

УДК 552.11

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМФИБОЛА ИЗ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОГО АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА ВУЛКАНА ШИВЕЛУЧ

А.Г. Симакин<sup>1,2,\*</sup>, В.Н. Девятова<sup>1,\*\*</sup>, Т.П. Салова<sup>1</sup>, О.Ю. Шапошникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН  
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

<sup>2</sup> Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН  
ул. Б. Грузинская, 10, Москва, 123242, Россия

\*E-mail: simakin@iem.ac.ru,

\*\*E-mail: dev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

Получена после доработки 27.03.2019 г.

Принята к публикации 19.04.2019 г.

Приведены результаты экспериментального исследования кристаллизации высокомагнезиального андезита влк. Шивелуч на УВГД при 300 МПа и 940–980°C. Использовались методики ожелезнения платиновых ампул и быстрой закалки, а в ряде экспериментов – колебания температуры. Степень окисления железа в расплаве измерялась до и после эксперимента методом мессабауэровской спектроскопии. Размеры экспериментальных кристаллов амфибола (до 200 мкм) близки таковым природных вкрапленников амфибола в породах влк. Шивелуч. Полученные данные показали, что при малых изменениях параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ ) и состава расплава содержание алюминия в октаэдрической позиции ( $Al^6$ ) в амфиболе существенно варьирует и что для оценки максимального значения нужна достаточно большая выборка анализов. Предложено модифицировать стандартный метод кристаллохимического пересчета  $13eCNK$ , необходимый для определения содержания  $Al^6$  и значения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , с учетом содержания титана и возможности перехода части магния в позицию В в высокомагнезиальных амфиболах. Эта поправка ведет к снижению расчетного значения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и росту  $Al^6$ . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура ликвидусной кристаллизации амфибола снижается примерно с 990 до 960°C при уменьшении летучести кислорода от  $NNO = 1.5$  до  $NNO = 0.4$ . В связи с этим смена амфиболсодержащих парагенезисов на безводные в магмах влк. Шивелуч может быть связана с вариациями летучести кислорода, а не воды. Применение геобарометра к амфиболам влк. Шивелуч (для экструзий Красная и Каран) показало самую высокую оценку давления, более 1 ГПа, которая отвечает  $P$ - $T$  условиям плавления гранатовых амфиболитов в низах коры.

**Ключевые слова:** эксперимент, геобарометр, амфибол, адакит, вулкан Шивелуч

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275476-495>

### ВВЕДЕНИЕ

В лаборатории магматизма ИЭМ РАН с момента ее организации Марком Борисовичем Эпельбаумом в 1969 г. основным объектом исследования были риолитовые магмы и процессы гранитообразования. В фокусе исследований находилось флюидно-магматическое взаимодействие: растворимость и диффузия водного флюида в кислых расплавах (Чехмир и др., 1991), растворимость компонентов расплава во флюиде, пузырение (Эпельбаум, 1980; Simakin,

Salova, 2001), влияние флюидов на диаграммы плавкости (Боголепов, Эпельбаум, 1991), смещение эвтектических составов под действием флюидов разной основности (Кузнецов, Эпельбаум, 1985). В этом направлении были проведены новые разработки с использованием новых методик, которые в дальнейшем получили развитие в ИЭМ РАН в лаборатории метасоматизма под руководством Г.П. Зарайского.

В 90-е годы в процессе поиска новых приложений методов физико-химической пе-

трологии к проблемам вулканологии было проведено комплексное исследование кристаллизации и дегазации гавайитовых магм влк. Этна (Симакин и др., 2003). В 2007 г. было начато исследование андезитовых магм (Симакин и др., 2009), мотивированное совместными с А.Д. Бабанским (ИГЕМ РАН) полевыми работами на влк. Шивелуч. Этот самый северный активный вулкан Камчатки характеризуется частыми и масштабными эксплозивными извержениями (Меняйлов, 1955; Мелекесцев и др., 1991; Вольнец и др., 1997). Андезитовая магма влк. Шивелуч содержит повышенное содержание воды и имеет неясное происхождение. Предполагается, что ее адакитовый характер (высокое Sr/Y отношение) связан с прямым плавлением субдущируемой океанической плиты при давлениях стабильности граната (Yogodzinski et al., 2001). Также предполагается, что андезиты являются продуктами смешения базальтовой и дацитовой (риодацитовой) магм (Горбач, Портнягин, 2011). Вулкан Молодой Шивелуч сложен потоками лав *O1-Cpx-Pl* андезибазальтов, *Hbl-Px-Pl* андезитов, *O1-Px-Pl ± Hbl* андезибазальтов и андезитов (Горбач, Портнягин, 2011).

С физико-химической точки зрения основные кристаллические фазы андезитов и базальтов: оливин, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз, шпинель — достаточно хорошо изучены экспериментально. Изучены твердые растворы этих фаз, измерены их термодинамические константы. Это позволяет проводить термодинамическое моделирование процессов плавления и кристаллизации с участием этих фаз (MELTS, Ghiorso, Gualda, 2015). Достаточно надежно откалиброваны двупироксеновый геотермометр (Putirka, 2008), ильменит-магнетитовый оксотермометр, которые успешно применяются при интерпретации петрологических данных и позволяют оценить *P-T* условия становления вулканических пород.

Амфибол из-за обширного спектра изо-валентного и гетеровалентного изоморфизма, наличия четырех неэквивалентных октаэдрических позиций продолжает оставаться недостаточно изученной фазой. Так, в программе MELTS кальциевый амфибол упрощенно представлен твердым раствором паргасита-ферропаргасита, не содержащим  $Fe^{3+}$ . Кристаллохимическая классификация даже узкого класса кальциевых амфиболов, кристаллизующихся из расплавов нормальной

щелочности, достаточно сложна (Leake et al., 1997). В то же время амфиболы кальциевой группы являются главными минералами средних эффузивных пород — андезибазальтов и андезитов, а также интрузивных средних пород нормальной и повышенной щелочности. Наличие амфибола является свидетельством высокого содержания воды в магме. Фракционная кристаллизация амфибола оказывает важное влияние на эволюцию состава магмы (Davidson et al., 2007). Несколько десятилетий назад было отмечено, что содержание Al в амфиболе, особенно Al в октаэдрической координации, увеличивается с повышением давления (Spear, 1981). В связи с этим было много попыток создать мономинеральный амфиболовый барометр (Johnson, Rutherford, 1989; Schmidt, 1992; Anderson, Smith, 1995; Ridolfi et al., 2010). Нами ранее был предложен один из таких мономинеральных барометров для высокотемпературных амфиболов из высокомагнезиальных андезитов, андези-то-базальтов, базальтов (Simakin et al., 2012). Однако результаты наших экспериментов, которые были использованы при калибровке барометра, наряду с литературными данными, методически несовершенны. Существенное улучшение техники эксперимента, особенно использование устройства для быстрой за-калки, позволило получить новые данные по кинетике кристаллизации амфибола при давлении 300 МПа и по влиянию кинетики на состав амфибола, вырастить кристаллы, близкие по размерам и зональности к природным. Полученные результаты демонстрируют возможность метастабильной кристаллизации амфибола и подтверждают стабилизацию его роста с увеличением летучести кислорода.

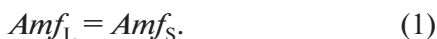
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

### *Общие сведения по устойчивости амфибола, стратегия эксперимента*

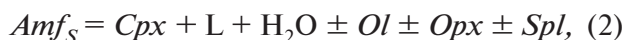
Амфибол как фаза, содержащая летучие компоненты, в основном воду, а также галогены при нагревании разлагается на безводные фазы. Температура разложения ( $T_{dec,Amf}$ ) растет с давлением. Устойчивость чисто железистого кальциевого амфибола ферропаргасита ( $NaCa_2Fe_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$ ) сильно зависит от летучести кислорода, достигая максимума ( $T = 872^\circ C$ ,  $P = 200$  МПа) на буфере WM (Gilbert, 1966). Разложение амфибола в апобазальтовом амфиболите происходит при боль-

ших температурах ( $T = 910^\circ\text{C}$ ,  $P = 200$  МПа) и слабо зависит от летучести кислорода (например, Spear, 1981). С ростом температуры среди фаз, на которые разлагается амфибол, появляется расплав. Высокотитанистые амфиболы (керсутиты) разлагаются на ренит, оливин и щелочной расплав, образующие включения, вытянутые вдоль удлинения минерала (Колосков и др., 2014). Чаще амфибол разлагается на границе с расплавом с образованием опацитовой каймы (Rutherford, Hill, 1993).

Кристаллизация амфибола из расплава начинается при достижении условий равновесия:



Поскольку амфибол является не первой кристаллизующейся фазой, он должен находиться в равновесии с другими мафическими фазами ( $Amf$  – здесь и далее амфибол):



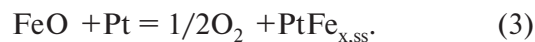
где  $L$  отвечает данному составу расплава. Если реакция (2) смещена вправо, то метастабильный амфибол, образовавшийся по реакции (1) на пути к равновесию, может быть замещен более стабильными мафическими фазами.

Ранее Симакин и Шапошникова (2017) определили температуру начала кристаллизации амфибола  $T_{0,Amf}$  (реакция 1) из исходного расплава андезита влк. Шивелуч. Зависимость  $T_{0,Amf}(P)$  занимает промежуточное положение между равновесной ликвидусной кристаллизацией амфибола  $T_{in,Amf}(P)$  в базальте (например, Grove et al., 2003) и андезите (например, Krawchinsky et al., 2012) и близка к расчетному метастабильному (в паре амфибол–расплав) ликвидусу, рассчитанному по программе rhyolite-MELTS (Ghiorso, Gualda, 2015).

Строго говоря, температуры равновесной кристаллизации (равновесие 2) и разложения могут отличаться. Если температура разложения меньше температуры начала кристаллизации ( $T_{dec,Amf} < T_{0,Amf}(P)$ ), то температура равновесия амфибол–расплав равна  $T_{dec,Amf}$ . Действительно, начало экспериментальной кривой разложения амфиболов при  $P = 200$  МПа, по (Spear, 1981), практически совпадает с кривой ликвидусной кристаллизации амфибола в андезитовом расплаве при буфере NNO, по (Krawchinsky et al., 2012). Тогда как начало кривой ликвидусной кристаллизации амфибола в риодацитовом расплаве при  $P = 200$  МПа (Cottrell et al., 1999) совпадает с температурой разложения ферропаргасита

(Gilbert, 1966). Температуры кристаллизации амфибола из водосодержащего базальтового (Grove et al., 2003) и окисленного (NNO + 3) андезитового (Krawchinsky et al., 2012) расплавов выше температуры разложения по (Spear, 1981) при давлении 200 МПа. В ряду от риодацита к базальту растет магнезиальность амфибола от ~0.6 до 0.76–0.8. Однако однозначного роста магнезиальности андезитовых и базальтовых амфиболов с температурой кристаллизации (Krawchinsky et al., 2012; Grove et al., 2003) не наблюдается. Рузерфорд и Хилл (Rutherford, Hill, 1993) экспериментально изучили разложение магматического амфибола при медленной декомпрессии расплава, но не установили, при каком отклонении от равновесия начинается его дегидратация. Поведение амфибола в близкидусных условиях требует тщательного изучения.

Поскольку летучесть кислорода оказывает влияние на стабильность амфибола, важно контролировать ее в экспериментах. При проведении экспериментов с железосодержащими расплавами в платиновых ампулах при высокой температуре (900–1200°C) происходит реакция железа с платиной, которая сопровождается окислением расплава:



Вывождающийся кислород частично реагирует с водородом, поступающим через стенку ампулы из сосуда высокого давления, при этом летучесть кислорода в расплаве повышается. Этот эффект не позволил нам ранее оценить влияние степени окисления железа в расплаве на ликвидусную кристаллизацию амфибола. Для того чтобы избежать реакции с расплавом, платиновые ампулы необходимо насыщать железом (Ford, 1978).

