

УДК 549.641+549.731.1

## Значение Fe -Ti оксидных минералов в науках о Земле

Ю.С.Геншафт\*, В.А.Цельмович, А.К.Гапеев, Г.М.Солодовников

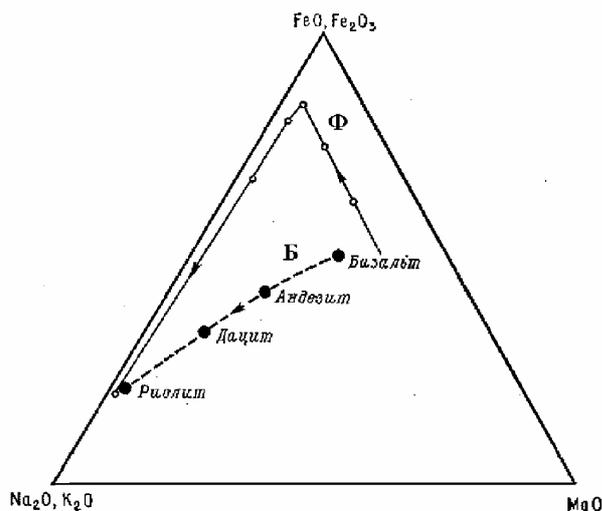
\*ОИФЗ им. О.Ю.Шмидта РАН, Геофизическая обсерватория "Борок" ОИФЗ им. О.Ю.Шмидта РАН

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 -ГМ), рутил  $TiO_2$ , вюстит  $FeO$ . В самом деле, феррошпинели ряда ТМ и ГМ являются основными магнитными минералами (ферримагнетиками) в верхних этажах Земли - в земной коре и в подкоревой верхней мантии. 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. Естественно, что характер изменения состава такой эволюционирующей магмы в первую очередь зависит от типа кристаллизующихся минеральных фаз. И здесь рассматриваемые оксидные минералы играют первостепенную роль. От того, в каком порядке вместе с другими, силикатными фазами они начнут кристаллизоваться, существенно зависит состав остаточных расплавов и кристаллических кумулятов. 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  $fO_2$ , общего состава кристаллизующейся породы, наделяют эти минералы генетической памятью, расшифровка которой позволяет многое узнать о недрах Земли. Следует в этой связи упомянуть, что пикроильмениты и рутил являются своеобразными спутниками алмаза - минерала являющегося не только ювелирным, но и стратегическим природным сырьем. Наконец, понимание условий и механизмов кристаллизации всей гаммы этих минералов дает ключ к решению проблемы ранних стадий эволюции таких планет, как Земля и Луна, обладающих, по мнению подавляющего числа исследователей, железными ядрами. А в Луне они могут определить природу масконов - высокоплотных образований в глубинах этой малой планеты.

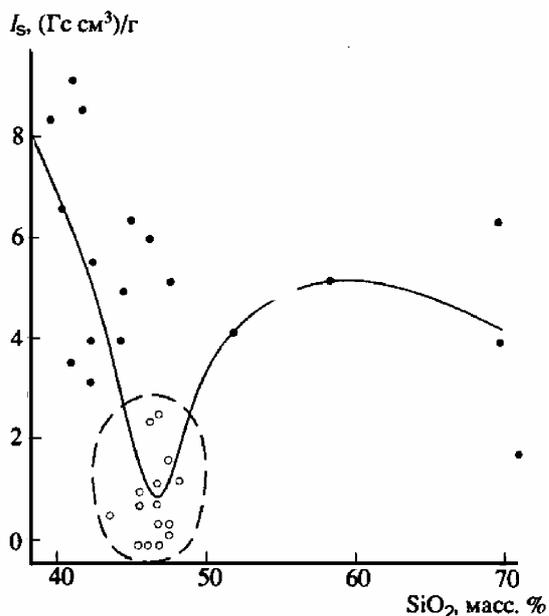
Сказанное делает понятным длительный интерес, проявленный авторами к изучению различных аспектов образования и существования группы Fe-Ti оксидных минералов. Свои усилия авторы сосредоточили на изучении условий кристаллизации и существования ферримагнетиков типа ТМ и ГМ в породах земной коры древних щитов с целью выяснения влияния геодинамических режимов на формирование магнитоактивного слоя континентальной земной коры (проект РФФИ 93-05-9426 <Роль геодинамических процессов в формировании магнитоактивного слоя литосферы>, руководитель Ю.С.Геншафт) и на моделировании кристаллизации Fe-Ti оксидных минералов в природных силикатных системах (горных породах) различного состава при высоких  $P$ - $T$  параметрах и различных парциальных давлениях кислорода  $pO_2$ , соответствующих условиям в земной коре и в верхней мантии (проект РФФИ 96-05-64249 <Моделирование процессов кристаллизации ферримагнитных фаз в условиях  $P$ - $T$ - $pO_2$  земной коры и верхней мантии>, руководитель Г.М.Солодовников).

