

## РЕАКЦИЯ ОЛИВИН+АНОРТИТ В ГАББРОИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ ВУЛКАНА КИХПИНЫЧ (КАМЧАТКА)

Реакция оливин + плагиоклаз (Ol + Pl) является одной из наиболее распространенных в природном минералообразовании. В частности, она широко представлена в троктолитах (корониты, друзиты и т.п.) и магнезиальных скарнах. Продуктами ее являются клинопироксен — шпинелевая (Kpx + Sp) или (в более железистых или более глубинных породах) клинопироксен-гранатовая (Kpx + Ga) ассоциации. Поскольку новообразованные ассоциации являются более плотными, принято считать, что реакция вызвана повышением общего давления. Экспериментальное воспроизведение этой реакции [1] показывает, что при температуре 1000°С переход  $Ol + Pl \rightarrow Orx + Kpx + Sp$  лежит в пределах 7–9 кбар. Вместе с тем, клинопироксен-шпинелевая ассоциация является неизменным членом субвулканических скарнов [2], а в интрузивах габброидов ее появление часто вызвано снижением температуры и протеканием биметасоматических процессов. Из этих фактов следует вывод, что в природных условиях в присутствии железа и щелочей и в открытой системе переход  $Ol + Pl \rightarrow Kpx + Sp$  возможен при пониженных давлениях. Подобный случай демонстрируют анортит-оливиновые включения в базальтоидах Камчатки. Исчерпывающая характеристика этих включений дана авторами [3] и здесь не приводится. Отметим лишь, что минералы этих включений характеризуются рядом специфических особенностей, свойственных вмещающим эффузивам (табл. 1).

В одном из включений вулкана Кихпиныч наблюдались отчетливые следы дробления и реакционного замещения оливина и анортита. Это включение имеет уплощенную ( $10 \times 7 \times 4 \text{ см}^3$ ) форму и обычную друзовую структуру. В ядре оно сложено субнормальными к ограничению включения крупными (до 10–15 мм) призмами прозрачного плагиоклаза, промежутки между которыми выполнены медово-желтым оливином. Края включения представлены среднезернистым агрегатом оливина и белого матового плагиоклаза. Порода брекчирована — в ядре включения крупные кристаллы плагиоклаза цементируются черным стеклом, а нижняя часть его представляет мелкозернистый роговиковый агрегат плагиоклаза, мелких (0,1–0,5 мм) округлых выделений оливина и небольшого (10–20%) количества стекла. По границе этих двух оторочек вклинивается фисташково-зеленый тонкозернистый прожилок клинопироксена и шпинели, мощность которого падает от 12 мм до 1–2 мм. От прожилка во включение ответвляются мелкие апофизы.

Под микроскопом устанавливается, что ядро включения представляет микробрекчию из крупных кристаллов плагиоклаза и оливина, цементируемых бурым, запыленным рудными минералами стеклом. Плагиоклаз, особенно ядра кристаллов, переполнен точечными выделениями слабо просвечивающего бурого рудного минерала. Зерна оливина включают капли в разной степени раскристаллизованного расплава. При соприкосновении со стеклом зерна оливина и плагиоклаза приобретают огранку,

Т а б л и ц а 1

Средний состав минералов из оливин-анортитовых включений Камчатки, Курил, Японии

Окислы	Оливин (32)	Анортит (40)	Клинопи- роксен (18)	Ортопи- роксен (1)	Амфибол (3)	Магнетит (28)	Шпинель (3)
SiO <sub>2</sub>	38,64	44,25	49,76	53,90	42,42		
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,06	0,52	0,25	2,28	7,15	2,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	35,11	4,84	2,38	12,24	3,86	20,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	0,41	3,35	2,91	5,40	51,02	16,21
FeO	18,80	0,37	4,90	12,22	7,49	32,81	20,14
MnO	0,39	0,02	0,17	0,45	0,30	0,31	0,32
MgO	39,47	0,28	14,88	25,44	16,88	4,21	11,18
CaO	0,40	18,64	20,91	0,62	10,33		
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,83	0,40	0,34	2,51		
K <sub>2</sub> O	0,08	0,08	0,10	0,13	0,13		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>					2,72		
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>				0,34	0,23		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,09			0,10	28,72
f <sub>общ.</sub>	22,2		23,0	24,6	29,2	91,3	63,6
Ап		92,1					

П р и м е ч а н и е. В скобках — число анализов.