#### Техника эксперимента

Эксперименты при 300 МПа проводились в установке высокого газового давления с внутренним нагревом (УВГД) со сбросовым устройством и в стандартном УВГД. Точность определения давления составляла  $\pm 50$  бар, а температуры –  $\pm 5^\circ\text{C}$ . На стандартной УВГД закалка осуществляется за счет отключения нагрева и охлаждения сосуда проточной водой, температура понижается до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью  $150^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Быстрая закалка происходит при пережигании электрическим током проволоки, удерживающей ампулу в вертикальном положении, и попадании ампулы в хо-

лодную зону (Berndt et al., 2002). Охлаждение до 600–500°C происходит за 4–6 с, согласно показаниям термопары, находящейся в холодной зоне.

Все опыты, кроме оп. 167, проводились в ожелезненных ампулах. Ожелезнение происходило по методике, описанной в работе (Ford, 1978). Для этого в платиновую ампулу загружался порошок андезита, ампула продувалась перед заваркой Ag и выдерживалась в УВГД при  $T = 1250^\circ\text{C}$  и  $P = 300$  МПа в течение суток. За это время на внутренних стенках ампулы образовывался твердый раствор, близкий по составу к  $\text{Pt}_{90}\text{Fe}_{10}$ , тормозящий последующую миграцию железа. После закалки стекло вытравливалось с помощью раствора HF. Для оп. 167 использовалась нежелезненная ампула и не производилась продувка ампулы аргоном, чтобы обеспечить максимально окисленное состояние расплава.

**Мессбауэровская спектроскопия.** В наших экспериментах летучесть кислорода строго (например, составом газовой смеси в сосуде) не была задана. Степень окисления железа в исходных стеклах и продуктах опытов измерялась методом мессбауэровской спектроскопии. При этом из-за наличия различных фаз, содержащих разные валентные формы железа в различных структурных позициях, мы ограничились оценкой лишь валового содержания двух и трехвалентного железа. Эти данные отражают окислительно-восстановительное состояние исходного расплава и то, насколько оно изменяется в ходе эксперимента. Измерения проводились на двухканальном спектрометре MC-1104Ем, а обработка спектров велась с помощью программы Univem 2.02 (спектро-

метр и программа разработаны в НИИ физики РГУ). Параметры дублетов валентных форм железа в андезитовом стекле, амфиболе, клинопироксене, ортопироксене, оливине и шпинели взяты из работ (Mössbuaer Mineral Handbook, 2005; Вотяков и др., 2007; Cottrell, Kelley, 2009; Jayasuriya et al., 2004; Zhang et al., 2006). При обработке спектров была найдена средняя по фазам величина отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ , по которой была рассчитана летучесть кислорода в равновесии с расплавом при заданных температурах в соответствии с (Jayasuriya et al., 2004). Полученные оценки летучести сравнивались с величинами, полученными при интерпретации спектров стекол базальтов срединных океанических хребтов (MORB) (Cottrell et al., 1999).

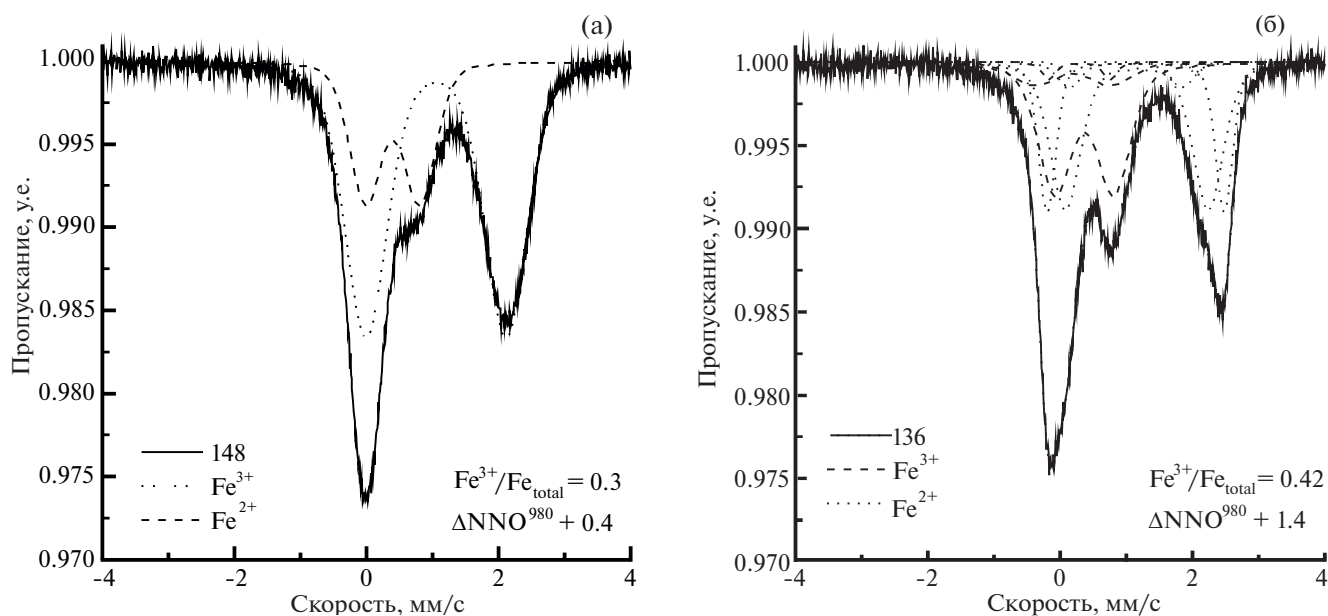
**Аналитические исследования.** Составы продуктов опытов изучались с помощью электронно-зондового микроанализатора (CanScan MV2300) и на сканирующем микроскопе Tescan VEGA TS 5130MM, оснащенным детекторами вторичных и отраженных электронов на YAG-кристаллах с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy 350. Расчеты проводились с использованием программы INCA с последующим пересчетом полученных результатов на массовые содержания с помощью пакета программ, разработанных в ИЭМ РАН А.Н. Некрасовым. Обработка фотографий, нахождение соотношения фаз выполнены в программе-приложении Tescan Atlas. Для изучения содержания воды в первичном стекле использовался Карл-Фишер титратор AQUQ 40 (KFT) с нагревательным модулем для твердых веществ. По данным

**Таблица 1.** Составы исходных материалов (мас.%)

Опыт	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>total</sub>	$f\text{O}_2$
														NNO+
5738	54.23	0.53	15.89	n.a.	5.66	2.93 <sup>a</sup>	3.02 <sup>a</sup>	6.96	1.36	3.69	0.22	n.a.	0.47 <sup>a</sup> 0.53	1.97 2.50
129	56.38	0.80	15.13	0.04	4.55	2.56	3.06	6.86	1.33	3.76	0.02	5.54	0.43	1.61
136	57.22	0.54	15.03	0.14	4.29	2.32	2.86	6.96	1.27	3.85	0.00	5.41	0.42	1.56
148	56.09	0.59	14.57	0.06	5.23	1.92	4.04	6.80	1.28	3.77	0.15	5.56	0.3	0.36

*Примечание.* Стекла 148,129,136 – результаты микрозондовых анализов приведены к 94.5 мас.%, андезит 5738 – результаты химического анализа (ИГЕМ, аналитики Н.В. Королева, Н.В. Малышева, С.И. Вронская). Соотношение FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитаны по данным мессбауэровской спектроскопии.  $f\text{O}_2$  – фугитивность кислорода рассчитана относительно буфера NNO при 980°C. Вода в стеклах определена KFT-методом. n.a. – не определялся.

<sup>a</sup> По данным химического анализа.



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры (а) восстановленного и (б) окисленного исходных водосодержащих андезитовых стекол.

калибровки прибора точность определения воды составляет 3% от исследуемой величины.

**Исходные стекла.** Исходные водосодержащие стекла для экспериментов наплавливались из растертого порошка андезита экструзии Красная, влк. Шивелуч (номер 5738, коллекция О.Н. Волынца), любезного предоставленного нам А.Д. Бабанским (ИГЕМ РАН). Стекла наплавливались в платиновых ампулах диаметром 7 мм (навеска 1 г) при температуре 1250°C и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 300$  МПа в УВГД со сбросовым устройством и в стандартной УВГД. Состав стекол и исходного андезита приведен в табл. 1. Степень окисления железа в исходной породе по данным мокрой химии (мол. доля)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.47$ . По данным мессбауэровской спектроскопии стекло, наплавленное на УВГД с медленной закалкой, характеризуется  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.42$ , а на установке с быстрой закалкой  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.3$  (рис. 1). При  $T = 980^\circ\text{C}$  и  $P = 300$  МПа эти отношения отвечают летучестям кислорода в расплаве (точность  $\pm 0.2$  лог. ед.)  $\text{NNO} + 1.56$  и  $\text{NNO} + 0.36$  соответственно. Степень окисления железа в исходном андезите (0.47) отвечает летучести кислорода, равной  $\text{NNO} + 2.5$ , при тех же  $P$ - $T$  параметрах. Стекло, полученное на УВГД с быстрой закалкой, бурое, оптически прозрачное, почти без пузырей и кристаллических фаз (см. табл. 1, 2). Стекло, полученное на установке с медленной закалкой, почти черное, непрозрачное. Содержание закалочных фаз составляет около 35%. (см. табл. 2).

**Режим опытов.** В ампулы диаметром 5 мм загружались кусочки исходного стекла весом 80–100 мг и вода – 15–20% от веса стекла. Ампулы после загрузки продувались аргоном (для удаления атмосферного кислорода) и заваривались. Летучесть кислорода на установках с быстрой закалкой была ниже, чем на установке с медленной закалкой. Это связано с использованием в конструкции вольфрама, который при высокой температуре понижает летучесть кислорода в горячей зоне установки. Как показывают данные по степени окисления железа в исходных стеклах (см. выше), летучесть кислорода снижается примерно на 1 лог. ед.

Были проведены две серии опытов. В первой серии опытов на установке с быстрой закалкой с различной длительностью и с разными исходными стеклами изучалась ликвидусная кристаллизация амфибола при 300 МПа. Во второй серии использовался режим колебания температуры для выращивания крупных зональных кристаллов амфибола. Во всех изотермических опытах для растворения в расплаве многочисленных мелких кристаллов и субкритических зародышей, образующихся при выходе в режим к началу эксперимента, образцы перегревались относительно ликвидуса при 1200°C в течение 0.5 ч. Режимы опытов показаны в табл. 2.

#### Продукты опытов

При увеличении скорости закалки от 100–150°C/мин до ~5000°C/мин в продуктах опы-

Таблица 2. Условия опытов и соотношение фаз в продуктах экспериментов

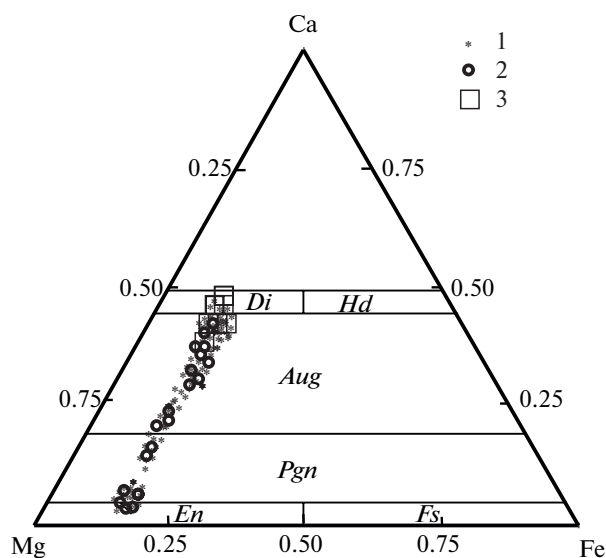
Опыт	Исходный материал	$T_1$ , °C	$t_1$ , мин	$T_2$ , °C	$t_2$ , мин	Установка	Продукты опытов, об. %						Mg# <sub>Amf</sub>	$fO_2$ NNO+		
							Glass	Hbl	Срх	Орх	Ol	Spl			Phl	
Наплавление исходных стекол																
129	5738	1250	240			УВГД	62	24	8			1	3		1.61	
136	5738	1250	1440			УВГД	63	26	7			0.1	3		1.56	
148	5738	1250	240			УВГД-q	100								0.36	
Опыты при постоянной температуре																
152	148	1200	30	980	30	УВГД-q	94	0.1	4.6	1	1	0.1		0.799	0.10	
156	148	1200	30	980	240	УВГД-q	92.6		5.5	1.4	0.5	0.1			0.30	
165	148	1200	30	960	10	УВГД-q	94.8	1.4	1.8	1	1	0.1		0.799	0.40	
163	148	1200	30	960	30	УВГД-q	87.7	2.7	5	0.5	3	0.1		0.790	0.60	
164	148	1200	30	960	240	УВГД-q	85	0.5	7		5.5	0.1	3	0.801	-0.10	
161	136	1200	30	980	10	УВГД-q	100								1.30	
149	129	1200	30	980	40	УВГД-q	95	0.6	0.3		3.8	0.1		0.800		
167-s	136	1200	30	960	30	УВГД-q	88	7.2	4.2		0.3	0.1		0.803	0.40	
167-c							91	9						0.813		
Опыты с колебаниями температуры*																
150	129	5**	980	30	970	20	УВГД-q	91.6	2.7	4.5	0.8		0.4		0.774	1.10
130	129	3	980	30	960	20	УВГД	74	20	3			1	2	0.805	
170	148	3	980	30	960	30	УВГД-q	85	0.5	13	1.5		0.1			0.7
172	148	3	960	30	940	30	УВГД-q	85.4	7	7	1	1	0.1		0.750	0.40

Примечание. УВГД – установка высокого газового давления, УВГД-q – с быстрой закалкой. Glass – стекло, Hbl – роговая обманка, Срх, Орх, – клино-(орто)пироксен, Ol – оливин, Spl – шпинель. \* Начальная температура в течение 30 мин была 1200°C, \*\* число циклов.