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 ГМ определяются в первую очередь  $T$ ,  $pO_2$  параметрами (диаграмма Баддингтона-Линдсли). Было 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 ферримагнетиков. 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, Sr. 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 (так называемый <боуэновский тренд>, или известково-щелочной тренд кристаллизации). В условиях низкого парциального давления кислорода в первую очередь кристаллизуются магнезиальные и алюмокальциевые минералы, что приводит к накоплению в остаточном расплаве железа и титана (<феннеровский тренд>, или толеитовый тренд кристаллизации) (рис.1).



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



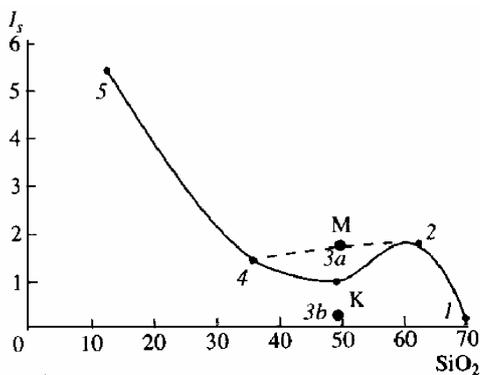
пород Анабарского щита и Воронежского кристаллического массива (рис.2а, рис.2б). Этот фундаментальный результат позволил Д.М.Печерскому с соавторами обосновать формирование магнитоактивного слоя океанской литосферы, в пределах которой исландский тип дифференциации магм особенно ярко проявлен. В рамках упомянутого проекта было показано, что намагниченность древних пород определяется прежде всего вторичным низкопримесным магнетитом, который образуется в субсолидусных условиях в широком диапазоне температур прежде всего за счет распада и перекристаллизации первичномагматических ТМ и ГИ. Следовательно, формирование магнитоактивного слоя литосферы в различных тектонических структурах в значительной мере зависит от условий первичного накопления магматических пород, от того, в каких физико-химических условиях проходила кристаллизация этих пород. В архее скорее всего парциальное давление кислорода в магматических очагах было более низким, так как в архейских породах Алданского щита как кумулятивные, так и магматические типы пород в общем слабо магнитны или немагнитны. Для них большее значение в образовании намагниченности за счет вторичного магнетита, вероятно, имели процессы гранитизации, метасоматической переработки.

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.

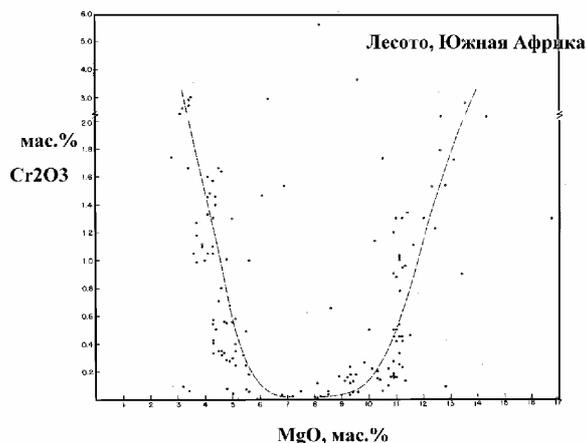
В работах по проекту РФФИ 93-05-9426 было выяснено, что на протяжении постархейского времени, то есть в течение почти 2 млрд лет глубинная дифференциация (или эволюция) магм протекала в приблизительно одинаковых условиях  $pO_2$ , что приводило к образованию практически немагнитных кумулятивных пород, не содержащих магматогенные

пород Анабарского щита и Воронежского кристаллического массива (рис.2а, рис.2б).

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. В рамках упомянутого проекта было показано, что намагниченность древних пород определяется прежде всего вторичным низкопримесным магнетитом, который образуется в субсолидусных условиях в широком диапазоне температур прежде всего за счет распада и перекристаллизации первичномагматических ТМ и ГИ. Следовательно, формирование магнитоактивного слоя литосферы в различных тектонических структурах в значительной мере зависит от условий первичного накопления магматических пород, от того, в каких физико-



зависимость содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от  $\text{MgO}$  в кимберлитовых ГИ имеет параболический вид, то есть высокохромовые ГИ встречаются как в низкомагнезиальных, так и в высокомагнезиальных разновидностях (рис.3).