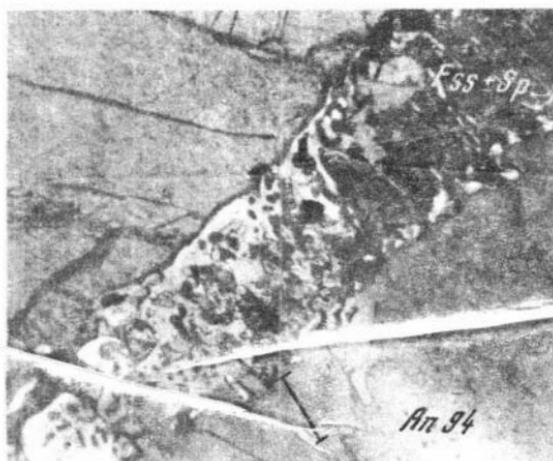
в стекле возрастает концентрация рудного минерала, в оливине появляется оранжевая каемка. По мере приближения к клинопироксен-шпинелевому прожилку в крупных призмах плагиоклаза по спайности выделяются мелкие (0,007—0,05 мм) удлиненные параллельные кристаллики клинопироксена, а по трещинам — более крупные (0,05—0,2 мм) зерна клинопироксена. При этом призмы плагиоклаза очищаются от рудной пыли (рис. 1). Более крупные удлиненные кристаллы клинопироксена пересекают капли включений расплава.

На контакте оливина и плагиоклаза вначале зарождается узкая оторочка более основного (Ап 98) плагиоклаза, в пределах которой появляются мелкие зерна фassaита, затем червеобразные выделения шпинели (рис. 2). С помощью электронного микроскопа устанавливается (рис. 3), что основность плагиоклаза по мере приближения к этой зоне возрастает постепенно. Далее по простиранию оторочка расширяется и превращается в фassaит-шпинелевый симплектит, заливаобразно вдающийся в плагиоклаз (рис. 4). По данным площадных подсчетов в шлифах соотношения фassaита и шпинели в симплектите — 1,1—1,2:1. Мощность симплектитовой зонки по мере приближения к контакту с эффузивом возрастает, со стороны оливина появляется кайма мелкокристаллического мономинерального фassaита, параллельно которой в симплектите развивается каемка и крупные зерна шпинели (рис. 5). Вдоль симплектитовой зонки в плагиоклазе наблюдается сгущение газовых включений (рис. 4). Замещение протекает

*Рис. 1.* Сгущение газово-жидких и рудных включений в кристалле анортита на фронте перемещения включений фэсвита. При одном никеле, увел. 50



*Рис. 2.* Зарождение реакционной зонки на контакте оливина (F<sub>23</sub>) и анортита (Ап94) — в оторочке более основного плагиоклаза (Ап98) появляются зерна фэсвита и шпинели, переходящие по удалению в симплектитовый агрегат. Николи X, увел. 150



таким образом, что на месте зерен оливина остаются псевдоморфозы из более крупных, чем в симплектитах, сростков клинопироксена и шпинели. Иногда по периферии таких выделений (на контакте с плагиоклазом) сохраняется тонкозернистая симплектитовая оболочка.

Фисташково-зеленая зона сложена тонкозернистым агрегатом клинопироксена и шпинели с небольшой примесью новообразованного хорошо ограненного плагиоклаза. Ниже эта зона сменяется роговиковой породой, состоящей из новообразованного плагиоклаза, клинопироксена и оливина.

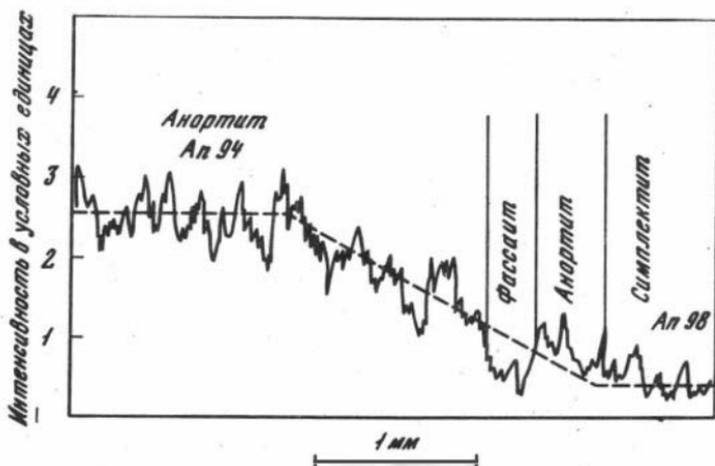


Рис. 3 Характер изменения содержания натрия ( $\text{NaK}_{\alpha}$ ) на границе плагиоклаза и фassaит-шпинелевого симплектита. Линия профиля показана на рис. 4. Профиль получен на микроанализаторе JXA-5