тов исчезают закалочные фазы с объемным содержанием, достигающим при медленной закалке более 25 об.%, среди которых преобладает амфибол (табл. 2). В работе (Симакин, Шапошникова, 2017) отбор из множества закалочных фаз кристаллов амфибола, кристаллизовавшихся в основную стадию эксперимента при  $P = 300$  МПа, основывался на размере и составе кристаллов и был в значительной степени субъективным.

**Стекло** после опытов имеет бурю окраску, оптически прозрачно. С увеличением степени кристаллизации в стекле появляются пузыри за счет выделения избыточной воды. В стекле отсутствуют закалочные фазы. В стеклах опытов с медленной закалкой: оп. 164 и 130 (табл. 2) – присутствуют тонкие пластинки флогопита, а в оп. 164 – и сростки скелетных кристаллов амфибола и кли-

нопироксена. По сравнению с исходным, состав стекла в опытах с быстрой закалкой изменялся незначительно: содержание  $SiO_2$  56–57 мас.% практически не меняется,  $Na_2O$  возрастает до 4 мас.%,  $MgO$  снижается до 3.2 мас.% и  $FeO$  до 4.6–5 мас.%. Степень окисления экспериментальных образцов, состоящих в основном из стекла, оценивалась как средняя по фазам. В опытах на установке с быстрым закачиванием с исходно восстановленными стеклами степень окисления практически не менялась, за исключением оп. 164, в котором она немного понизилась (табл. 2). Исходно окисленные стекла в подобных опытах восстанавливались на 0.1–0.4 лог.ед. Опыт 130 с окисленным стеклом проходил в установке с медленной закалкой, поэтому степень окисления его продуктов не изменилась.



**Рис. 2.** Составы экспериментальных пироксенов на классификационной диаграмме (*Di* – диопсид, *Hd* – геденбергит, *Aug* – авгит, *Pgn* – пижонит, *En* – энстатит, *Fs* – ферросиллит): 1 – составы экспериментальных пироксенов из разных опытов, 2 – составы из 30 мин оп. 163 (см. табл. 2), 3 – 240 мин – со временем составы клинопироксена приближаются к диопсиду-авгиту.

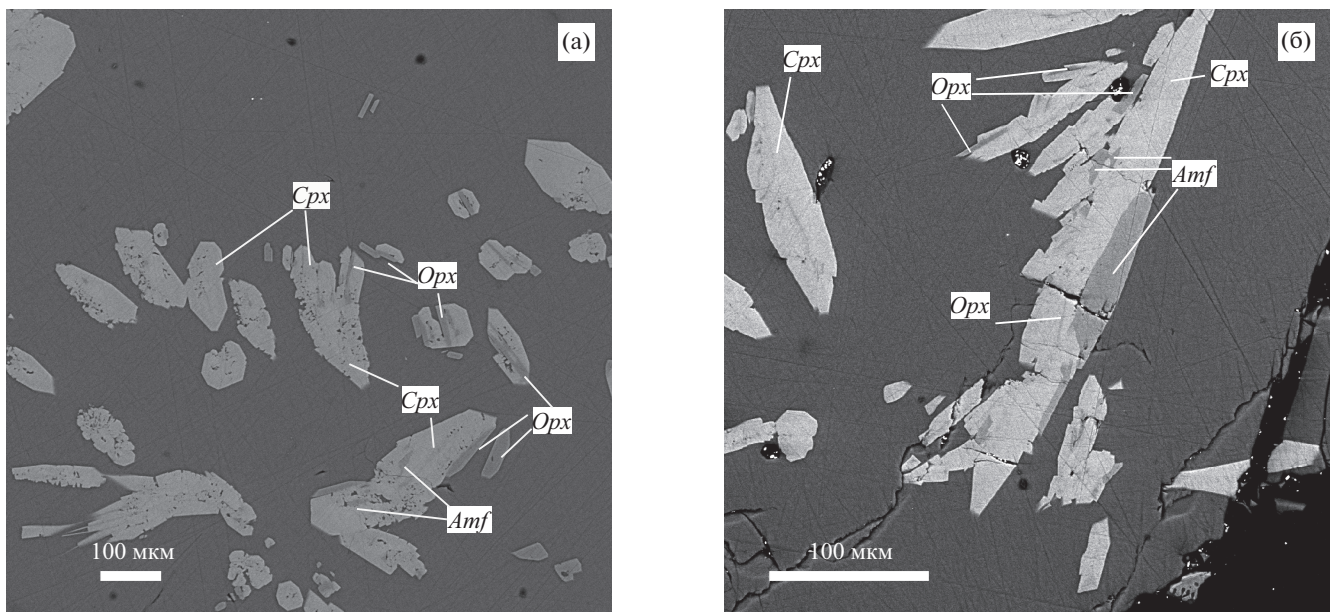
**Шпинель** наблюдалась во всех экспериментах. Обычно зерна шпинели (октаэдры или их скелетные формы) равномерно рассеяны по образцу. Размер зерен порядка микрона и менее, поэтому точно измерить их состав сложно. В кристаллах наблюдается повышенное содержание Fe, Mg, Al, Cr, Ti, что позволяет нам отнести его к шпинели, обогащенной магнетитовым миналом с небольшим количеством  $MgAl_2O_4$  и хромшпинелевого компонента.

**Оливин** присутствует во всех опытах с низкой летучестью кислорода  $NNO + 0.14$ , тогда как с  $NNO + 1.34$  только в оп. 149. Состав оливина отвечает  $Fo_{83-86}$ , что близко к  $Fo_{84-85}$ , отмеченному ранее для оливинов, образовавшихся при  $P = 200$  МПа (Симакин и др., 2009). По данным (Krawczynski et al., 2012), температура ликвидусной кристаллизации оливина около  $1120^\circ\text{C}$ . Переохлаждение для оливина в условиях опытов составляло  $130\text{--}180^\circ\text{C}$ . В связи с большим переохлаждением кристаллы оливина имеют скелетную форму. Их размер вдоль удлинения увеличивается с ростом выдержки от 20 до 100 мкм. Оливин является проходящей фазой, который в равновесных условиях замещается другими темноцветными фазами при температуре ниже  $\sim 1000^\circ\text{C}$  (расчеты по MELTS (Симакин и др., 2009)). Таким образом, в экспериментах при  $980\text{--}960^\circ\text{C}$  оливин является метастабильной

фазой и в режиме колебаний температуры, увеличивающей скорость перекристаллизации и достижения равновесных ассоциаций, он исчезает.

**Пироксен** кристаллизовался во всех экспериментах. Составы пироксенов лежат на конноде ( $Di_{80}Hd_{20}\text{--}En_{80}Fs_{20}$ ), клинопироксен преобладает над ортопироксеном. С увеличением времени выдержки твердые растворы приближаются к крайним составам (рис. 2). В коротких опытах в центре кристаллов клинопироксена степень окисления железа (из стехиометрии) составляет  $Fe^{3+}/Fe_{\text{total}} = 0.47 \pm 0.05$ , увеличиваясь к краям кристалла до  $0.5\text{--}0.6$ . При низкой летучести кислорода часто, особенно в коротких опытах, наблюдаются продукты распада пижонита, в которых ортопироксен образует тонкие ламели в клинопироксене. В длительных опытах клинопироксен очищается от вростков, образуя полосчатые сростания с ортопироксеном (рис. 3а) или чистые кристаллы. При  $T = 960^\circ\text{C}$  и длительной выдержке ортопироксен исчезает, а при  $T = 980^\circ\text{C}$  продолжает расти. В коротких опытах при повышенной фугитивности кислорода ортопироксен отсутствует, а при длительной выдержке появляется ортопироксен в сростках с клинопироксеном. Температура ликвидусной кристаллизации клинопироксена по (Krawczynski et al., 2012) около  $1060^\circ\text{C}$  и, согласно расчетам по MELTS, она слабо зависит от  $fO_2$ , т.е. начальное переохлаждение в всех опытах высокое и составляет  $80\text{--}120^\circ\text{C}$ . В связи этим пироксены в  $10\text{--}30$ -минутных опытах имеют удлиненную скелетную форму, которая со временем при уравнивании изменяется на таблитчатую.

Амфибол является главным объектом исследования. Опубликованная ранее оценка температуры ликвидусной кристаллизации амфибола при 300 МПа и  $fO_2$  около  $NNO + 1$  составляет  $980\text{--}990^\circ\text{C}$ . Результаты опытов при  $fO_2 = NNO + 1.56$  согласуются с этой оценкой: при температуре  $980^\circ\text{C}$  амфибол в количестве  $0.6$  об.% преобладает над клинопироксеном и образует с ним сростки и отдельные, хорошо ограненные кристаллы. В оп. 150 с пятью колебательными циклами  $980^\circ\text{C}$  (20 мин)– $970^\circ\text{C}$  (20 мин) наблюдается две генерации амфибола: (1) крупные кристаллы в сростании с клинопироксеном, (2) небольшие сростки с орто- и клинопироксеном. В оп. 167 при  $960^\circ\text{C}$  амфибол образует футляровидные кристаллы.



**Рис. 3.** BSE-изображения продуктов экспериментов с быстрой закалкой: (а) — оп. 170: ортопироксен и клинопироксен при практически полном отсутствии амфибола, (б) — оп. 163: сростки *Cpx* и амфибола с некристаллографической границей, (в) — оп. 149: сросток амфибола и клинопироксена, в стекле скелетные кристаллы оливина.

Их размер вдоль удлинения достигает более 200 мкм, ромбовидные сечения имеют размер до 100 × 100 мкм.

В серии опытов в восстановительных условиях при  $fO_2 = NNO + 0.36$  амфибол не образует самостоятельных кристаллов, а лишь включения в клинопироксене (рис. 3а) и сростки с ним с округлой межфазной границей (рис. 3б). При температуре 980°C амфибол в незначительных количествах присутствует при длительности опыта 30 мин, а при выдержке 4 ч исчезает. При 960°C его объемная доля растет до 2.7%. В оп. 164, в котором  $fO_2$  оценивается на уровне  $NNO - 1$ , за 4 ч она снижается до следовых количеств (0.5 об.%). До этого же уровня понижается содержание амфибола в оп. 170 при  $fO_2 = NNO + 0.7$  в температурном интервале 960–980°C. Границы между амфиболом и клинопироксеном, образовавшиеся в условиях пониженной летучести кислорода, имеют некристаллографический характер. Исходя из их морфологии, трудно решить, образовались они в результате заме-

щения или обрастания частичного растворенного амфибола клинопироксеном.