Природа этой сложной зависимости так и не была установлена. А если учесть, что высокомагниевого 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 титаномagnetитового 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  $1500^\circ\text{C}$  в аппаратах высокого давления типа <наковальни с лункой>. Средой, передающей давление, служил плотный известняк, а нагрев осуществлялся графитовым цилиндром, образующим реакционную ячейку. Такая схема опытов позволила в ряде случаев изучить взаимодействие карбонатного расплава с силикатным при плавлении в контакте с графитовым нагревателем известняка и силикатного образца и прорыве карбонатного расплава внутрь реакционной ячейки по трещинам в графите.

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  $p\text{O}_2$ . Было показано, что в области давлений ниже 25 кбар и  $p\text{O}_2$ , соответствующих условиям буферной системы Ni-NiO (NNO), т.е.  $10^{-8}$  -  $10^{-4}$  атм в интервале температур от  $1150$  до  $1500^\circ\text{C}$ , 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  $1150^\circ\text{C}$  и  $p\text{O}_2$ , близком к указанным значениям, кристаллизуются высокомагниевого пикроильмениты с минимальным содержанием гематитового компонента в твердом растворе, не более 4

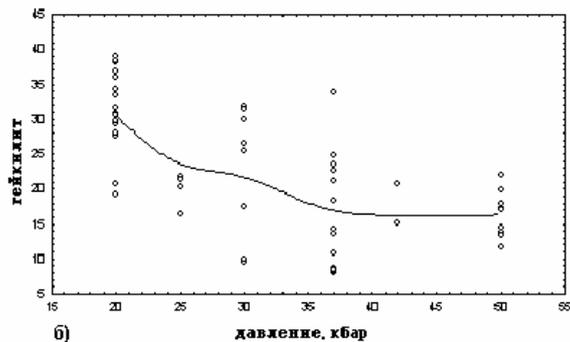
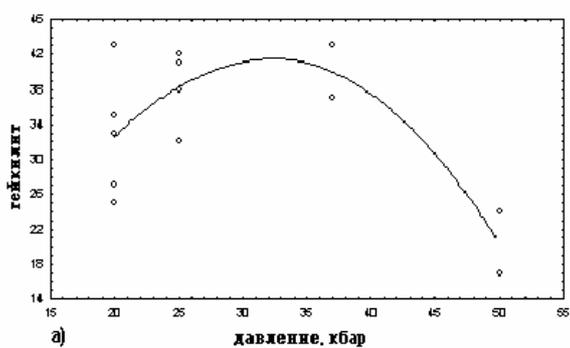
Как было отмечено выше, ГИ, особенно содержащие в твердом растворе Mg и Cr компоненты, часто встречаются в глубинных породах верхней мантии. Что же определяет состав этого кристаллизующегося минерала? Д.Грин, Н.В.Соболев, Н.Бакун-Чубаров и др. считают, что магнезиальность ильменита увеличивается с ростом давления, или глубины кристаллизации. Индикатором глубинного происхождения таких ильменитов служит и примесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , содержание которой может достигать до нескольких масс.%. Подобные магнезиальные и хромистые ильмениты широко распространены в кимберлитах и связанных с ними ксенолитах мантийных пород. Известный исследователь рудных минералов кимберлитов С.Хаггерти установил, что

Природа этой сложной зависимости так и не была установлена. А если учесть, что высокомагниевого 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

мас.%. 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. Так при давлении 25 кбар наиболее магнезиальные ильмениты, содержащие до 17 мас.% MgO, кристаллизовались в кимберлите трубки Русловая, Якутия (кимберлит содержит 40 мас.% MgO), тогда как в базальтах (MgO варьирует от 4.5 до 9 мас.%) содержание MgO в ильменитах не превышало 11 мас.%.

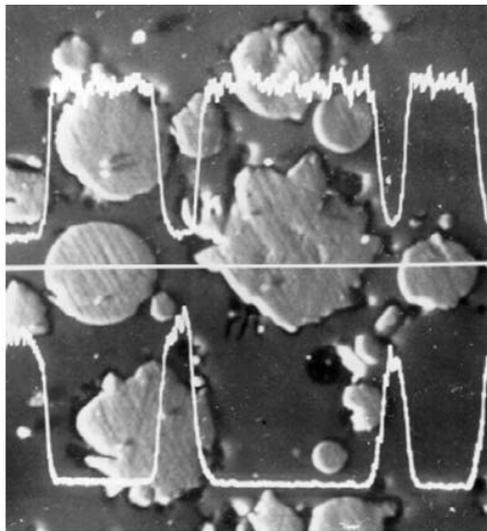
Используемый в качестве присадки к породам пикроильменит содержит около 10 мас.% MgO. На примере пикрита и щелочного базальта было показано, что состав кристаллизующегося ильменита является сложной функцией P, T, pO<sub>2</sub>, X условий (X - валовой химический состав кристаллизующейся породы). Так 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.4).



