

О КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОВЕДЕНИИ “СТРУКТУРНОЙ” ВОДЫ В ПИРОКСЕНАХ ГАРЦБУРГИТ-ЛЕРЦОЛИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАЛА (ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ)

© 2015 г. И. С. Чашухин, Ю. В. Шапова, М. В. Новикова, С. В. Лепеха, С. Л. Вотяков

Исследования последних десятилетий мантийных ультрамафитовых ксенолитов показали, что слагающие их номинально безводные силикаты содержат следовые концентрации воды. Заключенная в них вода является важным индикатором поведения водорода в недрах Земли. Судя по детальным сейсмическим данным [15] и данным Фурье ИК-спектроскопии, мантия может содержать большой объем воды, который в масштабах геологического времени позволяет обмениваться ею с поверхностью Земли [17]; расчеты показывают, что этот объем сопоставим со всей массой современной гидросферы [19]. Следовые количества воды могут существенно влиять на многие физические свойства мантии, понижая прочность и скорость сейсмических волн, увеличивая электропроводность и тем самым ограничивая многие важные параметры, необходимые для понимания глубинной геодинамики [18].

Впервые для большой группы минералов (включая гранат, диопсид и оливин) количественные определения содержаний структурной воды с применением электролитической техники и ИК-спектроскопии были выполнены Р. Уилкинсом и В. Сэбайном [24]. В мировой литературе методом Фурье ИК-спектроскопии достаточно полно охарактеризовано содержание воды в природных силикатах из ксенолитов шпинелевых лерцолитов в известково-щелочных и щелочных вулканиках и кимберлитах (например, [1, 2, 9, 11, 12, 16, 22, 25] и др.). Изучению содержаний конституционной воды в ортопироксенах из гарцбургитов Срединно-Атлантического хребта посвящены работы немецких исследователей [8, 21]. Однако данные о содержаниях конституционной воды в минералах из ультрамафитов складчатых областей практически отсутствуют. Тем не менее они важны для формационного анализа и реконструкции геодинамической обстановки становления ультрамафитов, а также для оценки роли воды при формировании хромитовых концентраций.

Анализ литературных данных по ксенолитам лерцолитов свидетельствует о широких вариациях концентрации конституционной воды в пироксенах и оливинах – от первых десятков до 2000 г/т. Намечены главные факторы, контролирующие количество воды в этих минералах и в породе в це-

лом, но их роль исследователями оценивается неоднозначно.

Состав минералов (степень частичного плавления). Показаны корреляции между количеством воды в пироксене и содержаниями главных химических компонентов породы относительно легкоплавких Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , Na_2O (положительные) и тугоплавкого MgO (отрицательные). Но авторами работы [1] сделан и противоположный вывод: наблюдается положительная корреляция суммарного количества воды в минералах и степени частичного плавления мантийных перидотитов. В [7, 22] утверждается, что значимой корреляции между содержанием воды и химией минералов не установлено.

Состояние окисленности ультрамафитов. Основным контролем содержания воды в пироксенах является окислительно-восстановительное состояние перидотита: окисление снижает растворимость воды в минералах перидотитов, в результате чего более половины исходной воды выносятся [1, 18]. При этом в работе [22] утверждается, что значимой корреляции между содержанием воды и состоянием окисленности образцов не установлено.

Давление. В диапазоне от 5 до 80 кбар растворимость воды в пироксенах увеличивается в 16 раз [19]. Но авторами работы [18] сделан и противоположный вывод: между содержанием воды в пироксенах и расчетными значениями температуры и давления корреляции нет; увеличение давления с 25 до 40 кбар на коэффициенте распределения H_2O между силикатами сказывается незначительно [13].

Исследователи обсудили проблему возможной потери минералами воды при выведении ультрамафитов на поверхность. Здесь мнения также разделились. Часть исследователей считает, что таких данных нет [18], другие допускают значительную потерю исходной воды [12, 19]. В работе [8] показана сохранность первичных концентраций воды в ортопироксенах в ходе ранней серпентинизации.