Составы амфибола, кристаллизующего при различных условиях, близки (табл. 3) и соответствуют магнезиогастингситу — моноклинному Ca-амфиболу с содержанием  $Fe^{3+} > Al^6$ . Его усредненная формула  $Na_{0.6}Ca_{1.6}Mg_{3.8}(Ti, Cr, Al)_{0.2}Fe^{3+}_{0.9-1}Si_{6.2-6.5}Al_{1.8-1.5}O_{22}(OH)_2$ . По результатам кристаллохимических расчетов методом 13eCNK (Leake et al, 1997) содержание двухвалентного железа и октаэдрического алюминия довольно низкое. Часто рассчитанное содержание  $Fe^{2+}$  снижается до нуля. Наиболее значительно отличаются по составу амфиболы из оп. 149 (рис. 3в): содержание глинозема в них примерно на 1.5 мас.% мень-



Таблица 3. Составы экспериментальных амфиболов (мас.%)

Компоненты	129		136		152		165			163			164				149			
	(4)	**	(3)	**	1	2	1	7	9	6	7	1	2	3	9-q	22-c	7*	16*	19-s	
SiO <sub>2</sub>	45.01	1.29	43.87	1.74	45.37	44.48	47.49	46.60	44.91	45.14	46.66	45.81	42.29	43.39	43.54	43.64	43.21	45.21	43.09	
TiO <sub>2</sub>	0.93	0.11	1.05	0.18	1.45	1.35	1.15	0.96	1.35	1.33	1.29	1.49	1.22	0.98	0.99	1.27	1.55	1.26	1.52	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.48	0.77	11.15	1.11	10.05	9.89	7.82	9.39	10.02	10.88	9.80	10.65	10.42	10.89	13.84	9.75	9.59	9.61	9.31	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.37	0.23	0.17	0.31		0.24	0.41		0.29	0.34						
FeO	9.95	0.38	10.99	0.46	8.68	7.32	7.95	7.91	7.99	8.53	8.57	8.50	8.62	8.65	11.33	8.74	9.32	8.88	8.49	
MgO	15.81	1.22	12.43	2.25	17.56	18.12	18.72	17.96	17.74	17.04	18.08	18.61	15.86	16.74	12.53	16.83	16.20	17.64	17.66	
CaO	9.99	0.28	11.09	1.67	11.54	10.59	10.29	11.43	10.94	11.04	10.90	10.33	10.52	11.16	11.26	12.00	11.65	11.09	10.71	
Na <sub>2</sub> O	2.05	0.29	1.94	0.32	2.17	2.45	1.89	2.16	2.00	2.30	2.30	2.52	2.55	2.50	2.23	2.63	1.98	2.13	2.58	
K <sub>2</sub> O	0.39	0.11	0.38	0.13	0.32	0.31	0.44	0.60	0.35	0.48	0.39	0.17	0.40	0.37	0.51	0.43	0.40	0.36	0.37	
Сумма	95.92		93.07		97.51	95.05	95.91	97.42	95.53	97.12	98.49	98.36	92.21	95.08	96.47	96.04	94.58	96.66	94.28	

Окончание таблицы 3 (вправо)

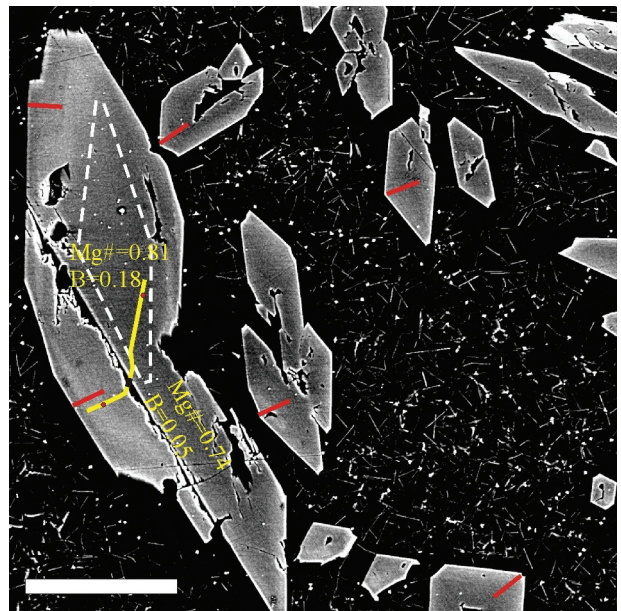
Компоненты	167										150			130				170			172						
	167-с					167-s					9-s*			10*				9*			11*		12*		13-s*		
	1-c*	2*	3*	4*	5-s*	28	31	3-c*	9-s*	4-c*	9*	10*	11*	12*	13-s*	3	1	1	1	18							
SiO <sub>2</sub>	47.04	45.39	46.17	45.49	45.42	45.03	45.94	42.34	43.86	43.81	45.07	44.32	44.39	44.71	43.68	45.78	44.06	44.73	45.73								
TiO <sub>2</sub>	1.05	1.18	1.10	0.96	1.04	1.29	1.09	1.12	1.37	0.92	0.94	1.02	0.92	1.22	1.33	1.18	1.17	1.17	1.52								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.40	9.41	9.36	9.92	9.92	10.49	9.82	10.52	10.75	10.39	9.95	10.33	10.34	9.96	10.75	9.34	9.53	10.28	10.38								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.34	0.30	0.12	0.19						0.04			0.02	0.05								
FeO	8.11	7.17	7.49	7.06	7.46	7.70	8.16	9.11	9.16	8.00	6.96	7.94	8.10	7.35	9.26	8.14	7.62	9.65	10.47								
MgO	19.06	18.76	18.60	17.71	18.12	18.05	18.17	17.85	16.95	16.96	17.59	17.17	17.83	17.75	16.13	16.79	17.34	16.87	16.47								
CaO	10.35	10.48	10.48	11.41	11.38	10.26	9.93	10.85	11.32	11.87	11.64	11.36	10.91	11.59	12.38	11.93	10.98	10.74	10.86								
Na <sub>2</sub> O	2.03	1.80	1.94	2.03	2.31	2.31	2.41	2.21	2.43	2.17	2.05	2.15	2.29	1.67	2.39	2.37	2.34	2.35	1.95								
K <sub>2</sub> O	0.28	0.37	0.37	0.29	0.44	0.50	0.42	0.39	0.31	0.42	0.42	0.43	0.31	0.27	0.38	0.22	0.31	0.51	0.33								
Сумма	97.68	94.85	95.58	94.99	96.10	96.02	96.56	95.00	96.79	94.56	94.63	94.73	95.09	94.54	96.30	95.98	93.70	96.56	97.74								

Примечание. Для опытов 129 и 136 в скобках — количество усредненных анализов. с — центральная, s — крайняя часть кристалла.  
 \*\* Среднеквадратичное отклонение; \* профиль кристалла.

ше, чем среднее содержание в амфиболах из остальных опытов.

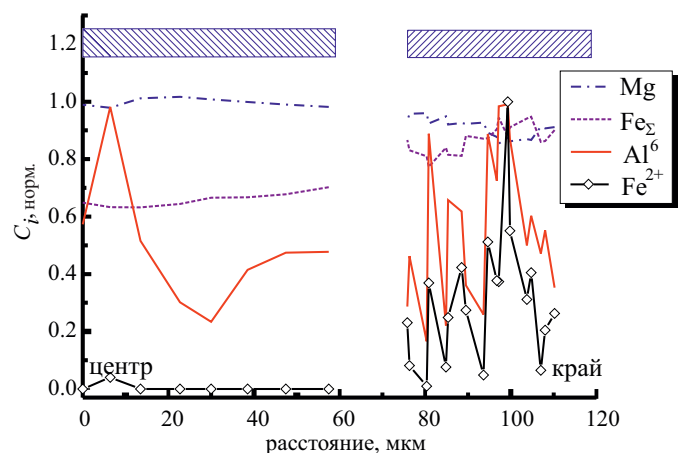
В оп. 130 с медленной закалкой (высоким  $fO_2$ ) при колебаниях температуры выросло несколько кристаллов амфибола с хорошо выраженной зональной структурой на BSE-изображениях (рис. 4). В основном наблюдаются две зоны с четкой границей между ними, в одном кристалле обнаружены три зоны. На рис. 5 нанесены результаты микрозондового анализа крупного кристалла амфибола из оп. 130, а на рис. 6 – результаты его кристаллохимического пересчета. На графике 5 явно выделяется зона плавного нарастания общего содержания железа и снижения магния. В этой зоне можно отметить падение рассчитанного по стандартной 13eCNK модели концентрации  $Fe^{2+}$  до нуля. Краевая зона характеризуется мелкомасштабными колебаниями содержания магния, железа и рассчитанного  $Al^6$ , что позволяет отнести ее к закалочной кайме. Колебания состава можно объяснить высокой скоростью кристаллизации при закалке, вызывающей локальные градиенты концентраций и приводящей к появлению подобия ритмической зональности. Светлая полоса на BSE-изображении (рис. 4), видимо, отвечает локальному максимуму содержания железа на границе зоны закалки. На рис. 4 отрезок, отвечающий размеру многочисленных закалочных кристаллов, отложен в сечении равновесного кристалла. Видно, что размер каймы немного больше, чем типичный размер закалочных кристаллов. Это может быть связано со временем задержки нуклеации последних.

Предложенная интерпретация зонального строения амфибола из оп. 130 позволяет оценить скорость кристаллизации амфибола в направлении удлинения, предположительно вдоль кристаллографического направления  $c$ . Если связать плавные колебания содержания октаэдрического алюминия с колебаниями скорости роста, то первый и второй максимумы содержания отвечают максимумам скорости при  $T=960^\circ C$ , а три минимума отвечают  $T=980^\circ C$ . Таким образом, время полной кристаллизации амфибола меньше на время задержки зарождения кристалла, которое меньше полупериода колебания. Скорость роста ( $U$ ) можно оценить как  $L/(3 \times 3600 \text{ с}) < U < L/(2.5 \times 3600 \text{ с})$ . Приняв  $L = 80 \text{ мкм}$ , получим  $U = (7.4 - 8.9) \times 10^{-7} \text{ см/с}$  ( $0.44 - 0.55 \text{ мкм/мин}$ ) при среднем переохлаждении около  $15^\circ C$ . Еще большую скорость роста



**Рис. 4.** Крупные кристаллы амфибола, образовавшиеся в оп. 130 при колебаниях температуры и повышенной летучести кислорода.

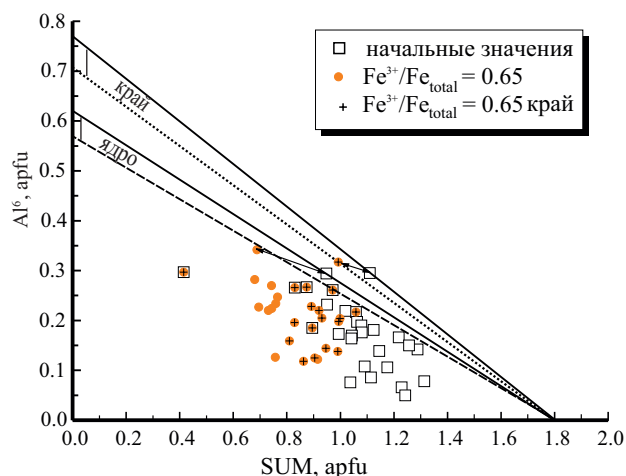
Пунктиром отмечено магниальное ядро, образовавшееся во время основной стадии эксперимента. Красные отрезки (длина 22 мкм) – характерный линейный размер закалочных кристаллов. Включения стекла маркируют неустойчивость роста при максимальной скорости кристаллизации в процессе закалки. Ломанная прямая – профиль съемки на микрозонде, точки на профиле отвечают максимальным значениям  $Al^{6*}$ . Масштабный прямоугольник – 100 мкм.



**Рис. 5.** Распределение нормированных концентраций и рассчитанных параметров по стандартной 13eCNK модели на профиле.

Разрыв отвечает трещине на рис. 4.

