

Н.С. Бородина, Г.Б. Ферштатер, С.Л. Вотяков

**СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ БИОТИТЫ И РОГОВЫЕ ОБМАНКИ:
БОЛЕЕ ВЫСОКАЯ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПОСЛЕДНИХ
КАК СЛЕДСТВИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ
ФАКТОРОВ**

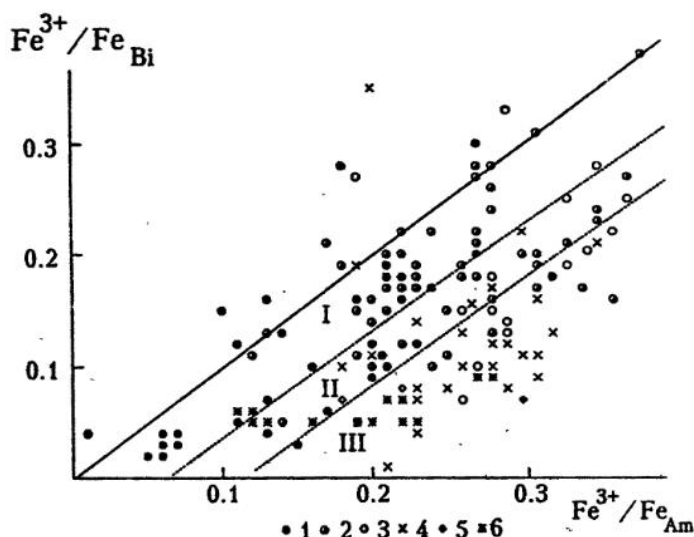
Присутствие в темноцветных минералах магматических и метаморфических пород железа в двух валентных состояниях: Fe^{3+} и Fe^{2+} создает, казалось бы, уникальную ситуацию для выяснения флюидного режима формирования этих пород. Между тем в современной петрологии исследованию поведения разновалентного железа отводится скромное место, что отчасти вызвано применением в настоящее время методик определения общего железа в породах и минералах взамен Fe^{3+} и Fe^{2+} . Однако более существенной причиной являются, на наш взгляд, неудача многих попыток использовать данные по геохимии железа для реставрации условий петрогенезиса и развиваемые в последние годы представления о том, что распределение элементов в сосуществующих минералах управляется скорее структурой этих минералов, чем условиями формирования пород [20].

Опубликованные в 1992-1996 гг. наши с соавторами результаты ЯГР-исследования темноцветных минералов из гранитоидов и метаморфитов Урала [1-3 и др.] показали, что степень окисления железа в роговых обманках и биотитах несет важную информацию об окислительно-восстановительных условиях петрогенезиса, в зависимости от которых минералы образуют серию по соотношению Fe^{2+} и Fe^{3+} . При этом амфиболы и биотиты из изученных пород по-разному реагируют на изменение кислородного потенциала магматической системы. В сосуществующих парах амфибол - биотит степень окисления железа выше в амфиболе.

Для выяснения сферы действия последней зависимости мы собрали все доступные нам опубликованные данные по содержанию разновалентного железа в сосуществующих амфиболах и биотитах. Кроме минеральных пар из уральских разнофациальных гранитоидов и метаморфитов [1], коллекция включает минералы из следующих групп пород: 1) гипабиссальных гранитоидов, слагающих массивы: Гваделупа в Калифорнии [10],

Рис. 1. Соотношение степени окисления железа в сосуществующих роговых обманках и биотитах из гранитоидов и метаморфических пород.

1-3 - гранитоиды гипабиссальные (1), мезоабиссальные (2) и абиссальные, ассоциированные с метаморфитами амфиболитовой фации (3); 4- метаморфиты амфиболитовой фации, 5,6 - гранулитовая фация: чарнокиты (5) и метаморфиты (6). Линиями ограничены поля преимущественной концентрации точек гранитоидов гипабиссальной и мезоабиссальной фаций (I), метаморфических пород и ассоциированных с ними гранитоидов (III) и поле перекрытия тех и других точек (II)



Арегос в Северной Португалии [8, 9], Бен Девис в Шотландии [16]; 2) мезоабиссальных гранитоидов, включающих Североамериканские массивы - Сьерра-Невада и Южно-Калифорнийский, гранитоиды Берегового хребта Калифорнии, около разлома Сан-Андреас [12-14, 18] Адамант в Британской Колумбии [15], Китаками в Японии [17]; 3) глубинных гранитоидов и вмещающих их кристаллических сланцев амфиболитовой степени метаморфизма Украинского щита [5, 7], чарнокитов из Индии [19], амфиболитов и гранулитов Австралии [20] и др., всего около 170 пар сосуществующих минералов. Оказалось, что независимо от условий формирования гранитоидов и гнейсов практически в каждом случае степень окисления амфибола выше степени окисления биотита. В обобщенном виде такая закономерность впервые сформулирована нами. Ранее она отмечалась для некоторых конкретных объектов [12, 15, 19].