Положение водорода в структуре силикатов осуществляется двумя независимыми механизмами: в безглиноземистых минералах (оливинах) реализуется замещение $O_2 \rightarrow 2OH^-$ [18, 24], в глиноземсодержащих помимо этого реализуется замещение $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + H^+$ [19].

Приведенный обзор литературы свидетельствует о достаточно спорном и противоречивом характере данных о поведении “структурной” воды в минералах ультрамафитов, что указывает на актуальность продолжения исследований в данной области.

Цель работы – обработка методики количественной оценки концентрации структурно связанной воды в силикатах ультрамафитов складчатых областей, выяснение характера связи концентраций “структурной” воды в минералах с их химическим составом, со степенью частичного плавления мантийного вещества, с величиной летучести кислорода и с фацией глубинности вмещающих ультрамафитов (фактор давления).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Выбор объектов изучения количества структурной воды в уральских пироксенах был обусловлен, прежде всего, близостью петрографического состава гарцбургит-лерцолитовых серий Урала с аналогичными сериями, слагающими мантийные ксенолиты, для которых, как указано выше, имеются данные (определения) о содержании воды. Сопоставление состава и структуры пород, особенностей химического состава и вариаций количественных соотношений слагающих их минералов показало их практически полную идентичность [4]. Исключение касается фациальной принадлежности ультрамафитов, которое обусловлено разной скоростью выведения с глубин мантийных пород на современный уровень эрозионного среза – быстрой ксенолитов и относительно медленной альпинотипных ультрамафитов. Поэтому в мантийных ксенолитах частично сохранились первичные, наиболее глубинные высокобарические (гранатовые) фации и отсутствуют низкобарические, плагиоклазовые, проявленные в массивах альпинотипных ультрамафитов Урала и мира. Тем не менее подавляющая часть гарцбургит-лерцолитовых серий ксенолитов и массивов принадлежит промежуточной – шпинелевой – фации глубинности. Другой особенностью гарцбургит-лерцолитовых серий складчатых областей является широкое развитие в них высокотемпературного амфибола ряда эденит–паргасит в форме ламелей распада первичных пироксенов и отдельных зерен [3]. Образование амфибола, по-видимому, предшествовало процессу трансформации шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые.

Изучено 24 образца – 16 ортопироксенов и 8 клинопироксенов, представляющих шпинелевые, плагиоклазовые и амфиболовые лерцолиты и гарцбургиты массивов Северный и Средний Крака, Нурали и Кемпирсайский. Для 8 образцов в сосуществующих пироксенах определена концентрация воды.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерения количества структурной воды выполнены на ИК Фурье-спектрометре “Spectrum One” (Perkin Elmer), оснащенный микроскопом MultiScope, в режиме “на прохождение” в диапазоне 3000–4000 см⁻¹ с разрешением 2–4 см⁻¹; количество накоплений 15–50. Используются две методики измерения поглощения: 1) регистрация поглощения таблеток, полученных прессованием растертого с KBr порошка исследуемого кристалла (эффективная толщина 0.02 мм) и для сопоставления 2) регистрация поглощения набора тонких (толщина ~0.2 мм) плоскопараллельных пластинок каждой пробы, вырезанных из нескольких зерен пироксена и имеющих различную произвольную ориентировку относительно оптических осей, с последующим усреднением по методике [14, 20]; диаметр пятна составлял 100 мкм. Типичные спектры, полученные для набора из четырех плоскопараллельных пластинок ортопироксена, приведены на рис. 1. Для расчета концентрации после вычитания фона определялась площадь под кривой поглощения в диапазоне 3480–3725 см⁻¹; коэффициенты молярного поглощения приняты, следуя [6], равными 7.09 и 14.84 г/г⁻¹ см⁻² для клинопироксена и ортопироксена соответственно. Сопоставление результатов, полученных с использованием плоскопараллельных пластинок и таблеток, показало более низкие значения измеренных содержаний воды в первом случае, что обусловлено влиянием адсорбционной воды на поглощение прессованных проб. Воспроизводимость экспериментального определения концентрации структурной воды методом прессованных таблеток оценена в ±25 и ±9 г/т для клинопироксена и ортопироксена соответственно. Химические анализы пород выполнены в Полевской лаборатории бывшего Уральского территориального геологического управления МинГео СССР, пироксенов – на микроанализаторе Cameca SX 100 (аналитик В.Г. Гмыра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные определения концентрации структурной воды приведены в табл. 1. Как и в ксенолитах, содержание воды в уральских клинопироксенах существенно выше по сравнению с ортопироксенами: в первых оно варьирует от 610 до 1670 г/т, во вторых – от 40 до 1120 г/т. Для сосуществующих пироксенов величина отношения H₂O^{срх}/H₂O^{орх} в среднем равна 2.3 ± 0.6 и близка экспериментальным данным (рис. 2). По содержанию воды пироксены гарцбургит-лерцолитовых серий Урала существенно богаче надсубдукционной серии [18].