демонстрирует амфибол в оп. 149 (рис. 3в). В этом опыте из окисленного расплава при  $980^\circ C$  за 40 мин образовались сростки удлиненных кристаллов клинопироксена и амфибола с полудлиной около 250 мкм и шириной 16 мкм, что отвечает скорости роста



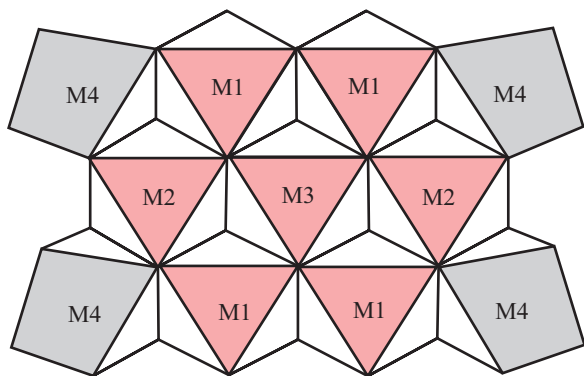
**Рис. 6.** Состав кристалла амфибола из оп. 130. Показаны результаты пересчета по модели 13eCNK-Ti с минимальной корректировкой параметров и с пересчетом «окисленных» составов к  $Fe^{3+}/Fe_{total} = 0.65$  (залитые кружки). Прямые на графике отсекают различные значения  $Al^{6*}$  на оси ординат.

не менее  $1.0e-05$  см/с (6.3 мкм/мин). Ранее нами была получена существенно меньшая оценка скорости роста кристаллов амфибола при  $P_{H_2O} = 200$  МПа в  $0.9e-07$  см/с (Симакин и др., 2009).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Содержание алюминия в октаэдрической координации и амфиболовый барометр

Согласно структурным исследованиям, высокозарядные катионы  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  входят преимущественно в октаэдрическую позицию M2 (рис. 7) структуры амфибола с емкостью 2 форм.ед. (Leake et al., 1997; Della Ventura et al., 2005). Геобарометр (Simakin et al., 2012) основан на предположе-



**Рис. 7.** Катионные позиции в кристаллографической ячейке амфибола, кремнекислородная лента продолжается в вертикальном направлении. Из позиции M2 избыток титана переходит в позицию M1, а магния в M4 (B).

нии, что содержание алюминия в октаэдрической позиции имеет отрицательную линейную корреляцию с суммарным содержанием остальных многозарядных катионов. Можно рассчитать предельное при заданном давлении содержание  $Al^{6*}$ , экстраполировав параметр суммы ( $SUM = Ti^{4+} + Fe^{3+} + V^{3+} + Cr^{3+}$ ) к нулю вдоль прямой, ограничивающей множество точек состава амфибола на диаграмме SUM– $Al^{6*}$  сверху. Граничная прямая для определенности проводится через точку ( $SUM = 1.8 < 2$ ,  $Al^{6*} = 0$ ), выбранную эмпирически, исходя из ранее полученных экспериментальных данных и составов природных магматических кальциевых амфиболов. Зависимость предельных содержаний от давления  $Al^{6*}(P)$  откалибрована по экспериментальным данным (Simakin et al., 2012).

Для расчета кристаллохимической формулы кальциевого амфибола с обобщенной формулой  $A_{0-1}B_2C_5T_8O_{22}(OH,F,Cl)_2$  используется метод 13eCNK (Leake et al., 1997), основанный на предположении, что крупные катионы Ca, Na, K не входят в октаэдрические позиции M1, M2, M3 (C), а мелкие катионы – в позиции A и B (M4) (рис. 7). Тогда сумма катионов (Al + Si) в тетраэдрической позиции T и в позициях M1, M2, M3 составляет 13. При расчете анализ амфибола представляется в атомарных количествах и нормируется так, чтобы сумма катионов, за исключением Na, K и Ca, составляла 13. После этого вычисляется количество окисного железа так, чтобы суммарное количество атомов кислорода составляло 23 ( $22O^{2-} + 2(OH^-)$ ). От надежности этого кристаллохимического расчета зависит оценка степени окисления железа, а значит и параметра SUM, а также содержание  $Al^{6*}$ . Метод 13eCNK имеет следующие недостатки.

1. При вхождении большого количества титана в амфиболы он, помимо позиции M2, заполняет позицию M1 (рис. 7), причем гидроксил заменяется на  $O^{2-}$  (оксиамфибол) (Hawthorne et al., 1998). Согласно (Hawthorne et al., 1998), пороговым является содержание титана 0.13 apfu. При более высоком содержании титан входит в виде оксиамфибола, тем самым увеличивая количество эффективных атомов кислорода на формульную единицу амфибола:

$$O_{\Sigma} = 23 + 2(Ti - 0.13). \quad (4)$$

В модифицированной версии метода 13eCNK-Ti мы учли эту поправку, а также

в параметре SUM учитываем только титан в позиции M2:

$$\begin{aligned} \text{Ti} < 0.13: \text{SUM} &= \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} + \text{Cr}^{3+}, \\ \text{Ti} > 0.13: \text{SUM} &= 0.13 + \text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} + \text{Cr}^{3+}. \end{aligned} \quad (5)$$

Коррекция на высокое содержание титана ведет к значительному росту оценки содержания окисного железа и октаэдрического алюминия в амфиболе. В работе (Gualda, Vlach, 2005) показано, что поправка на вхождение титана позволила воспроизвести кристаллохимическую формулу керсутита, определенную прямыми методами.

2. Иногда наблюдается переход части мелких катионов (чаще всего,  $\text{Mg}^{2+}$  в высокомагнезиальных амфиболах) в позицию M4 (или B) (рис. 7), нарушающий постулаты модели 13eCNK (например, Adam et al., 2007; Della Ventura et al., 2005). Этот эффект трудно учесть без дополнительных исследований, например, определения степени окисления железа в амфиболе инструментальными методами. Однако, нетрудно показать, что такой неучтенный в методе 13eCNK переход ведет к завышению степени окисления железа и занижению содержания  $\text{Al}^6$ . Некоторые анализы не удается пересчитать корректно, поскольку даже полное окисление железа ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1$ ) не обеспечивает баланс зарядов катионов и суммы кислорода. Переход части катионов из позиции C в B можно учесть, увеличивая сумму в нормировке до  $13(1 + \delta)$ . Приложение этого приема можно продемонстрировать на примере кальциевых амфиболов из работы (Spearg, 1971), синтезированных в гидротермальных условиях при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  МПа, в диапазоне температур  $T = 750\text{--}883^\circ\text{C}$  и летучестях кислорода  $f\text{O}_2 = \text{QFM}$  и  $f\text{O}_2 = \text{HM}$ . Степень окисления железа определена методом мессбауэровской спектроскопии и составляет 0.12 и 0.4 соответственно. До поправки на переход катионов в позицию B степень окисленности железа составляет  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.34\text{--}0.49$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1$  при  $f\text{O}_2 = \text{QFM}$  и  $f\text{O}_2 = \text{HM}$  соответственно. Необходимые для коррекции значения  $\delta$  (0.013–0.035) соответствуют переходу в позицию B малых катионов (преимущественно  $\text{Mg}^{2+}$ ) в количестве 0.18–0.19 и 0.45 apfu при  $f\text{O}_2 = \text{QFM}$  и  $f\text{O}_2 = \text{HM}$  соответственно. Вычисленные при разных летучестях кислорода значения SUM для всех амфиболов оказались в диапазоне 0.39–0.48, при этом величины отношения  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  для  $f\text{O}_2 = \text{HM}$  составили  $0.102 \pm 0.003$ , а для

$f\text{O}_2 = \text{QFM} - 0.325 \pm 0.009$ . Таким образом, в процессе окисления происходило увеличение магнезиальности амфибола, поэтому высокая магнезиальность не всегда говорит о высокой температуре образования амфибола. В рассмотренном примере модельные отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  завышены относительно инструментальных значений. Согласно (Gualda, Vlach, 2005), рассчитанные отношения в основном занижены, что можно связать с образованием оксиамфиболов по реакции:



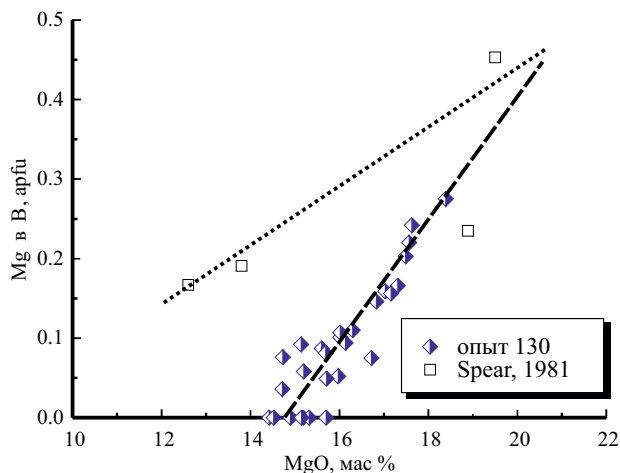
В крупных однородных по составу кристаллах магматического амфибола степень окисления железа можно определить методами мокрой химии. В кристаллах амфиболов из лампрофиров (Hauser et al., 2010), по данным мокрой химии, степень окисления железа очень мала и составляет для двух групп анализов  $0.181(\pm 0.04)$  и  $0.031(\pm 0.02)$ . Чтобы уравнивать расчетные значения с измеренными, нужно предположить заполненность позиции B малыми катионами в количестве  $0.03(\pm 0.02)$  и  $0.18(\pm 0.05)$  apfu для первой и второй групп соответственно. Кристаллы амфиболов из андезитов и базальтов вулканов Шивелуч и Безымянный зональны и имеют небольшой размер, поэтому опубликованные анализы (Иванов, 2008), полученные методом мокрой химии, неточны. Для амфиболов влк. Шивелуча могут быть использованы только два анализа, согласно которым отношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  равно 0.86 и 0.55. Эти отношения воспроизводятся при B, равном 0 и 0.146, соответственно. В четырех остальных анализах завышено содержание кремнезема, в результате чего даже при B = 0 стехиометрия не соблюдается и (при  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1$  сумма кислорода меньше 23) при этом измеренное отношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  составляет  $0.48(\pm 0.02)$ . Железо в амфиболах влк. Безымянный (Иванов, 2008) также в среднем достаточно восстановленное с  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.46(\pm 0.04)$ . Для части анализов, допускающих кристаллохимический пересчет, соответствие достигается при B =  $0.15(\pm 0.04)$ .

Таким образом, кристаллохимический пересчет методом 13eCNK дает максимальную оценку степени окисления железа. Учет заселенности позиции B позволяет минимально скорректировать оценку, обеспечив баланс по кислороду при полностью окисленном железе. Калибровка амфиболового барометра была произведена с использованием стан-

дартного  $^{13}\text{C}$ НК метода. Для улучшения достоверности калибровки и использования мономинерального амфиболового барометра необходимы данные локального определения степени окисления железа в экспериментальных и природных кристаллах амфибола.

*Кристаллохимия экспериментальных амфиболов*

Большой размер кристалла амфибола, образовавшегося в оп. 130 с использованием методики колебания температуры, позволил изучить его зональность. Ядро кристалла имеет высокую магнезиальность  $\text{Mg}\# = 0.81$ , а кайма  $\text{Mg}\# = 0.74$ . В нескорректированных анализах среднее минимальное значение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.65$ . В магнезиальном ядре среднее нескорректированное значение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.97 \pm 0.02$ . Степень окисления расплава не испытывала значительных изменений, поэтому завышенные значения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ , вероятно, связаны с переходом части магния в позицию В. Коррекция кристаллохимических пересчетов к величине  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.65$  требует значений параметра В, пропорциональных магнезиальности локального состава амфибола (рис. 8). Корректность предложенного пересчета требует подтверждения независимыми методами. Важно, что пересчеты не оказывают существенного влияния на величину параметра  $\text{Al}^{6*}$  (рис. 6). Отдельные точки отвечают  $\text{Al}^{6*} = 0.62/0.55$  (исходные/пересчитанные значения в магнезиальном ядре) и  $\text{Al}^{6*} = 0.77/0.70$  (точка в кайме обрастания, отвечающая максимальному переохлаждению). Второе значение отражает влияние большой начальной скорости роста кристалла



**Рис. 8.** Зависимость содержания магния в позиции В(M4), необходимой для корректировки степени окисления железа в амфиболе из оп. 130.