Из рис. 1, где сравниваются коэффициенты $R = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$ амфиболов и биотитов следует, что различие в степени окисления рассматриваемых минералов минимально для гип- и мезоабиссальных гранитоидов и увеличивается в метаморфитах амфиболитовой фации и связанных с ними мигматитах и гранитоидах. Наибольшей разницей в степени окисления железа между роговой обманкой и биотитом характеризуются породы гранулитовой фации метаморфизма.

Чтобы выяснить причину постоянства соотношения $R_{\text{am}} / R_{\text{bi}}$, рассмотрим положение Fe^{3+} в структурах биотита и роговой обманки. В обоих минералах ион Fe^{3+} входит в группу октаэдрических катионов. В биотите большинство исследователей связывают наличие трехвалентного железа с реакцией дегидроксидации и образованием оксибиотитового минала [22, 24]: $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2$.

Эта же реакция является наиболее известным и экспериментально подтвержденным механизмом окисления Fe^{2+} в амфиболе, с образованием оксиамфиболового минала. В проведенной в течение ряда лет серии экспериментальных работ по окислению основных типов амфиболов при различных буферах Р.К. Попп с соавторами [11 и др.] показал, что кроме этого универсального для всех амфиболов и распространенного механизма для группы собственно роговых обманок существует и имеет реальное значение второй, когда Fe^{3+} подобно октаэдрическому Al появляется, замещая двухвалентные катионы, что компенсируется замещением кремния в тетраэдре алюминием, либо происходит как компенсация замещения кальция одновалентным катионом. Ранее [4] неоднократно указывалось на возможность таких замещений, исходя из особенностей химизма роговых обманок. Степень, до которой эти два механизма определяют содержание Fe^{3+} , не известна, но оба проявляются в природных образцах.

Отмеченные изоморфные замещения, безусловно, проявлены в амфиболах из используемой нами коллекции анализов. На рис. 2 видна хорошая корреляция между Fe^{3+} и Al_{IV} , а также между Fe^{3+} и суммой $(\text{Na} + \text{K})$ в роговых обманках из всех рассматриваемых типов пород, за исключением гранулитов и чарнокитов. В биотитах же при заметных колебаниях Fe^{3+} доля Al_{IV} практически остается постоянной.

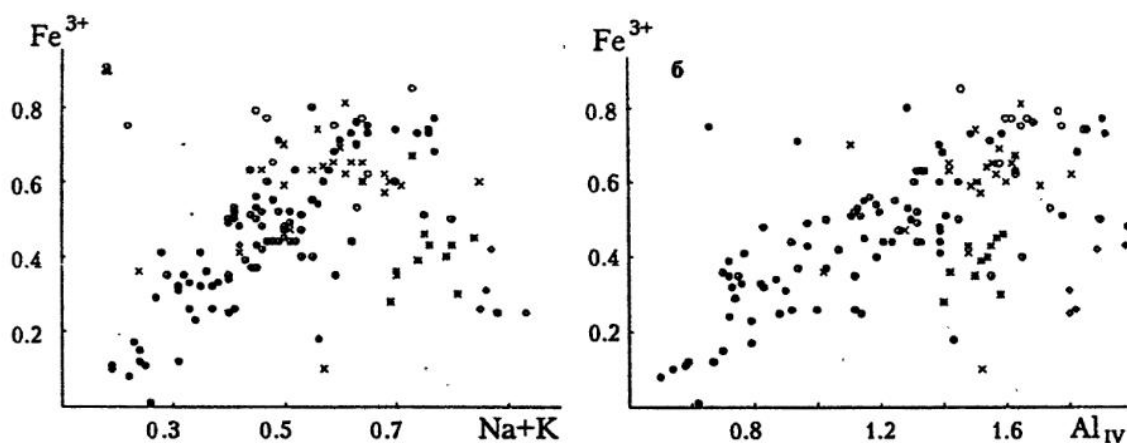


Рис.2. Диаграммы Na+K - Fe³⁺ (а) и Al_{IV} - Fe³⁺ (б) для роговых обманок из гранитоидов и метаморфитов.