Как следует из табл. 2, оливин и плагиоклаз из рассматриваемого включения по составу аналогичны минералам других включений этого вулкана. Пироксен симплектитовой короны представлен фassaитом (Fss), включающим 26% чермакитовой составляющей ( $\text{CaAl}_{1,53}\text{Fe}_{0,43}^{+3}\text{Ti}_{0,04}\text{SiO}_6$ ) и 74% диоксидовой —  $\text{Ca}_{0,91}\text{Mg}_{1,02}\text{Fe}_{0,07}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_6$ . В связи с высоким окислением железа ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+2} = 72,4$  ат. %) минерал имеет соответствующую оптику [2]. От пироксенов включений фassaит отличается пониженными кремнеземистостью, железистостью, щелочностью, марганцовистостью и, наоборот, — повышенными глиноземистостью, кальциевостью, окисленностью, что может объясняться формированием его в окислительных условиях. Пониженные концентрации элементов-примесей в фassaите относительно магматических пироксенов включений указывают на более низкотемпературный его характер и на выщелачивание этих элементов из минералов включений.

Как более глиноземистый минерал фassaит обогащен Ga. ИК спектр поглощения фassaита, снятый Г.А. Нарновым на UR-20 (таблетка 1:300 с KBr, поправка по кривым полистирола, виридина, толуола), по набору частот (425, 485, 520, 620, 645, 660, 785, 860, 895, 985, 1070  $\text{см}^{-1}$ ) полностью идентичен приводимому Мёнке [4] спектру более глиноземистого (0,38 ат. ед. Al в Si—O-тетраэдре) фassaита из Тироля. В перечисленной области частот все линии исследуемого фassaита уширены, что И.В. Гинзбург [5] связывает с суммарными разночастотными колебаниями Al и Si тетраэдров. Кроме того, в спектре изученного фassaита слабо намечается плечо 760  $\text{см}^{-1}$ , которое И.В. Гинзбург относит к колебаниям  $\text{Ti}^{+4}$ —O тетраэдра. Рассчитанные по порошкограммам параметры кристаллической решетки:  $a = 9,57$ ,  $b = 8,76$ ,  $c = 2,26\text{Å}$ ,  $\beta = -106^{\circ}16'$ , идентичны размерам решетки фassaита из Якутии [6].

Рис. 4. Продолжение по простиранию реакционной зоны (рис. 2) — симплектит фассаита и шпинели ( $Fss + Sp$ ). В анортите ( $An$ ) у контакта с зоной сгущаются газово-жидкие включения. При одном никеле, увел. 150

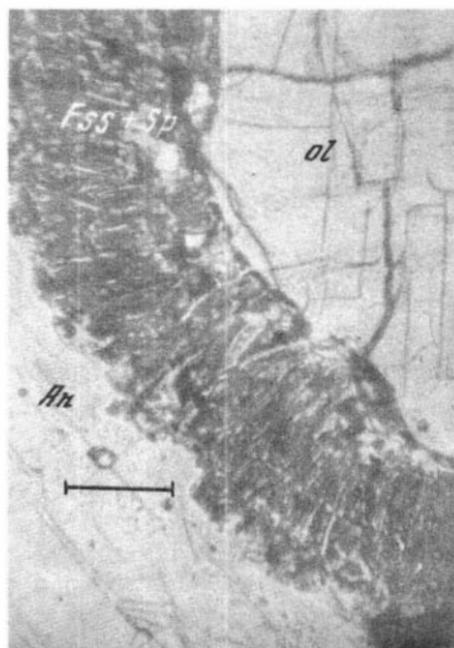
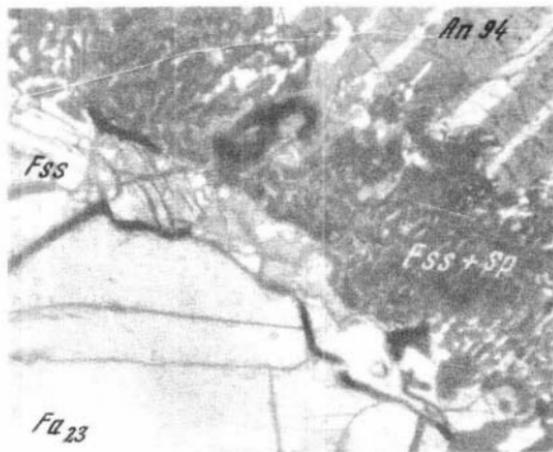