и не должно приниматься во внимание при калибровке. Анализ кристаллов в других экспериментах дал примерно такое же значение  $\text{Al}^{6*}$  в интервале 0.45–0.64. В среднем это несколько ниже нашей оценки при  $P = 300$  МПа в интервале 0.5–0.65 (Simakin et al., 2012; Симакин, Шапошникова, 2017), полученной ранее по несопоставимо менее точным данным. Лишь в одном оп. 149 наблюдаются амфиболы с низким содержанием глинозема, соответствующим значению  $\text{Al}^{6*} = 0.3$ . Эти амфиболы кристаллизовались со скоростью на порядок выше, чем в оп. 130 и, видимо, их состав испытал сильное влияние неизвестных кинетических факторов.

Вариации содержания алюминия в октаэдрической позиции от максимального значения до нуля при примерном равенстве суммы высокочarged катионов ( $\text{SUM} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{V}^{3+}$ ) (так называемый «дацитовый клюв»), ранее связывались с эффектом приближения состава расплава к дацитовому при закалке (Симакин, Шапошникова, 2017).

Настоящее исследование, в результате которого были выращены большие кристаллы, а часть опытов была проведена с быстрой закалкой, показало, что образование «дацитового клюва» не связано с закалкой, а обусловлено естественным ходом кристаллизации при относительном постоянстве состава расплава на главной стадии эксперимента. Вхождение алюминия в октаэдрическую позицию зависит от неучтенных кинетических факторов, при этом оно ограничено сверху величиной, пропорциональной давлению.

*Температура ликвидуса амфибола*

На рис. 9а показаны кривые ликвидусной кристаллизации амфибола при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200\text{--}500$  МПа для дацита (Cottrell et al., 1999), андезита (Krawchinsky et al., 2012) и базальта (Grove et al., 2003). Наши экспериментальные точки при 300 МПа и 940, 960 и 980°C находятся между метастабильной кристаллизацией амфибола на ликвидусе (Симакин, Шапошникова, 2017) и кривой появления амфибола (Krawchinsky et al., 2012) при  $f\text{O}_2 = \text{NNO}$ . В наших экспериментах кристаллизация амфибола начинается при 980°C как при  $f\text{O}_2 = \text{NNO} + 0.36$ , так и при  $f\text{O}_2 = \text{NNO} + 1.56$  (см. табл. 2). При 980°C в восстановительных условиях со временем появившийся амфибол исчезает, а при  $f\text{O}_2 = \text{NNO} - 0.1$  и 960°C поч-

ти исчезает. При  $fO_2 = NNO + 0.7$  в интервале температур от 980 до 960°C (средняя 970°C) амфибол остается в виде включений в клинопироксене 0.3 об.%. Ранние амфиболы, кристаллизовавшиеся из исходного расплава, обладают высокой магнезиальностью  $\approx 0.8$ . При кристаллохимическом пересчете они требуют обязательной минимальной коррекции с переходом части магния в позицию В. В 3-часовом эксперименте с колебаниями температуры (оп. 172, см. табл. 2) при низкой летучести кислорода магнезиальность амфибола снижается до 0.75. В оп. 130 при относительно высокой летучести кислорода и 2.5-часовой выдержке магнезиальность остается высокой ( $Mg\# = 0.805$ ).

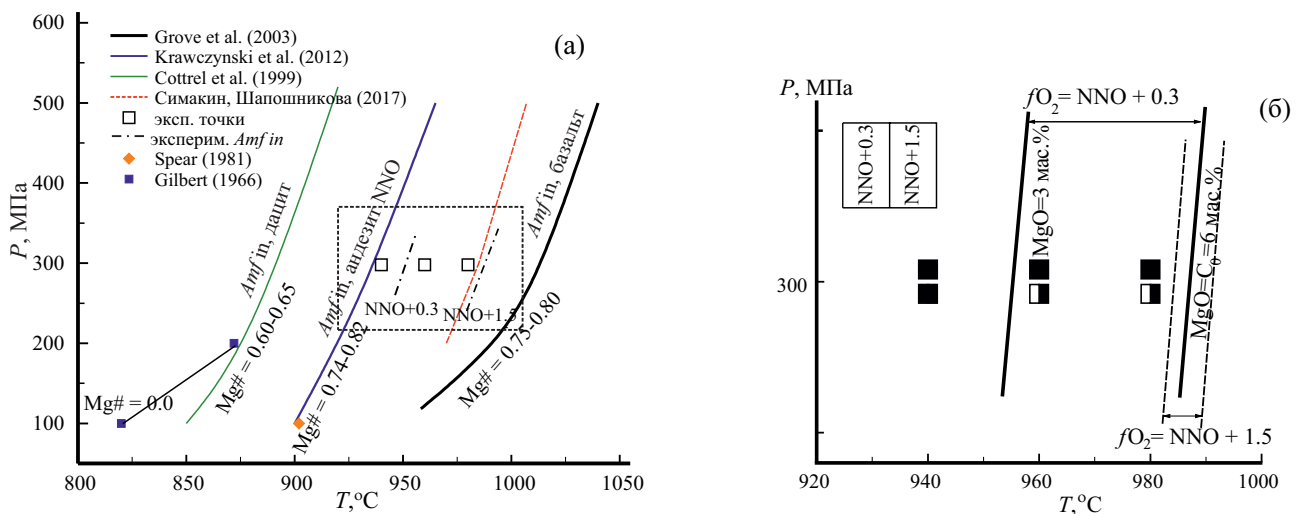
Эти наблюдения указывают на то, что из начального расплава кристаллизуются устойчивые магнезиальные амфиболы. Со временем за счет фракционной кристаллизации клинопироксена и оливина происходит снижение содержания MgO от 5–6 мас.% до примерно 3 мас.% (рис. 9б). Причем, если для амфибола температура экспериментов близка к ликвидусной, то клинопироксен и оливин кристаллизуются при больших переохлаждениях и не зависят от амфибола. Во время эксперимента происходит обмен  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  между расплавом и амфиболом — в окисленном расплаве с меньшим содержанием  $Fe^{2+}$  в кристалле сохраняется высокое содержание магния. В бо-

лее восстановленном расплаве амфибол становится неустойчив и растворяется, а вместо него кристаллизуется *Srx*. Эти фазовые отношения отображены рис. 9б.

Наши данные о дестабилизации амфибола в восстановленных расплавах согласуются с результатами Кравчинского и др. (Krawchinsky et al., 2012), которые установили, что при 200 МПа температура ликвидусной кристаллизации амфибола повышается от 960 до 990°C при росте летучести от NNO до  $NNO + 3$ . Понижение температуры ликвидусной кристаллизации амфибола на 30–40°C за счет восстановления расплава может вызвать смену амфиболсодержащих парагенезисов на безводные (*Srx* + *Orx* + *Ol*) в высокотемпературных водосодержащих магмах.

*Параметры образования амфиболов вулкана Шивелуч*

Полученные данные позволяют рассмотреть условия кристаллизации амфибола из высокомагнезиальных андезитов влк. Молодой Шивелуч. А.Г. Симакин и др. (Симакин и др., 2009) приводит описание образцов андезитов — источников изученных амфиболов. Составы амфиболов отражают широкий диапазон давлений их кристаллизации. Низкобарный амфибол, кристаллизация которого происходила в неглубокой камере, представлен амфиболом извержения 1964 г. (из коллекции



**Рис. 9.** Условия кристаллизация амфибола по экспериментальным данным. (а) квадраты — параметры наших экспериментов, залитые символы отвечают условиям разложения амфибола на безводные фазы: квадраты — железистый (Gilbert, 1966), ромб — смешанный амфибол из апобазальтовых амфиболитов (Spearg, 1981). (б) интерпретация наших опытов при разных летучестях кислорода. Верхний ряд символов отражает повсеместное появление амфибола в коротких, нижний ряд — его растворение при  $T > 940^\circ\text{C}$  в длинных экспериментах,  $fO_2 = NNO + 0.3$ . Парные пунктирные и сплошные линии обозначают границы появления амфибола в исходном расплаве (примерно 6 мас.% MgO) и в расплаве после кристаллизации пироксенов и оливина (3 мас.% MgO) при  $fO_2 = NNO$  и  $NNO + 1.5$  соответственно.

А.Д. Бабанского). Этот амфибол со средней магнезиальностью ( $Mg\# = 0.72$ ) замещает ортопироксен. В отдельных точках наблюдается высокое содержание ванадия (до 0.23 мас.%). Средняя степень окисленности железа в некорректированных точках составляет 0.57. Для некоторых точек потребовалась начальная коррекция ( $Fe^{2+} = 0$  при  $B = 0$ ). При заселенности  $B = 0.08-0.15$  отношение  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  смещается к 0.57. Результаты коррекции не влияют на оценку значения  $Al^{6*} = 0.52$ , отвечающего давлению 200–300 МПа.

В базальтах из центра извержения 3600 ВР (Воынец и др., 1997; образец любезно предоставлен Т.Г. Чуриковой) наблюдаются вкрапленники амфибола наряду с оливином. Нами исследован зональный вкрапленник амфибола с железистой зоной ( $Mg\# = 0.60$ ) на границе ядра с магнезиальной каймой,  $Mg\# = 0.73$ . В ядре нескорректированное значение  $Fe^{3+}/Fe_{total} = 0.57 \pm 0.05$ , которое близко к типичному значению, установленному методом мокрой химии (Иванов, 2008). Начальное отношение в кайме  $Fe^{3+}/Fe_{total} = 0.83 \pm 0.08$  можно скорректировать до средней величины отношения при значении параметра  $B = 0.1$ . Неопределенность в интерпретации не влияет на оценку давления 0.92 ГПа, эквивалентного глубине 32 км. Это и последующие значения давления были пересчитаны на глубину с использованием плотностного разреза в районе Ключевского вулкана по (Fedotov et al., 2010).

Высокие значения давления получаются при расчетах для составов амфиболов из мафических включений преимущественно пироксенитового состава с западного склона влк. Шивелуч (протока Карина). Так, в одном, хорошо изученном образце амфиболы в оболочке ксенолита имеют  $Mg\# = 0.63$ , а в центре  $Mg\# = 0.85$ . Давление кристаллизации амфибола оценено в 0.7–0.8 ГПа (26–29 км). Согласно двупироксеновому термобарометру (Putirka, 2008), температура равновесия клинопироксена и ортопироксена (880–920°C) ниже температуры ликвидусной кристаллизации амфибола, а давление составляет 500–600 МПа (18.5–22 км). Таким образом, изученное пироксенитовое включение является кумулатом, а не мантийным ксенолитом.

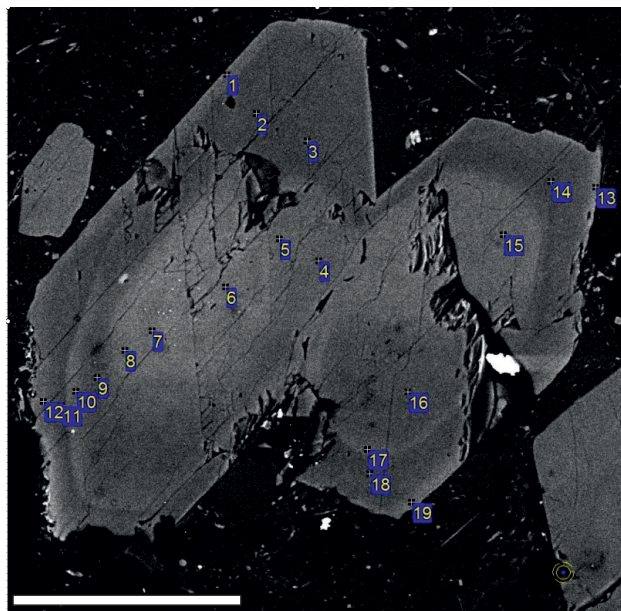
Самые высокобарные амфиболы отмечены в экструзиях Красная и Каран. Вкрапленники амфибола из обр. 5738 (экструзия Каран) имеют давление 1 ГПа (глубина около 36 км), 500 МПа (18.5 км), а кайма обрастания —

200 МПа (7.8 км). Средние минимальные нескорректированные расчетные значения  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  составляют 0.60. В более магнезиальных составах нескорректированные значения  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  выше и составляют около 0.8. Сросток зональных кристаллов амфибола из обр. 5740 (экструзия Красная) (рис. 10) отвечает давлению кристаллизации ядра 1.38 ГПа (48 км) (рис. 11). Железистое ядро имеет магнезиальность, равную 0.57, нескорректированную степень окисления железа  $Fe^{3+}/Fe_{total} = 0.49$ . В другом вкрапленнике из обр. 5740 среднее минимальное нескорректированное значение  $Fe^{3+}/Fe_{total} = 0.45$ ,  $Mg\# = 0.61$ ,  $P = 600$  МПа (22 км). Очень низкая магнезиальность ( $Mg\# = 0.57$ ) ядра кристалла из экструзии может свидетельствовать о риолитовом составе материнского расплава и корректность величины  $P = 1.38$  ГПа остается под вопросом. Однако максимальное давление составляет не менее 1 ГПа.