Участие трехвалентного железа в сложном гетеровалентном изоморфизме главных компонентов роговой обманки свидетельствует о том, что, по крайней мере, часть железа здесь окисляется в высокотемпературных условиях в ходе приспособления состава роговой обманки к меняющимся условиям магматической кристаллизации и регионального метаморфизма высоких ступеней. При этом в гранитоидах биотит кристаллизуется обычно позднее роговой обманки, о чем, кроме изучения структуры пород под микроскопом, можно судить по содержанию фтора в апатитовых включениях в том и другом минерале. К тому же при одной и той же железистости он более устойчив к окислению, чем амфибол [6]. Поэтому когда в постмагматическую стадию происходит совместное окисление роговой обманки и биотита, последний начинает окисляться с более низкого уровня R по сравнению с роговой обманкой, и эта разница в окисленности сохраняется. В метаморфических породах, где в общем случае минералы образуются одновременно, разница в окисленности биотита и амфибола определяется в основном кристаллохимическими факторами [21], и низкая степень окисления биотита по сравнению с сосуществующим амфиболом обусловлена значительно более низким уровнем фугитивности кислорода в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций по сравнению с условиями магматической кристаллизации гранитоидов, уровнем, при котором биотит практически еще не окисляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты N 95-05-14280 и 96-05-64532).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородин Н.С., Вотяков С.Л. Особенности распределения катионов железа в сосуществующих амфиболах и биотитах из гранитоидов Урала, по данным ЯГР // Ежегодник-1995. Ин-т геологии и геохимии. УрО РАН. Екатеринбург, 1996. С. 62-65.
2. Вотяков С.Л., Бородин Н.С., Быков В.Н. и др. Внутрикристаллическое распределение ионов железа в биотитах из гранитоидов Урала // Геохимия. 1994. С. 239-251.
3. Вотяков С.Л., Бородин Н.С., Быков В.Н. и др. Катионы железа в амфиболах из гранитоидов Урала: ЯГР-анализ внутрикристаллического распределения, сопоставление с сосуществующими биотитами // Геохимия. 1997. В печати.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М.: Мир, 1965. 406 с.
5. Калининченко А.М., Пономаренко А.Н., Пасальская Л.Ф. и др. Кристаллохимические особенности сосуществующих биотитов и роговых обманок в связи с использованием их в калий-аргоновой изотопной геохронологии // Минералогический журн. 1988. № 5. С. 44-50.
6. Ферштатер Г.Б. Петрология главных интрузивных ассоциаций. М.: Наука. 1987. 232 с.
7. Сіроштан Р.І., Орса В.І., Щербак М.П. Аналіз складу співіснуючих біотитів та рогових обманок в породах Українського щита // Геологічний журн. 1965. Т.25, вып. 3. С.3-17.
8. A de Albuquerque C.A.R. Geochemistry of biotites from granitic rocks, Northern Portugal // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol.37. P.1779-1802.
9. A de Albuquerque C.A.R. Geochemistry of actinolitic hornblendes from tonalitic rocks, Northern Portugal // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. Vol. 38. P.789-803.

10. *Best M.G., Mercy E.L.P.* Composition and crystallization of mafic minerals in the Guadalupe igneous complex, California // Amer. Mineral. 1967. Vol.52. P.436-472
11. *Clowe C.A., Popp R.K., Fritz S.J.* Experimental investigation of the effect of oxygen fugacity on ferric-ferrous ratios and unit-cell parameters of four natural clin amphiboles // Amer. Mineral. 1988. Vol.73. P. 487-499.
12. *Dodge F.C.W., Papike J.J., Mays R.E.* Hornblendes from granitic rocks of the Central Sierra Nevada Batholith, California // J. Petrology. 1968. Vol. 9, N 3. P. 378-410
13. *Dodge F.C.W., Ross D.C.* Coexisting hornblendes and biotites from granitic rocks near the San Andreas fault, California // J. Geology. 1971. Vol.79, N 2. P.158-173.
14. *Dodge F.C.W., Smith V.C., Mays R.E.* Biotites from granitic rocks of the central Sierra Nevada Batholith, California // J. Petrology. 1969. Vol. 10, N 2, P. 250-271.
15. *Fox P.E.* Petrology of Adamant pluton, British Columbia // Geol. Surv. Can. Paper. 1969. № 67-6. 99 p.
16. *Haslam H.W.* The crystallization of intermediate and acid magmas at Ben Nevis, Scotland // J. Petrology. 1968. N 1. P. 84-104
17. *Kanisawa S.* Coexisting biotites and hornblendes from some granitic rocks in southern Kitakami mountains, Japan // J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 1972. N 10. P.332-344.
18. *Larsen E.S., Draisin W.M.* Composition of the minerals in the rocks of the Southern California batholith // Reports of the 18 session of International Geological congress. P. II. London, 1950. P.66-79.
19. *Leelanandam C.* Chemical mineralogy of hornblendes and biotites from the charnockitic rocks of Kondapalli, India // J. Petrology. 1970. Vol.11, N 3. P. 475-505.
20. *Speer J.A.* Micas in igneous rocks // Reviews in mineralogy. 1984. Vol.13. P.299-356.
21. *Stephenson N.C.N.* Coexisting hornblendes and biotites from Precambrian gneisses of the south coast of Western Australia // Lithos. 1977. Vol. 10, N 1. P.9-27.
22. *Tikhomirova V.L., Konilov A.N., Koshemchuk S.K.* The degree of oxidation of iron in synthetic iron-magnesian biotites // Contr. Mineralogy Petrology. 1989. Vol. 41, N 1. P. 41-52
23. *Wilkinson J.F.G., Vernon R.H., Shaw S.E.* The petrology of an adamellite-porphyrite from the New England batholith (New South Wales) // J. Petrology. 1964. Vol. 5, N. 3. P.461-488.
24. *Wones D.R., Gilbert M.C.* Amphiboles in the igneous environment // Review in mineralogy. 1981. Vol. 9b. Amphiboles: petrology and experimental phase relations. P. 355-390.