Рис. 5. Продолжение к контакту с эффузивом реакционной зоны (рис. 2, 4). На контакте ее с оливином ( $OI$ ) появляется мономинеральная оторочка фассаита ( $Fss$ ). Никели X, увел. 150



Анализ шпинели сделан из микронавески, поэтому определить закисное железо не удалось. Вследствие этого проведен расчет на стехиометрическую формулу  $R_1^{+2}R_2^{+3}O_4$ . Высокий показатель преломления при умеренной железистости вполне надежно указывает на значительную роль  $Fe^{+3}$  в шпинели, что согласуется также с окисленностью фассаита. Мессбауэровский спектр шпинели, снятый Е.В. Ламыкиным на спектрометре Ms-10К, показал результаты по валентности железа, близкие к расчет-

Т а б л и ц а 2. Химический состав минералов включения с фассаитом и шпинелью (обр. 5350)

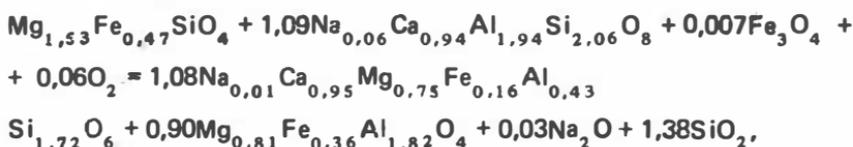
Элемент	Шпинель			Фассаит		Оливин			Плагиоклаз	
	вес. %	ат. стех.	ат. мессб.	вес. %	ат.	вес. %	ат.	вес. %	вес. %	ат.
SiO <sub>2</sub>	0,00			46,40	1,711	37,18	0,968		42,64	
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,001	0,001	0,33	0,009	0,26	0,006		0,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,22	1,817	1,824	9,90	0,429	—			35,52	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03			н.в.						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,89	0,182	0,153	4,10	0,115	4,75	0,092	22,69	0,19	
FeO		0,182	0,212	1,43	0,044	17,54	0,383		0,63	
MnO	0,25	0,006	0,006	0,09	0,002					
MgO	21,09	0,807	0,808	13,62	0,748	39,31	1,524	38,03	0,16	
CaO	0,17	0,005	0,005	23,94	0,945	0,46	0,008	0,12	19,40	0,938
Na <sub>2</sub> O				0,14	0,011	Сл.			0,64	0,057
K <sub>2</sub> O				Сл.		Сл.			0,12	0,005
Σ	100,71			99,95		99,76			99,47	
f <sub>общ.</sub> , Ап	31,1		31,1	17,5		23,8		23,1	93,8	
Fe <sup>+3</sup> /ΣFe	50,0		42±5	72,4						
n <sub>g</sub>	1,767					1,712				
n <sub>p</sub>						1,672				
2V град.				+ 70		-81				
cN град.				42-43						
α <sub>0λ</sub>	8,136									

П р и м е ч а н и е. Компонентный состав фассаита -  $0,26CaAl_{1,53}Fe^{+3}_{0,43}Ti_{0,04}SiO_6 \cdot 0,74Ca_{0,91}Mg_{1,02}Fe^{+2}_{0,07}Si_2O_6$ . В фассаите количественным спектральным методом определены ( $n \cdot 10^{-4}\%$ ): Cr-47, V-220, Ni-50, Co-27, Sn-3, Zn-34, Ga-13, Sc-22. Формула шпинели рассчитана по стехиометрическим соотношениям и по данным мессбауэровской спектроскопии. Аналитики: Ж.А. Щека (шпинель, фассаит), Т.В. Долгова (оливин, плагиоклаз), Т.В. Сегркунова (спектр.).