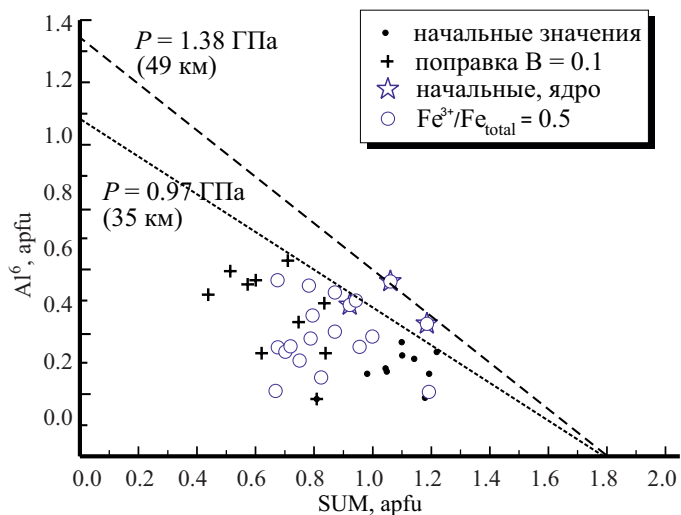
В работе (Levin et al., 2014) приводятся оценки глубины начала кристаллизации наиболее примитивных расплавов влк. Ключевской: по клинопироксену и оливину в  $1.2 \pm 0.1$  ГПа (глубина 40 км), по ортопироксену и оливину в  $1.39 \pm 0.2$  ГПа (глубина 49.4 км). Эти оценки соответствуют геофизическим данным о существовании сейсмической границы на глубине 50 км, определенной по времени прихода волн дальних землетрясений, испытавших  $p$ - $s$  конверсию на границе скачка импеданса (плотности пород) (Levin et al., 2014), вблизи которой предположительно накапливается магма, вызывая сейсмическую активность (рис. 12).

Глубины 18–26 км, соответствующие диапазону давления 500–700 МПа, согласуются с глубинами магматических камер под ЦКД по данным сейсмической томографии (Koulakov, 2012). На глубинах 17–29 км отмечается обширная аномалия с высокими значениями отношения  $V_p/V_s$  (пониженными скоростями поперечных волн). Вторая аномалия зафиксирована на глубине около 7 км, а отвечающее ей давление 200 МПа также представлено в оценках условий кристаллизации амфибола (рис. 12).

Наиболее высокобарные амфиболы, встречающиеся во вкрапленниках голоценовых экструзий влк. Шивелуч, отвечают глубинам не менее 33–38 км. Глубина границы Мохо в районе ЦКД определяется по сейсмическим данным неоднозначно. Слой между сейсми-

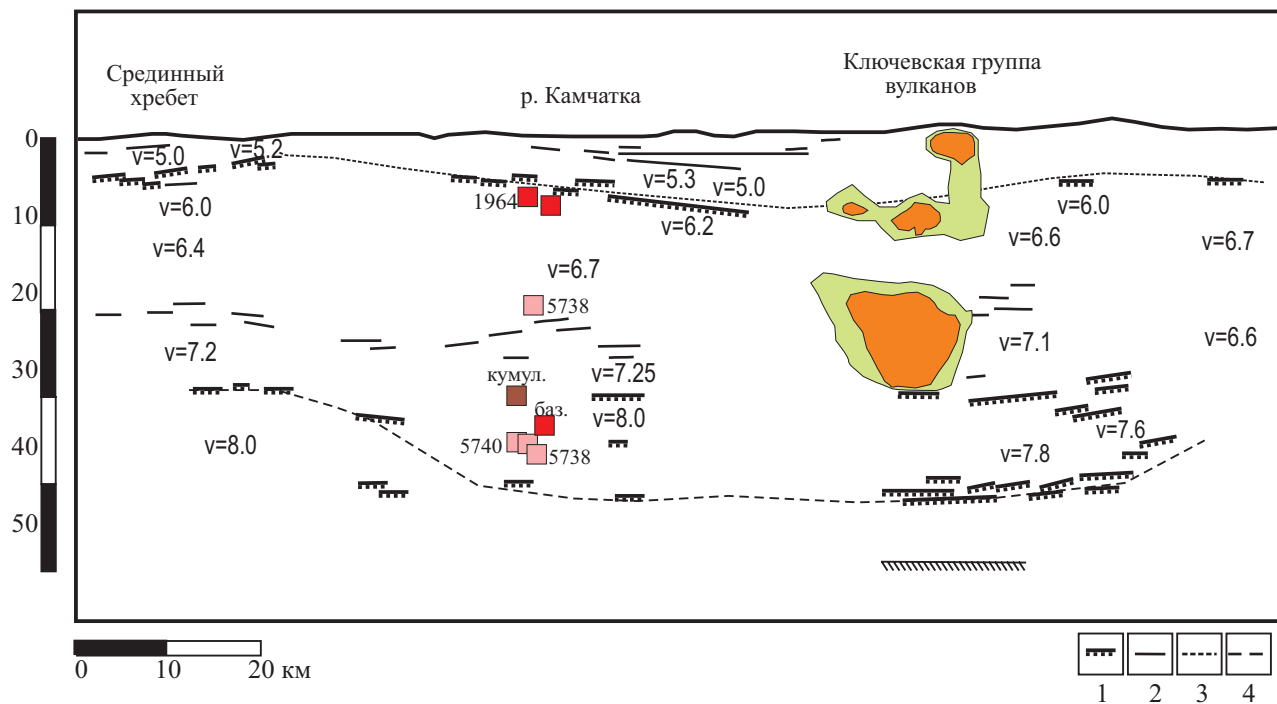


**Рис. 10.** Вкрапленники амфибола из экструзии Красная, размытое диффузионными процессами железистое ядро кристалла отвечает максимальному давлению 13.8 кбар. Масштабный прямоугольник 100 мкм.



**Рис. 11.** Состав амфибола из экструзии Каран на диаграмме и оценка давления.

Кресттики – пример расчетов с заполненностью позиции В магнием 0.1 apfu, незалитые кружки – данные, скорректированные до достижения уровня окисления 0.5, точки в размытом ядре кристалла, отвечающие максимальному давлению, коррекции не подвергались, значение  $Fe^{3+}/Fe_{total} \approx 0.5$ . Верхняя граничная прямая (пунктир) отвечает максимальной оценке давления по двум точкам, минимальное давление не ниже значения, отвечающего второй граничной линии (точечный пунктир).



**Рис. 12.** Сейсмический разрез по данным взрывной сейсморазведки (Балеста и др., 1984): 1 – сейсмические контрастные границы в коре и переходном слое, 2 – границы по отраженным и преломленным волнам, 3 – граница между осадочным слоем и кристаллическим фундаментом, 4 – граница между мантией и переходным слоем неизвестной природы. Наложены зоны повышенного отношения  $V_p/V_s$  по данным сейсмической томографии из (Koulakov, 2012). Квадраты отвечают давлениям по амфиболовому барометру. Самая глубокая сейсмическая граница проведена по данным (Levin et al., 2014).



ческими границами на глубинах 25 и 50 км Левин и др. (Levin et al., 2014) считают модифицированной верхней мантией с малой скоростью  $V_p < 8$  км/с (рис. 12). Авторы работы (Tatsumi et al., 2008) приписывают пониженные скорости сейсмических волн породам нижней коры, базифицированным за счет частичного плавления. Температура кристаллизация амфибола при высоких давлениях (0.7–2 ГПа) немного выше 1000°C. При таких  $P$ - $T$  параметрах становится устойчивым гранат. Частичное плавление гранатовых амфиболитов в низах утолщенной коры под Центрально-Камчатской депрессией может быть источником кислых расплавов с адакитовыми характеристиками. Коэффициенты распределения гранат/расплав для катионов с малым радиусом, таким как у Y, много больше единицы, в результате чего расплавы, получающиеся в результате частичного плавления гранатсодержащих пород, характеризуются высоким отношением Sr/Y. В районе влк. Шивелуч может происходить плавление коровых амфиболитов под воздействием интенсивного потока базальтовой магмы. Смешение кислых выплавов и субдукционных базальтов, являющихся источником тепла, может объяснить наблюдаемые (Горбач, Портнягин, 2011) геохимические тренды. Утолщение коры до критического уровня в 40–45 км могло произойти в результате коллизии края Камчатки и Кроноцкой палеодуги 5–10 млн лет назад. Предложенный механизм является альтернативным механизму прямого плавления океанической плиты, предложенному Ягудзинским и др. (Yogodzinski et al., 2001). Подобный механизм формирования миоценовых игнимбритов адакитового состава в Перуанских Кордельерах в результате плавления в низах утолщенной коры предложен в (Coldwell et al., 2011). Согласно их оценкам, параметры 1 ГПа и 1000°C близки к пересечению границы появления граната и разложения амфибола и примерно на 60°C выше солидуса амфиболита.

## ВЫВОДЫ

Улучшенная техника эксперимента на УВГД позволила получить достоверные данные по кристаллизации амфибола из расплава высокомагнезиального андезита влк. Шивелуч при давлении 300 МПа. Изучение крупных кристаллов амфибола, полученных в экспе-

рименте с колебаниями температуры вблизи ликвидусной температуры кристаллизации, показало, что содержание алюминия в октаэдрической позиции при мало меняющихся интенсивных параметрах и составе расплава непостоянно и близко к полученным ранее значениям. Для оценки его максимальных содержаний требуется анализ достаточно представительной выборки, а не использование единичных измерений. Это требование заложено в методике применения предлагаемого амфиболового барометра. Установлено, что при температурах, равных 980 и 960°C, начинает кристаллизоваться высокомагнезиальный амфибол (Mg# около 0.8). При летучести кислорода около NNO со временем он становится менее магнезиальным (Mg# около 0.75) и сменяется клинопироксеном. Амфибол, кристаллизовавшийся при более высокой летучести кислорода NNO + 1.5, сохраняет свою магнезиальность и его содержание достигает 7 об.% при  $T = 960^\circ\text{C}$ . Согласно этим данным, равновесная температура ликвидусной кристаллизации амфибола в расплаве андезита влк. Шивелуч при давлении 300 МПа увеличивается на 30°C при росте  $f\text{O}_2$  примерно от NNO до NNO + 1.5.

Методика кристаллохимического пересчета 13eCNK, рекомендуемая IMA и используемая в нашем барометре, обладает рядом существенных недостатков. Предложено использовать коррекцию на влияние высоких концентраций титана по (Gualda, Vlach, 2005). Помимо этого в некоторых случаях может быть полезна коррекция на переход части магния в позицию В крупных катионов (Ca, Na, K). Применение стандартной 13eCNK методики иногда приводит к невозможности заполнить тетраэдрическую позицию ( $\text{Al} + \text{Si} < 8$ ) и обеспечить баланс по зарядам (23 кислорода) при полном окислении железа. В этих случаях необходима минимальная коррекция, допускающая этот переход. Если есть основания предполагать, что летучесть кислорода и отношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  мало меняются при кристаллизации амфибола, то можно подобрать содержание магния в позиции В, удовлетворяющее этому требованию. Для построения более точного амфиболового барометра, учитывающего все особенности кристаллохимии магматического амфибола, требуются дополнительные экспериментальные и структурные данные, особенно по локальной степени окисления Fe в кристаллах.

Применение нашего барометра к амфиболам влк. Шивелуч показало, что часть вкрапленников амфибола кристаллизовалась на больших глубинах. Максимальное давление кристаллизации амфибола из экструзии Красная составляет не менее 1 ГПа и отвечает переходной зоне кора–мантия. Эта зона может быть как модифицированной мантией, так и нижней корой, состоящей из апобазальтовых гранатсодержащих амфиболитов. Адакитовая специализация андезитов влк. Шивелуч в этом случае связана с частичным плавлением этих амфиболитов.

