



Расплавные включения в кварце: изменения при вторичном нагреве

Щеклеина М.Д.¹, Плечов П.Ю.², Плечова А.А.³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, mary.shec@yandex.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва; pplechov@gmail.com

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва; aplech@geokhi.ru

В данной работе описаны серии экспериментов с первичными расплавными включениями в кварце об разца горизонта F9 толщи Bishop Tuff кальдеры Long Valley (США) при температуре 1100, 1150 и 1200 °C, атмосферном давлении и контролируемой фугитивности кислорода на уровне буфера NNO. В каждой серии экспериментов часть включений оказалась разгерметизированной и полностью потеряла летучие компоненты, тогда как другая часть их частично сохранила. При увеличении температуры эксперимента доля сохранных включений уменьшается. Критерием сохранности летучих компонентов является обогащение составов стекла во включении кремнеземом за счет растворения кварца со стенок включений. При потере включениями воды возрастает температура равновесия кварц–расплав во включении и растворения минерала-хозяина не происходит (при температуре эксперимента). Состав стекла таких включений соответствует исходно консервированному расплаву за исключением летучих компонентов. Выделяется группа включений, которые разгерметизировались не сразу, а через какое-то время после начала эксперимента. Для таких включений характерны каймы новообразованного кристобалита на стенах. Таким образом, повторный нагрев включений в кварце приводит к возникновению двух групп включений, различимых по содержанию SiO₂. Первая группа (с меньшим SiO₂) потеряла летучие компоненты, но сохранила первичные содержания петрогенных компонентов. Вторая группа (с большим SiO₂) сохранила летучие компоненты, но обогащена кремнеземом за счет растворения минерала-хозяина.

Ключевые слова: кварц, расплавные включения, повторный нагрев, дегазация, буферирование, кристобалит.

Введение

Кварц является породообразующим минералом многих горных пород. Магматогенный кварц содержит расплавные включения, которые являются ценнейшим источником информации о составе расплава магматической системы и концентрациях летучих компонентов [Dunbar, Hervig 1992; Anderson et al., 2000]. Однако после консервации включений зерна кварца могут подвергаться различным воздействиям внешней среды, часть из которых ведет к изменениям морфологии и состава включений, в том числе

потере летучих [Плечов 2014; Frezzotti 1991]. В природных условиях потеря включениями летучих компонентов может происходить, например, при повторном нагреве вкрапленников кварца при инъекциях базальтовых расплавов в кислые магматические очаги [Turner, Campbell, 1986]. Целью данной работы являлась систематизация эффектов, возникающих при значительном перегреве включений в кварце относительно температуры их консервации. Предыдущими исследованиями [Severs et al., 2007; Skirius et al.,

1990] было показано, что включения в кварце Bishop Tuff остаются сохранны при условия, близких к условиям консервации (800 °C и 1 кбар), и длительности эксперимента до 12 ч. При более длительном эксперименте включения начинают терять воду, и при длительности 1512 часов (63 дня) они теряют до 75% от первоначального содержания воды [Severs et al., 2007]. В эксперименте по гомогенизации частично раскристаллизованных включений в кварце Bishop Tuff длительностью 20 часов при температуре 800 и 900 °C и давлении 2 кбар потеря воды оценена как незначительная (около 20 отн.%) [Skirius et al., 1990]. Систематическое изменение состава включений при повторном нагреве включений в кварце предыдущими исследователями не изучалось.

Предложенный механизм потери воды включениями протекает по схеме $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ [Severs et al., 2007], при этом водород легко диффундирует через кварц при температуре 450–500 °C [Mavrogenes, Bodnar, 1994], а OH^- -группа делает это медленнее из-за существенно большего размера. Диффузия молекулярной воды может происходить быстрее, чем диффузия гидроксильной группы [Farver, Yund, 1991], и поэтому потеря воды возможна также при транспорте воды в молекулярной форме.

Мы выбрали температуру эксперимента (1100–1200 °C), значительно превышающую температуру консервации включений (750 °C), для того чтобы добиться существенной потери воды и видимых преобразований включений при меньшей длительности.