Соотношение содержаний структурной воды и глинозема в пироксенах. Судя по экспериментам, растворимость воды в пироксенах линей-

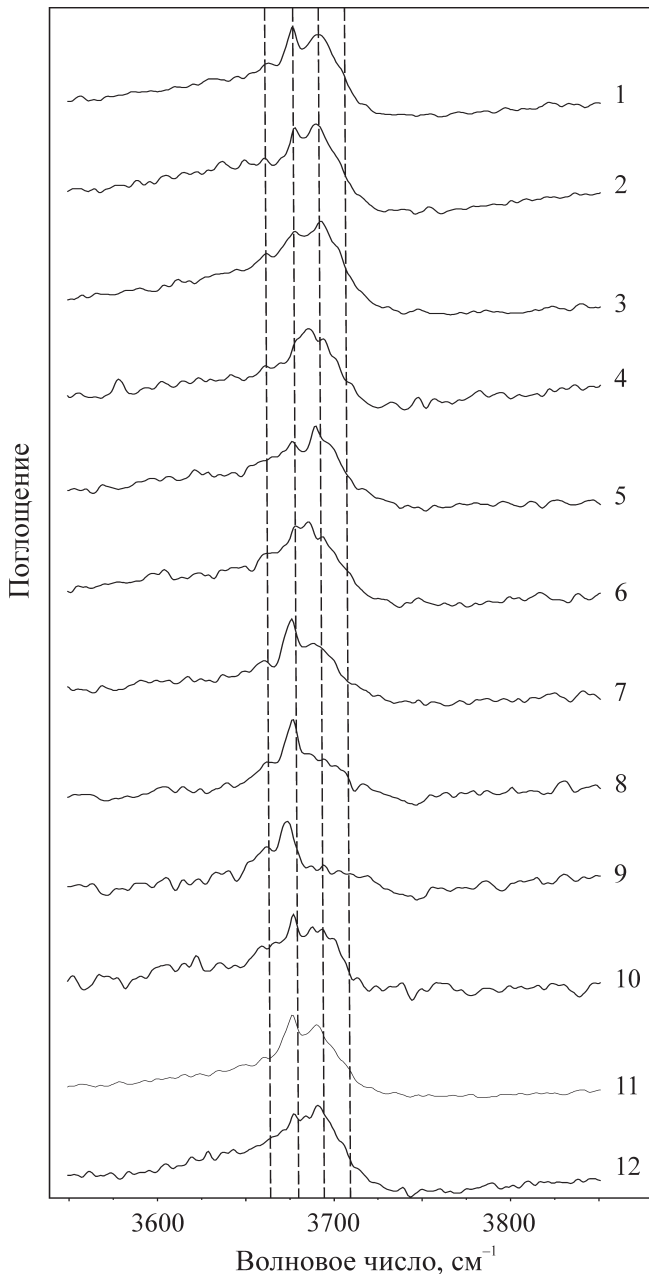


Рис. 1. Спектры поглощения ортопироксена, проба 7091 (несерпентинизированный гарцбургит Кемпирсайского массива) в области поглощения ОН-групп.