ным —  $Fe^{+3}/Fe^{+3} + Fe^{+2} = 42 \pm 5$  ат. %. Таким образом, минералого-геохимические особенности реакционных минералов указывают на формирование их в окислительных условиях при пониженных (в сравнении с магматическими минералами) температурах.

Минералого-петрографические наблюдения показывают, что рассматриваемая реакция в изученном включении протекает в твердом состоянии — прожилковидная форма зон, связь их с дроблением и перекристаллизацией первичных минералов. Возрастанию скорости этого процесса способствовало участие газов, о чем свидетельствует перемещение фронта газовых включений впереди зон шпинели и фассаита. Отсутствие водных минералов в продуктах реакции и водных включений указывает на высокую температуру процесса. При инертности всех участвующих в реакции  $Ol + Pl \rightarrow Fss + Sp$  компонентов, судя по расчету, должен выделяться кварц. Объяснить отсутствие его переходом  $SiO_2$  во вмещающий включение толеитовый расплав трудно, поскольку расплав является более насыщенным в отношении  $SiO_2$ , чем включение. Следовательно, протекание реакции  $Ol + Pl \rightarrow Fss + Sp$  возможно лишь в условиях подвижности некоторых элементов.

Расчет уравнения при подвижных Mg и Ca показывает, что в этом случае реакция должна сопровождаться значительным выносом этих элементов, а в продуктах реакции соотношение  $Fss:Sp$  должно быть не менее 3:1. Реакция при инертных Al, Ca, Mg и подвижных Fe, Na, Si более реальна, поскольку она почти изохимична, если допустить вынос  $SiO_2$ . Последнее типично для вулканических флюидов. Получающиеся по расчету соотношения объемов фассаита и шпинели (1,2:1) близки к реально наблюдаемым. Уравнение реакции в этом случае с учетом реальных составов минералов имеет вид:



или



Из уравнения следует, что протеканием реакции слева направо способствует повышение  $pO_2$  (поскольку железо в фассаите и шпинели окислено) и вынос натрия и кремнекислоты.

Выделение кремния при реакции в качестве двуокиси не реально ввиду нелетучести этого соединения, а парагенезис кварца с магнезиальной шпинелью отсутствует как в природных, так и в экспериментальных условиях. Метастабильность равновесия с кварцем подчеркивается и его термодинамическими расчетами. Так, для температуры  $22^\circ C$  получены следующие параметры:  $-\lg pO_2 = 108$ ;  $P_{тв.} = 22$  кб; для  $T = 902^\circ C$  соответственно:  $-\lg pO_2 = 22$ ;  $P_{тв.} = 18$  кб., т.е. образование ассоциации  $Fss + Sp + Q$  возможно лишь при значительных давлениях (18–22 кб) и в области устойчивости самородного железа.

Поскольку в продуктах реакции не наблюдается избыточных кремнеземсодержащих фаз, необходимо допустить вынос кремнекислоты. Как указывалось ранее, этот вынос мог осуществляться лишь газами, среди которых наиболее реальными в рассматриваемом случае реагентами могут быть  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$ .

Присутствие газообразного  $SiF_4$  отвергается ничтожными концентрациями фтора в составе газовой фазы. Участие различных газов и промежуточных кислородных соединений делает неопределенной форму выноса кремния при реакции и, к сожалению, не позволяет провести количественный термодинамический расчет условий равновесия. Тем не менее, значительные количества газовой фазы, необходимые для выноса 1,38 атома Si, могут в полной мере компенсировать высокий ( $-16,04 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) объемный эффект реакции или, иными словами, исключить необходимость значительных изменений давления на твердые фазы.

Таким образом, поскольку реакция  $OI + PI \rightarrow Fss + Sp$  при наблюдаемых составах минералов протекает в открытой системе, основным фактором ее равновесия является не возрастание общего давления (что должно вытекать из большей плотности ассоциации  $Fss + Sp$ ), а специфический состав газовой фазы, участвующей в удалении избыточного кремния из продуктов реакции. Условия давления на твердые фазы при этом могли находиться на уровне устойчивости ассоциации  $OI + PI$ .