Материал и методы

Серия экспериментов с первичными расплавными включениями в кварце проводилась при атмосферном давлении в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17 (ГЕО-ХИ РАН), длительность каждого эксперимента составляла 24 часа, температура экспериментов – 1100, 1150 и 1200 °C. Фугитивность кислорода, соответствующая буферу NNO, контролировалась при помощи подачи в систему смеси газов CO_2 и H_2 [Крашенинников и др., 2017]. Закалка производилась методом отстреливания платиновой ампулы с зернами кварца в сосуд с водой. Для эксперимента при температуре 1150 °C закалку проводили как в воде, так и в воздухе.

Образец PC-19/8 (горизонт F9 толщи Bishop Tuff кальдеры Long Valley, США) был выбран для проведения экспериментов, так как он содержит большое количество хорошо охарактеризованных природно закаленных полностью стекловатых расплавных включений [Anderson et al., 2000; Wark

et al., 2004; Thomas, Watson, 2012]. Популяция расплавных включений однородна по составу, содержит 5–6 мас.% H_2O . Усадочный пузырек во включениях либо отсутствует, либо занимает менее 1% от объема включения.

Для каждого эксперимента отобрано 25 зерен кварца, в которых были задокументированы форма и расположение каждого включения. Зерна были залиты в шашку из эпоксидной смолы, сошлифованы на одну треть от их толщины и отполированы. Каждое зерно было сфотографировано в проходящем свете (микроскоп Olympus BX53) для документации включений перед экспериментом. После эксперимента все фрагменты зерен заливались в шашку из эпоксидной смолы AKEMI АКЕРОХ 1005 и сопоставлялись с исходной документацией. Идентификация зерен была частично затруднена из-за фрагментации при термоударе во время закалки в воду. После сопоставления в каждом зерне выделялись наиболее крупные расплавные включения, зерна с которыми заливались в индивидуальные шашки, а включения выводились на поверхность. Анализ состава включений проводился в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Анализ был выполнен с помощью энергодисперсионного спектрометра X-Max^N (Oxford Instruments) с площадью кристалла 50 mm^2 , установленном на сканирующем электронном микроскопе JEOL IT-500 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Анализ стекол проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0.7 нА по максимальной возможной площади. Спектры комбинационного рассеяния были получены с помощью конфокального рамановского микроскопа JY Horiba XPlora Jobin (кафедра петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ), оборудованного двумя лазерами (532 и 785 нм) на основе поляризационного микроскопа Olympus BX41. Рабочая температура CCD (IVAC Andor CCD) детектора –51 °C, охлаждение производится с помощью элементов Пельтье.

Накопление спектров производилось при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 25 mW (измеренная на образце 12 mW), объективе 100× (пространственное разрешение < 1 мкм), размере щели спектрометра 100 мкм, конфокального отверстия 300 мкм. Съемка проводилась в диапазоне от 100 до 4000 cm^{-1} с использованием спектральной решетки 1800T (1800 линий на мм). Спектры накапливались на полированной поверхности в произвольной ориентировке. Время накопления каждого окна спектра составляло 60 сек (3 раза по 20 сек), в режиме автоматической склейки окон с перекрытием 100 линий. Обработ-

ка спектров и идентификация фаз проводилась в программном комплексе ArDI [Шендрек и др., 2024; Smirnov et al., 2025].

Результаты

Исходные составы включений в кварце Bishop Tuff лежат в диапазоне 77.3–78.5 мас.% SiO_2 и 4.6–5.8 мас.% K_2O , с содержанием воды 5–6 мас.%.

После эксперимента при 1100 °C было проанализировано 18 расплавных включений. В продуктах эксперимента включения морфологически мало изменились, в некоторых случаях был виден эффект частичного исчезновения формы обратной огранки (рис. 3а) и возникновение «хвостиков» (рис. 3б) у единичных включений. Составы включений после эксперимента разделились на две группы. Составы включений первой группы (17%) соответствуют составам расплавных включений в кварце толщи Bishop Tuff до нагревания за исключением воды, в то время как составы включений второй группы (83%) лежат на линии фракционирования минерала-хозяина (рис. 1) с диапазоном содержания SiO_2 от 83.5 до 86.7 мас.%. Линия фракционирования кварц–расплав описывает кристаллизацию или растворение минерала-хозяина (кварца) [Watson, 1976].