Спектры 1–3 – первая, 4–6 – вторая, 7–9 – третья, 10–12 – четвертая пластинки, вырезанные из зерен произвольно относительно оптических осей. Три спектра, полученные для каждого образца, соответствуют трем разным точкам фокусировкам пучка на пластинке.

но увеличивается с ростом Al и достигает значений, которые в несколько раз выше, чем в безглиноземистых разностях [19]. Для уральских пироксенов такая корреляция не прослеживается (рис. 3). Можно лишь утверждать, что статистически оба пироксена из шпинелевых лерцолитов существенно более

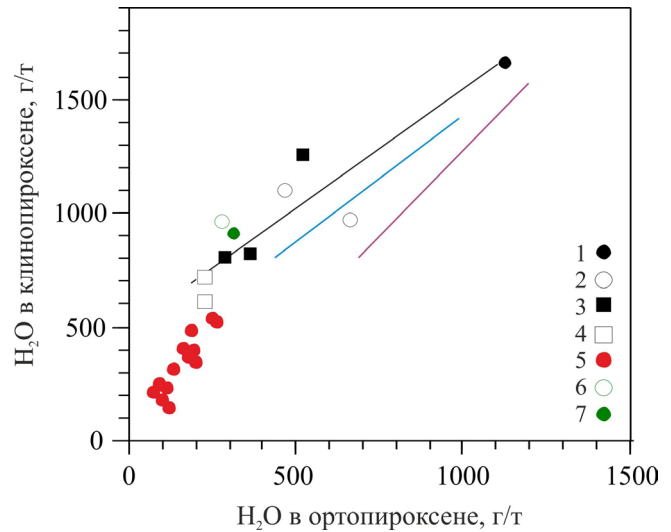


Рис. 2. Содержания “структурной” воды в сосуществующих орто- и клинопироксенах в гарцбургит-лерцолитовых сериях.

1–4 – Урал, подконтинентальные ультрамафиты, фации: 1 – шпинелевая, 2 – амфибол-шпинелевая, 3 – плагиоклазовая, 4 – амфибол-плагиоклазовая; 5 – надсубдукционный клин, Мексика, США [18]; 6–7 – данные экспериментов при давлении: 5–25, 6–40 кбар [13] соответственно. Линии: черная – усредненная для уральских образцов, остальные – пределы содержаний H_2O по экспериментам ([23], $P = 30\text{--}50$ кбар (синяя линия) и [5], $P = 10\text{--}20$ кбар (лиловая линия)).

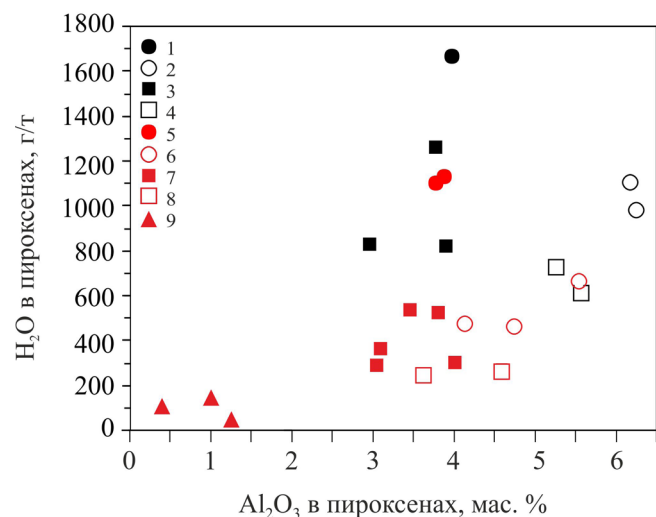


Рис. 3. Соотношения концентраций глинозема в породе и воды в пироксенах гарцбургит-лерцолитовых серий Урала.