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  $T > 1250^\circ\text{C}$ ). Это породы, содержащие магнезиальные гранаты - пироповые перидотиты, эклогиты.

Интересно, что содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ильмените, по-видимому, является более простой функцией температуры и состава породы: в ультраосновных породах (перидотиты, кимберлиты) концентрация хрома в ильмените выше, чем в базальтах и увеличивается с ростом температуры кристаллизации минерала. При этом содержание MgO в ильмените не оказывает влияния на вхождение в твердый раствор оксида хрома. Такое поведение хрома позволяет понять <странное> параболическое соотношение Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO в кимберлитовых ильменитах. Природные минералы в кимберлитах имеют разную генетическую природу: часть из них кристаллизовалась в кимберлитовом расплаве, а часть привнесена из различных пород при прорыве кимберлитового расплава к поверхности, то есть является ксенокристаллами. Таким образом во всей совокупности зерен кимберлитовых ильменитов высокохромовые образовались при высокой температуре в породах ультраосновного состава, с которыми связано также и образование высокомагнезиального ильменита. Низкомагнезиальные зерна могли образоваться при высокой температуре, но при повышенном парциальном давлении кислорода, либо при низких температурах в менее магнезиальных породах. При этом образуются как высоко- так и низкохромистые ильмениты.

И наконец, 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<sup>o</sup>C относительно ликвидуса) с системами <базальт-ильменит> происходило образование по всему объему образца железных шариков, то есть шло восстановление железа из его оксидных форм (рис.5). Это явление находит объяснение в рамках рассмотрения открытой по кислороду системы, когда при pO<sub>2</sub> порядка 10<sup>-11</sup> 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



1 мкм

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.

Итак, выполненные исследования по проектам РФФИ 93-05-9426 и 96-05-64249 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. Содержание MgO в ильмените является сложной функцией PT условий,  $pO_2$  и состава кристаллизующихся пород. 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 содержания MgO в ильмените.

В работе использованы данные исследований по гранту РФФИ 97-05-64148.

#### *Some references:*

Lindsley D.H., The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. In: Rumble III D (ed) Oxide minerals, Mineral Soc Am Short Course notes, 1976, vol. 3, pp. 1-60.

Osborn E.F., Tait D.B., The system diopside-forsterite-anorthite, Am. J. Sci., Bowen Vol., 1952, pp. 413-433.

Thompson J.B. Jr., Thermodynamic properties of simple solution, Researches in Geochemistry, vol. 2, Abelson P.H., Ed., New York: Wiley, 1967, pp. 340-361.

Thompson R.N., Primary basalts and magma genesis I. Skye, North-West Scotland, Contrib. Mineral. Petrol., 1974, vol. 45, pp. 317-341.

Thompson R.N., Primary basalts and magma genesis II. Snake River Plain, Idaho, U.S.A., Contrib. Mineral. Petrol., 1975, vol. 52, pp. 213-232.

Thompson R.N., Kushiro I., The oxygen fugacity within graphite capsules in the piston-cylinder apparatus at high pressures, Carnegie Inst. Wash. Yb. 71, 1972, pp. 615-616.

Thompson R.N., Leat P.T., Dickin A.P., et al., Strongly potassic mafic magmas from lithospheric mantle sources during continental extension and heating: evidence from miocene minettes of northwest Colorado, U.S.A., Earth Planet. Sci. Lett., 1989, vol. 98, pp. 139-153.

Green D.H., The petrogenesis of the high-temperature peridotite intrusion in the Lizard area, Cornwall, J. Petrol., 1964, vol. 5, no. 1, pp. 134-188.

Green D.H., Genesis of Archaean peridotite magmas and constraints on Archaean geothermal gradient and tectonics, Geology, 1975, vol. 3, no. 1, pp. 15-18.

Green D.H., Nicholls J.A., Viljoen M., Viljoen R., Experimental demonstration of the existence of peridotitic liquids in earliest Archaean magmatism, Geology, 1975, vol. 3, no. 1, pp. 11-14.

Green D.H., Ringwood A.E., The genesis of basaltic magmas, Contrib. Mineral. Petrol., 1967, vol. 15, pp. 103-190.

Green D.H., Ringwood A.E., Hibberson W.O., Ware N.G., Experimental petrology of Apollo 17 mare basalts, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 6th, 1975, pp. 871-893.

Green D.H., Wallace M.E., Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts, Nature, 1988, vol. 336, pp. 459-462.