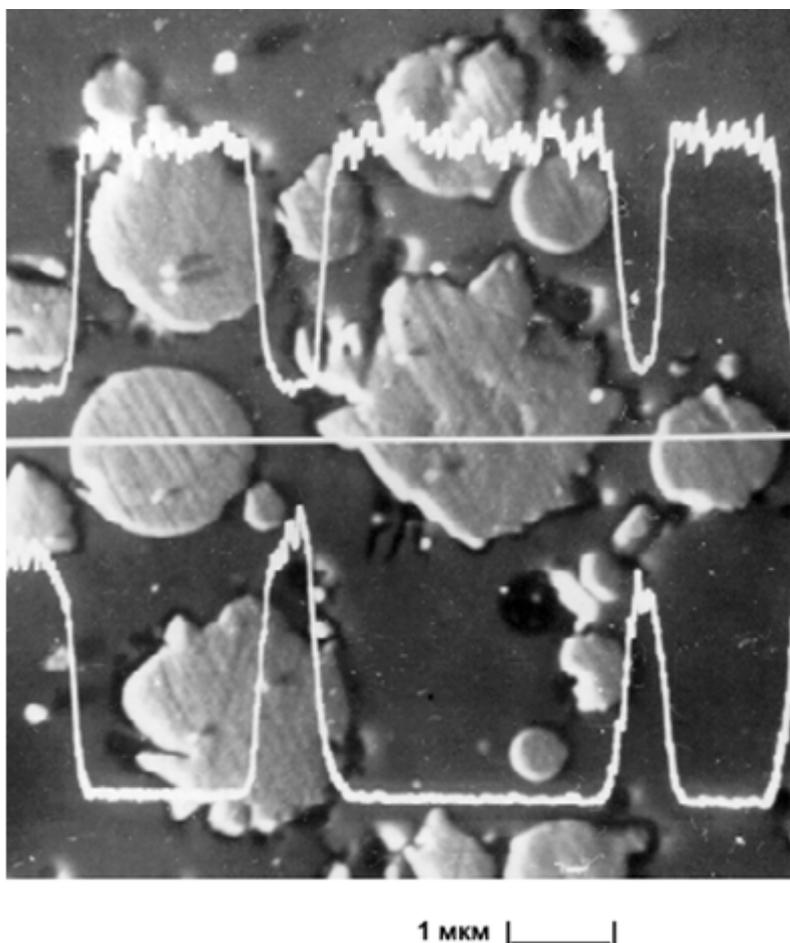


Рис. 5. Железные шарики в базальтовом расплаве при перегреве на 300 град. С и давлении 25 кбар. Верхний профиль - распределение Fe, нижний профиль - распределение Si.

Это явление находит объяснение в рамках рассмотрения открытой по кислороду системы, когда при pO_2 порядка $(10)^{-11}$ указанный перегрев расплава переводит систему в условие равновесия Fe-FeO. Такие эксперименты в принципе моделируют гипотетическое состояние планет земной группы (и прежде всего Земли и Луны), когда их разогрев в ходе аккреции создавал на небольших глубинах <магматический океан>, в котором шло выделение железа, его осаждение и образование железного ядра. Но это пока относится к области гипотетических механизмов и требует дальнейших исследований.

Выполненные исследования позволили обосновать следующие фундаментальные положения.

1. На протяжении длительного геологического времени порядка последних 2 млрд. лет магматические процессы в недрах Земли приводили к образованию немагнитных кристаллических кумулятов - продуктов глубинной кристаллизации магм и намагниченных раскристаллизованных остаточных магматических расплавов.

2. Намагниченность метаморфизованных пород земной коры в значительной мере обусловлена образованием вторичного магнетита при распаде и перекристаллизации первичных магматических ТМ и ГИ.
3. Кристаллизация ТМ твердых растворов ограничена давлением порядка 25 кбар, может происходить как в базальтовых, так и в ультраосновных породах. В условиях парциального давления кислорода, близкого к буферу NNO, ильмениты содержат минимальные концентрации гематита в твердом растворе (менее 4 мас.%).
4. Магнезиальность пикроильменитов является сложной функцией температуры, pO_2 и состава кристаллизующихся пород, причем не установлено явного влияния давления на магнезиальность и хромистость пикроильменитов. Наиболее высокомагнезиальные пикроильмениты образуются при максимально возможных температурах (или вблизи ликвидуса) в высокомагнезиальных породах ультраосновного состава.
5. С ростом давления и pO_2 расширяется поле кристаллизации рутила, замещающего ильменит.
6. В условиях взаимодействия карбонатного и силикатного расплавов при высоких давлениях увеличивается pO_2 , что приводит к расширению поля кристаллизации феррошпинели, рутила, перовскита и к снижению содержаний MgO в ильмените.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Геншафт Ю.С. Экспериментальные исследования в области глубинной минералогии и петрологии. М.:Наука, 1977.208с.
2. Глубинные ксенолиты и верхняя мантия.Новосибирск:Наука,1975.271 с.
3. Геншафт Ю.С. Процессы формирования континентальной тектоносферы Земли //Результаты комплексного изучения тектоносферы. М.:ИФЗ РАН, 1993. С.22-48.
4. Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Гапеев А.К., Солодовников Г.М. Кристаллизация Fe-Ti оксидных минералов в системах «базальт-ильменит» при высоких давлениях и температурах // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород. Борок,1997. С. 31-33.
5. Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Гапеев А.К. Кристаллизация Fe-Ti оксидных минералов в системе «базальт-ильменит» при высоких давлениях и температурах» // Физика Земли. 1999. № 2.
6. Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Гапеев А.К. Кристаллизация пикроильменита в базальтовых расплавах при высоких давлениях и температурах //Геология, закономерности размещения, методы прогнозирования и поисков месторождений алмазов. Мирный: АК «АЛРОСА»,ЯНИГП ЦНИГРИ, 1998. С. 43-46.
7. Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites //Phys.and Chem. Earth. Oxford etc. 1975. V.9. P. 285-307.
8. Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Гапеев А.К. Об оценке pO_2 в системе «базальт-ильменит» по появлению восстановленного железа // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород. Борок,1997. С. 29-30.