1–4 – клинопироксены, фации: 1 – шпинелевая, 2 – амфибол-шпинелевая, 3 – плагиоклазовая, 4 – амфибол-плагиоклазовая; 5–9 – ортопироксены, фации: 5 – шпинелевая, 6 – амфибол-шпинелевая, 7 – плагиоклазовая, 8 – амфибол-плагиоклазовая, 9 – ортопироксены амфибол-шпинелевой фации ЮВ блока Кемпирсайского массива.

Таблица 1. Результаты определения концентраций “структурной” воды, глинозема и летучести кислорода в ультрамафитах Урала

№ п.п.	Номер образца	Массив	Порода, фация	H ₂ O, г/т	dlogfO ₂ (FMQ)	Al ₂ O ₃ , мас. %	
						пироксен	порода
1	7294срх	Средний Крака	Лерцолит амфибол-плагиоклазовый	721	-0.5	5.27	3.51
2	7320срх	—	Лерцолит плагиоклазовый	813	—	3.93	2.45
3	7321срх	—	—	1260	—	3.78	2.10
4	7322срх	—	—	825	—	2.97	2.60
5	7323срх	—	Лерцолит шпинелевый	1667	-0.1	3.98	1.43
6	7444срх	Северный Крака	Лерцолит амфибол-плагиоклазовый	609	—	5.58	2.99
7	7471срх	—	Лерцолит амфибол-шпинелевый	973	-1.4	6.25	2.14
8	7466срх	—	—	1100	—	6.17	1.73
9	5289орх	Кемпирсайский, ЮВ блок	Гарцбургит амфибол-шпинелевый	94	—	—	0.89
10	5290орх	—	—	134	-1.1	—	1.09
11	5292орх	—	—	39	—	—	1.24
12	7091орх	—	Энстатит	243	—	—	—
13	7166орх	Нуралинский	Лерцолит шпинелевый	1094	0.1	3.78	1.97
14	7294орх	Средний Крака	Лерцолит амфибол-плагиоклазовый	225	-0.5	3.66	3.51
15	7297орх	—	Лерцолит плагиоклазовый	297	—	4.02	2.58
16	7320орх	—	—	284	—	3.05	2.45
17	7321орх	—	—	519	—	3.81	2.10
18	7322орх	—	—	361	—	3.10	2.60
19	7323орх	—	Лерцолит шпинелевый	1123	-0.1	3.88	1.43
20	7333орх	—	Лерцолит плагиоклазовый	535	—	3.46	1.92
21	7444орх	Северный Крака	Лерцолит амфибол-плагиоклазовый	230	—	4.56	2.99
22	7466орх	—	Лерцолит амфибол-шпинелевый	469	—	4.14	1.73
23	7471орх	—	—	663	-1.4	5.52	2.14
24	7503орх	—	—	471	-1.5	4.76	2.04

Примечание. Срх – клинопироксен, орх – ортопироксен.

водные по сравнению с плагиоклазовыми и амфиболовыми разностями.

Содержания воды в пироксенах амфиболовой и плагиоклазовой фаций. При преобразовании безамфиболовых шпинелевых лерцолитов в амфиболсодержащие концентрация воды в клинопироксенах уменьшается в среднем с 1400 до 1000 г/т, в ортопироксенах – с 800 до 300–700 г/т. Трансформация шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые сопровождается снижением содержания воды в клинопироксенах в среднем с 1400 до 800 г/т, в ортопироксенах – с 800 до 300 г/т.

Соотношение содержаний структурной воды и глинозема в породе. С увеличением степени частичного плавления концентрация H₂O в пироксенах закономерно растет (рис. 4). Можно сделать заключение о том, что в ходе плавления вода была неподвижным компонентом и накапливалась в рестице. Однако этот вывод противоречит результатам экспериментов по синтезу ортопироксена с избытком воды [19], согласно которым содержание воды в пироксене прямо коррелирует с концентрацией глинозема, т.е. находится со степенью частичного плавления в обратной зависимости.