**Благодарности.** Авторы выражают признательность К.И. Шмуловичу (ИЭМ РАН) за рецензию, позволившую существенно улучшить статью.

**Источник финансирования.** Исследование выполнено в рамках темы АААА-А18-118020590141-4 Государственного задания ИЭМ РАН на 2019–2021 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балеста С.Т., Зубин М.М., Каргопольцев А.А., Федорченко И.А.* Глубинное строение района извержения // Большое Толбачинское извержение, Камчатка 1975–1976 гг. Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. С. 514–537.
- Боголепов М.И., Эпельбаум М.Б.* Плавление во флюидно-силикатной системе и моделирование процесса гранитизации // Очерки физ.-хим. петрологии. 1991. Вып. XVI. С. 6–15.
- Вольнец О.Н., Пономарева В.В., Бабанский А.Д.* Магнезиальные базальты андезитового вулкана Шивелуч, Камчатка // Петрология. 1997. Т. 5. № 2. С. 206–221.
- Вотьяков С.Л., Суетин В.П., Миронов А.Б.* Особенности изоморфизма ионов железа в природном ставролите и амфиболе по данным мессбауэровской спектроскопии // Физика металлов и металлургия. 2007. Т. 104. № 4. С. 440–448.
- Горбач Н.В., Портнягин М.В.* Геологическое строение и петрология лавового комплекса вулкана Молодой Шивелуч // Петрология. 2011. Т. 19. № 2. С. 140–172.
- Иванов Б.В.* Андезиты Камчатки // Справочник химических анализов вулканитов и основных породообразующих минералов. Под ред. А.В. Колоскова. М.: Наука, 2008. 467 с.
- Колосков А.В., Ананьев В.В., Пузанков М.Ю.* Амфибол в четвертичных гавайитах Кекукнайского вулканического массива (Камчатка) как показатель декомпрессионной эволюции расплавов повышенной щелочности // Записки ВМО. 2014. № 2. С. 94–115.
- Кузнецов А. Д., Эпельбаум М.Б.* Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М.: Наука, 1985. 108 с.
- Мелекесцев И.В., Вольнец О.Н., Ермаков В.А., и др.* Вулкан Шивелуч // Действующие вулканы Камчатки. М.: Наука, 1991. Т. 1. С. 84–97.
- Меняйлов А.А.* Вулкан Шивелуч – его геологическое строение, состав и извержения // Тр. Лаборатории вулканологии АН СССР. 1955. Вып. 9. 264 с.
- Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю.* Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология. 2017. Т. 25. № 2. С. 215–230.
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Армиенти П.* Кинетика роста клинопироксена из водосодержащего гавайитового расплава // Геохимия. 2003. № 10. С. 1–11.
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Бабанский А.Д.* Кристаллизация амфибола из водонасыщенного андезитового расплава по экспериментальным данным при  $P=2$  кбар // Петрология. 2009. Т. 17. № 6. С. 1–16.
- Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б.* Динамические явления во флюидно-магматических системах. М.: Наука, 1991. 141 с.
- Эпельбаум М.Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 25 с.
- Adam J., Oberti R., Cámara F., Green T.H.* An electron microprobe, LAM-ICP-MS and single-crystal X-ray structure refinement study of the effects of pressure, melt-H<sub>2</sub>O concentration and  $fO_2$  on experimentally produced basaltic amphiboles // Eur. J. Mineral. 2007. V. 19. P. 641–655.
- Almeev R.R., Holtz F., Ariskin A.A., Kimura J.-I.* Storage conditions of Bezymianny Volcano parental magmas: results of phase equilibria experiments at 100 and 700 MPa // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 166. P. 1389–1414; DOI: 10.1007/s00410-013-0934-x.
- Anderson J.L., Smith D.R.* The effects of temperature and  $fO_2$  on the Al-in-hornblende barometer // Amer. Mineral. 1995. V. 80. P. 549–559.
- Berndt J., Liebske C., Holtz F., et al.* A combined rapid-quench and H<sub>2</sub>-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts // Amer. Mineral. 2002. V. 87. P. 1717–1726.
- Coldwell B., Clemens J., Petford N.* Deep crustal melting in the Peruvian Andes: Felsic magma generation during delamination and uplift // Lithos. 2011. V. 125. P. 272–286.
- Cottrell E., Kelley K.A.* The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle // Chemic. Geol. 2009. V. 268. P. 167–179.
- Cottrell E., Gardner J.E., Rutherford M.J.* Petrologic and experimental evidence for the movement and heating of the pre-emptive Minoan rhyodacite (Santorini, Greece) // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V. 135. P. 315–331.

- Davidson J., Turner S., Handley H., et al. Amphibole "sponge" in arc crust? // *Geology*. 2007. V. 35. № 9. P. 787–790; DOI: 10.1130/G23637A.
- Della Ventura G., Redhammer G.J., Iezzi G., et al. A Mossbauer and FTIR study of synthetic amphiboles along the magnesioriebeckite – ferri-clinoholmquistite join // *Phys. Chem. Minerals*. 2005. V. 32. P. 103–113.
- Fedotov S.A., Zharinov N.A., Gontovaya L.I. The Magmatic System of the Klyuchevskaya Group of Volcanoes Inferred from Data on Its Eruptions, Earthquakes, Deformation, and Deep Structure // *J. Volcanol. Seismol.* 2010. V. 4. № 1. P. 1–33.
- Ford C.E. Platinum–iron alloy sample containers for melting experiments on iron-bearing rocks, minerals, and related systems // *Mineral. Magaz.* 1978. V. 42. P. 271–275.
- Ghiorso M.S., Gualda G.A.R. An H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 168. № 6. P. 53; DOI: 10.1007/s00410-015-1141-8.
- Gilbert M.C. Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite // *AJS*. 1966. V. 264. V. 9. P. 698–742; DOI: 10.2475/ajs.264.9.698.
- Grove T.L., Elkins-Tanton L.T., Parman S.W., et al. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 145 P. 515–533; DOI: 10.1007/s00410-003-0448-z.
- Gualda G.A.R., Vlach S.R.F. Stoichiometry-based estimates of ferric iron in calcic, sodic-calcic and sodic amphiboles: A comparison of various methods // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2005. V. 77. № 3. P. 521–534.
- Hauser N., Matteini M., Omarini R.H., Pimentel M.M. Constraints on metasomatized mantle under Central South America: evidence from Jurassic alkaline lamprophyre dykes from the Eastern Cordillera, NM Argentina // *Mineral. Petrol.* 2010. V. 100. P. 153–184.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Zanetti A., Czamanske G.K. The role of Ti in hydrogen-deficient amphiboles: Sodic-calcic and sodic amphiboles from Coyote Peak, California // *Can. Mineral.* 1998. V. 36. P. 1253–1265.
- Jayasuriya K.D., O'Neill H.S.C., Berry A.J., Campbell S.J. A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1597–1609.
- Johnson M.E., Rutherford M.J. Experimental calibration of the aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks // *Geology*. 1989. V. 17. P. 837–841.
- Krawczynski M.J., Grove T.L., Behrens H. Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H<sub>2</sub>O content, and oxygen fugacity // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2012. V. 164. P. 317–319; DOI: 10.1007/s00410-012-0740-x.
- Koulakov I. Multiscale Seismic Tomography Imaging of Volcanic Complexes. Updates in Volcanology – A Comprehensive Approach to Volcanological Problems // Ed. Francesco Stoppa. IntechOpen. 2012. P. 207–242; DOI: 10.5772/24653.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., et al. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names // *Amer. Mineral.* 1997. V. 82. № 9–10. P. 1019–1037.
- Levin V., Droznina S., Gavrilenko M., Carr M.J., Senyukov S. Seismically active subcrustal magma source of the Klyuchevskoy volcano in Kamchatka, Russia // *Geology*. 2014. DOI: 10.1130/G35972.1.
- Mössbauer Mineral Handbook // Eds. J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, et al. Mössbauer Effect Data Center. North Carolina. Asheville: University of North Carolina at Asheville, 2005. 625 p.
- Putirka K. Thermometers and barometers for volcanic systems // Eds. K. Putirka, F. Tepley. Minerals, Inclusions and Volcanic Processes. Rev. Mineral. Geochem. Mineral Soc. Amer. 2008. V. 69. P. 61–120 p.
- Ridolfi F., Renzulli A., Puerini M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160. P. 45–66. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-009-0465-7>.
- Rutherford J., Hill P.M. Magma Ascent Rates from Amphibole Breakdown: An Experimental Study Applied to the 1980–1986 Mount St. Helens Eruptions // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. P. 19667–19685.
- Schmidt M.W. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1992. V. 110. P. 304–310.
- Simakin A.G., Salova T.P. Evolution of Bubble Size Distribution during the Gradual Degassing of Granitic Melt: Experimental Data // *Geochemistry International*. 2001. V. 39. № 3. P. 258–267.
- Simakin A.G., Zakrevskaya O., Salova T.P. Novel Amphibole Geo-barometer with Application to Mafic Xenoliths // *Earth Sci. Res.* 2012. V.1. № 2. P. 82–97.
- Spear F.S. An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibolite // *Amer. J. Sci.* 1981. V. 281. P. 697–734.
- Tatsumi Y., Shukuno H., Tani K., et al. Structure and growth of the Izu-Bonin-Mariana arc crust: 2. Role of crust-mantle transformation and the transparent Moho in arc crust evolution // *J. Geophysical Res.* 2008. V. 113. P. B02203; DOI: 10.1029/2007JB00512.
- Zhang H.L., Solheid P.A., Lange R.A., et al. Accurate determination of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe of andesitic glass by Mössbauer spectroscopy // *Amer. Mineral.* 2006. V. 100. P. 1967–1977.
- Yogodzinski G.M., Lees J.M., Churikova T.G., et al. Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges // *Nature*. 2001. V. 409. P. 500–504.

# EXPERIMENTAL STUDY OF AMPHIBOLE CRYSTALLIZATION FROM THE HIGHLY MAGNESIAN MELT OF SHIVELUCH VOLCANO

A.G.Simakin<sup>1, 2, \*</sup>, V.N.Devyatova<sup>1, \*\*</sup>, T.P.Salova<sup>1</sup>, O.Yu.Shaposhnikova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences  
142432, Chernogolovka, Moscow district, Russia*

<sup>2</sup> *Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences  
123242, Moscow, Russia*

*E-mail: \*simakin@iem.ac.ru, \*\*dev@iem.ac.ru*

The paper reports results of an experimental study of amphibole crystallization from the highly magnesian andesite melt of Shiveluch volcano, Kamchatka. The experiments were carried out in IHPV at 300 MPa and 940–980°C in iron-saturated platinum capsules, using rapid quenching and temperature oscillations (in some experiments). The redox state of iron in the system was measured before and after the experiments using Mössbauer spectroscopy. The maximum size of the experimental amphibole crystals (up to 200 µm) was close to those of natural amphibole phenocrysts in the volcanic rocks of Shiveluch volcano. The experimental data show that the content of octahedrally coordinated Al (Al<sup>6</sup>) in the amphibole considerably varies with small variations in the intensive parameters (*P*, *T*, and *f*O<sub>2</sub>) and composition of the melt, and the maximum Al<sup>6</sup> concentration can be evaluated only by using a reasonably large dataset of amphibole analyses. A modified 13eCNK method is suggested to calculate the values of Al<sup>6</sup> and Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> with regard for the Ti concentration and the probable partial transfer of Mg into site B in high-Mg amphibole. Calculations with this modified technique yield lower Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> and higher Al<sup>6</sup> values. Our experimental data show that the temperature of amphibole liquidus crystallization decreases from about 990 to 960°C when the oxygen fugacity drops from NNO + 1.5 to NNO + 0.4. In view of this, the transition from amphibole-bearing to anhydrous mineral assemblage in the magmas of Shiveluch volcano might have been caused by variations of the oxygen fugacity but not water. The application of our geobarometer to amphiboles from Shiveluch volcano (extrusions Krasnaya and Karan) yields the highest pressure estimate of above 1 GPa, corresponding to the *P-T* conditions of the melting of garnet-bearing amphibolite in the lower crust.

*Keywords:* experiment, geobarometer, amphibole, adakite, Shiveluch volcano.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275476-495>