Экспериментальное моделирование реакции  $OI + PI \rightarrow Kpx + Sp$  [7], выполненное в сухих субсолидусных условиях в закрытой системе, показывает, что при температурах около  $900^\circ\text{C}$  переход возможен при давлениях не ниже 7 кб. Однако О'Харой [8] та же реакция с глиноземистым клинопироксеном экспериментально воспроизведена при давлениях ниже 1 ат. Несмотря на значительные отличия экспериментального минералообразования от природного (закрытая система, отсутствие летучих и примесных компонентов, фиксированный состав среды), можно считать установленным факт образования ассоциации  $Fss + Sp$  в широком интервале температур и давлений.

Ряд геологических признаков свидетельствует о мелкоглубинности ассоциации фассаита и шпинели. Так, Л.И. Шабынин [9] выделяет самостоятельную субвулканическую фацию магнезиальных скарнов, в которых эта ассоциация является непременным членом. Фассаит и шпинель известны в метеоритах [10] и постоянно присутствуют в десилицированных габброидах [11], в контактовых роговиках и ксенолитах в габброидах и в других недосыщенных кремнеземом высокотемпературных мелкоглубинных образованиях [12].

Все перечисленные факты позволяют утверждать, что в наблюдавшемся оливин-анортитовом включении реакция  $OI + PI \rightarrow Fss + Sp$  вызвана погружением включения на значительную глубину, а интенсивным выщелачиванием кремнекислоты под действием летучих своеобразного состава. Следует также отметить, что образование фассаит-шпинелевой ассоциации — прямое продолжение процесса формирования оливин-анортитовых включений, выражающегося в кристаллизации все менее щелочных и менее кремнеземистых пород. Приводимые факты свидетельствуют в

пользу того, что этот процесс представляет пример своеобразного газового метасоматоза в условиях малых глубин и высоких температур. Пржилковидная форма фассаит-шпинелевой зонки показывает, что ее образование происходило в тот момент, когда материал включения находился в индивидуальном состоянии вне вынесшей его на поверхность магмы. Подобные процессы вполне реальны в магмоподводящих каналах и промежуточных очагах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gardner P.M., Robins B. The olivine-plagioclase reaction: geological evidence from Seiland petrographic province, Northern Norway. *Contr. Mineral. Petrol.*, v. 44, p. 149–153, 1974.
2. Шабынин Л.И. О фассаитовом характере клинопироксена магнезиальных скарнов. *ДАН СССР*, 1969, 187, № 6.
3. Волюнец О.Н., Щека С.А., Дубик Ю.М. Оливин-анортитовые включения вулканов Камчатки и Курил. — В кн.: Включения в вулканических породах Камчатки и Курил. М.: Наука, 1978.
4. Mönke H. *Mineralspektren*. Berlin. Akademie-Verlag, 1962.
5. Гинзбург И.В. Диагностика алюмосиликатных пироксенов с помощью ИК-спектроскопии и положение в них титана. — *Тр. Минералогического Музея АН СССР*, 1972, вып. 21.
6. Гинзбург И.В., Разманова З.П. Результаты рентгеновского изучения бурого фассаита из Якутии. — *Тр. Минералогического Музея АН СССР*, 1973, вып. 22.
7. Шейрер Дж.Ф., Куширо И. Система Di + Sp при атмосферном давлении и значение диопсид-шпинелевой ассоциации. — В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. — *Тр. Геофизической лаборатории ин-та Карнеги*. Вып. 63–65, с. 63–66. М.: Недра, 1971.
8. O'Hara M.J., Biggar G.M. Diopside + spinel equilibria, anortite and forsterite reaction relationships in silica-poor liquids in the system CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> at atmospheric pressure and their bearing on the genesis of melilitites and nephelinites. *Am. Jour. Sci. Shairer*, v. 267, p. 364–390, 1969.
9. Шабынин Л.И. Магнезиальные скарны и связанное с ними оруденение. В кн.: Генетические проблемы руд. *Международ. геол. конгр. 21 сессия*. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. Dowty E., Clark J.R. Crystal structure refinement and optical properties of a Ti<sup>+3</sup> fassaite from the Allende meteorite. *Am. Min.*, v. 58, N 3–4, 1973.
11. Насадкина В.Х., Изгатов М.М. Глиноземистые образования Батеневского кряжа и западного склона Восточного Саяна. — В кн.: *Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород*. М.: Наука, 1970.
12. Добрецов Н.П., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутюлин В.А. Породообразующие пироксены. М.: Наука, 1971.