Тем не менее возможен и альтернативный вывод: первичная обратная зависимость содержаний воды в пироксенах от степени деплетирования бы-

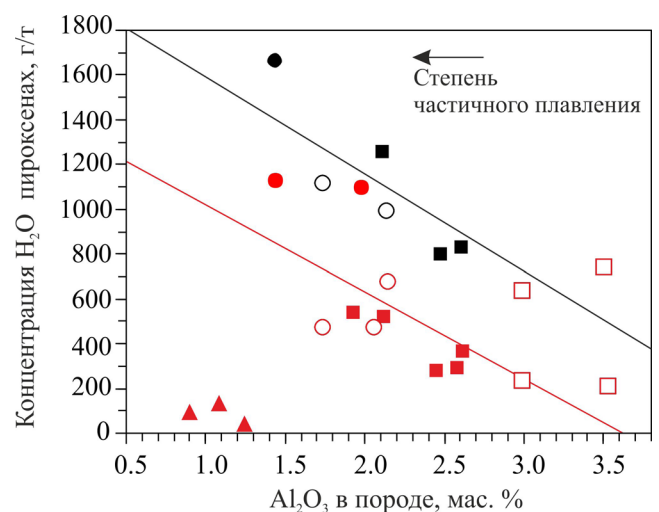


Рис. 4. Соотношения концентраций глинозема и воды в пироксенах.

Условные обозначения – см. рис. 3.

ла искажена последующими процессами, приводящими к перераспределению глинозема из пироксенов в плагиоклаз и амфибол. Об этом свидетельствуют: 1) большая чувствительность к процессам трансформации относительно богатых глиноземом

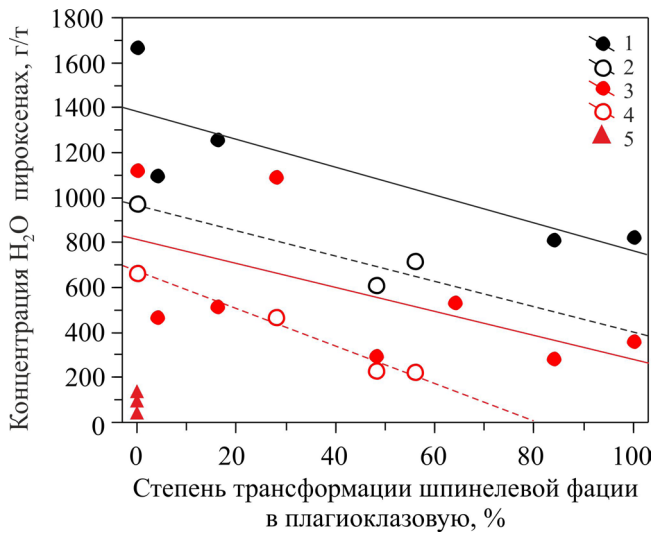


Рис. 5. Концентрация “структурной” воды в пироксенах как функция фации.

1–2 – клинопироксены из пород: 1 – безамфиболовых, 2 – амфиболсодержащих; 3–5 – ортопироксены из пород: 3 – безамфиболовых, 4 – амфиболсодержащих, в частности 5 – Кемпирсайский массив, юго-восточный блок.

и известно лерцолитов по сравнению с гарцбургитами, способствовавшая кристаллизации плагиоклаза и амфибола; 2) отсутствие корреляции между концентрациями воды и глинозема в пироксенах ввиду разной степени завершенности реакций преобразования шпинелевых лерцолитов в плагиоклазовые и амфиболовые. Как итог – концентрация воды в обоих пироксенах находится в обратной зависимости от степени завершенности процесса (рис. 5), рассчитанной по разности содержаний глинозема в акцессорной хромшпинели в шпинелевых и плагиоклазовых лерцолитах [4]. Максимальная потеря воды зафиксирована в ортопироксенах рудоносных амфиболовых гарцбургитов Кемпирсайского массива. Второй вывод авторам представляется более корректным.

Соотношение содержаний структурной воды и редокс-состояние вмещающих ультрамафитов. По ограниченным данным намечается прямая зависимость концентраций структурной воды в обоих пироксенах от величин fO_2 (рис. 6). Выборка представлена в разной степени амфиболлизированными ультрамафитами, в которых амфибол является продуктом преобразования пироксенов. Можно высказать предположение о том, что трансформация шпинелевых лерцолитов в амфиболовые проходила в условиях снижения летучести кислорода.

ВЫВОДЫ

Содержания и соотношения “структурной” воды в орто- и клинопироксенах подконтинентальных альпинотипных гарцбургит-лерцолитовых се-

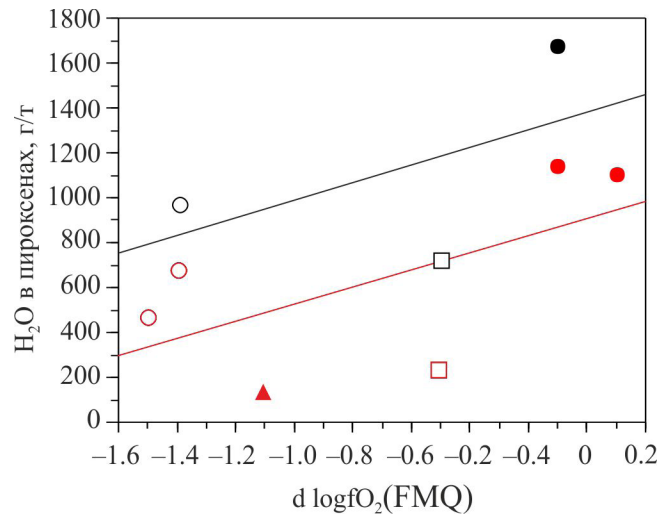


Рис. 6. Соотношение летучести кислорода в породах относительно содержаний воды в пироксенах Урала.

Условные обозначения – см. рис. 3.

рий Урала не противоречат экспериментальным данным. Концентрации “структурной” воды в пироксенах в ходе декомпрессии уменьшаются. По-видимому, это связано с уменьшением содержаний ионов алюминия в структуре пироксенов, расходующихся на кристаллизацию амфибола и плагиоклаза. По сравнению с результатами экспериментов и данными по гарцбургит-лерцолитовым сериям, слагающим ксенолиты ультрамафитов в щелочных базальтах, зависимости содержаний H_2O в пироксенах от их состава, степени частичного плавления и редокс-состояния в уральских гарцбургит-лерцолитовых сериях нарушены при преобразовании шпинелевых фаций в плагиоклазовые и амфиболовые. В ходе эволюции геодинамической обстановки формирования и преобразования ультрамафитов ее концентрация в пироксенах закономерно уменьшается. На это указывают относительно высокие содержания воды в пироксенах подконтинентальных гарцбургит-лерцолитовых серий по сравнению с аналогичными породами надсубдукционного мантийного клина.

Работа выполнена в рамках программы президиума УрО РАН, проект № 15-18-5-53 “Альпинотипные ультрамафиты Урала и связанное с ними хромитовое оруденение: геохимия и изотопия редких элементов, редокс-состояние Fe, Cr-содержащих минеральных твердых растворов, минералогия микровключений”, в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабушкина М.С., Никитина Л.П., Гончаров А.Г. ОН и H_2O в структуре породообразующих минералов ман-

- тийных перидотитов (ксенолиты в базальтах Байкало-Монгольской области). RMS DPI 2008-2-5-0.
2. Рагозин А.Л., Каримова А.А., Лутасов К.Д. и др. Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 4. С. 549–567.
 3. Чащухин И.С., Вотяков С.Л. Ламели амфибола – показатель вхождения воды в структуру пироксенов // Докл. АН. 2012. Т. 447, № 5. С. 561–564.
 4. Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 310 с.
 5. Aubaud C., Hauri E.H., Hirschmann M.M. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. Doi:10.1029/2004GL021341.
 6. Bell D.R., Ihinger P.O., Rossman G.R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes // Am. Mineralog. 1995. V. 80. P. 465–474.
 7. Bonadiman C., Hao Y., Coltorti M. et al. Water contents of pyroxenes in intraplate lithospheric mantle // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 637–647.
 8. Gose J., Schmädicke E., Stalder R. Water in mantle orthopyroxene – no visible change in defect water during serpentinization // Eur. J. Mineral. 2011. V. 23. P. 529–536.
 9. Grant K., Ingrin J., Lorand J.P., Dumas P. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. V. 154. P. 15–34. DOI 10.1007/s00410-006-0177-1.
 10. Hauri E.H., Gaetani G.A., Green H. Partitioning of water during melting of the Earth’s upper mantle at H₂O-undersaturated conditions // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 248. P. 715–734.
 11. Hirschmann M.M., Aubaud C., Withers A.C. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 236. P. 167–181.
 12. Ingrin J., Skogby H. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications // Eur. J. Miner. 2000. V. 12. P. 543–570.
 13. Kovács I., Green D.H., Rosenthal A. et al. An experimental study of water in nominally anhydrous minerals in the upper mantle near the water-saturated solidus // J. Petrol. 2012. V. 53, No. 10. P. 2067–2093.
 14. Kovacs I., Hermann J., Gerald J.F., Sambridge M., Horvath G. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part 2. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra // Am. Mineralog. 2008. V. 93. P. 765–778.
 15. Lawrence J.F., Wysession M.E. Seismic evidence for subduction-transported water in the lower mantle // Geophysical Monograph Series, copyright by the American Geophysical Union. 2006. P. 1–12.
 16. Li Z.-X.A., Lee C.-T., Plesier A.H., Lenardic A., Mackwell S.J. Water contents in mantle xenoliths from the Colorado Plateau and vicinity: implications for the mantle rheology and hydration-induced thinning of continental lithosphere // J. Geophys. Res., Solid Earth. 2008. V. 113. P. 1–22.
 17. Lu R., Keppler H. Water solubility in pyrope to 100 kbar // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 129. P. 35–42.
 18. Plesier A.H., Luhr J.F., Post J. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 201. P. 69–86.
 19. Rauch M., Keppler H. Water solubility in orthopyroxene // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 143. P. 525–536. DOI 10.1007/s00410-002-0365-6.
 20. Sambridge M., Gerald J.F., Kovács I., O’Neill H.S.C., Hermann J. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part I. Physical and mathematical development // Am. Mineralog. 2008. V. 93. P. 751–764.
 21. Schmädicke E., Gose J., Will T.M. Heterogeneous mantle underneath the North Atlantic: Evidence from water in orthopyroxene, mineral composition and equilibrium conditions of spinel peridotite from different locations at the Mid-Atlantic Ridge // Lithos. 2011. V. 125. P. 308–320.
 22. Sundvall R., Stalder R. Water in upper mantle pyroxene megacrysts and xenocrysts: A survey study // Am. Mineralog. 2011. V. 96, No. 8-9. P. 1215–1227. DOI: 10.2138/am.2011.3641.
 23. Tenner T.J., Hirschmann M.M., Withers A.C., Herwig R.L. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting // Chem. Geol. 2009. V. 262. P. 42–56.
 24. Wilkins R. W. T., Sabine W. Water content of some nominally anhydrous silicates // Am. Mineralog. 1973. V. 58. P. 508–516.
 25. Yang X.-Z., Xia Q.-K., Delouie E., Dallai L., Fan Q.C., Feng M. Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust: a comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China craton // Chem. Geol. 2008. V. 256. P. 33–45.