После эксперимента при 1150 °C было проанализировано 31 расплавное включение. Форма включений становится более округлой. На стенках части включений возникает каемка шириной до 5 мкм, сложенная кристобалитом, а в окружающем кварце возникает мелкая сеть оперяющих трещин, также выполненных кристобалитом (рис. 3в), изредка встречаются «хвостики» – небольшие (до 1/5 от диаметра включения) удлиненные заливы неправильной формы (см. рис. 3б). Кристобалит был идентифицирован методом рамановской спектроскопии – индикаторными линиями служили колебания 110, 230, 416 см⁻¹. Составы включений для данного эксперимента делятся на такие же две группы, как в случае эксперимента при 1100 °C. Составы включений первой группы (61%) по соотношению петрогенным компонентов практически неотличимы от составов расплавных включений до эксперимента, в то время как составы включений второй группы (39%) смешены относительно составов первой группы по линии фракционирования минерала-хозяина. Включения второй группы с каемками кристобалита (26%) систематически содержат меньше SiO_2 (от 82.8 до 86.2 мас.%), чем включения без кристобалитового

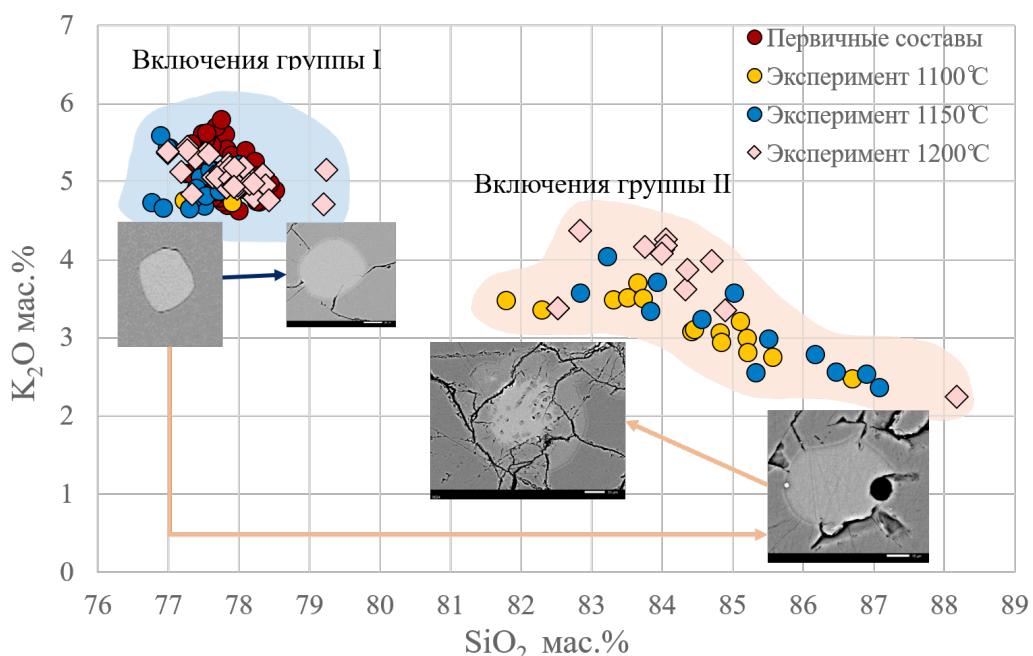


Рис. 1. Составы расплавных включений в кварце толщи Bishop Tuff. Первичные составы включений и составы включений после экспериментов при 1100, 1150 и 1200 °C. Синей заливкой показана область включений первой группы, розовой заливкой – область включений второй группы (см. текст). Черная стрелка – изменение включения в случае потери летучих, но сохранения состава по петрогенным компонентам. Оранжевые стрелки – полное или частичное сохранение летучих включением, плавление минерала-хозяина со стенок включения с последующей кристаллизацией кристобалита.

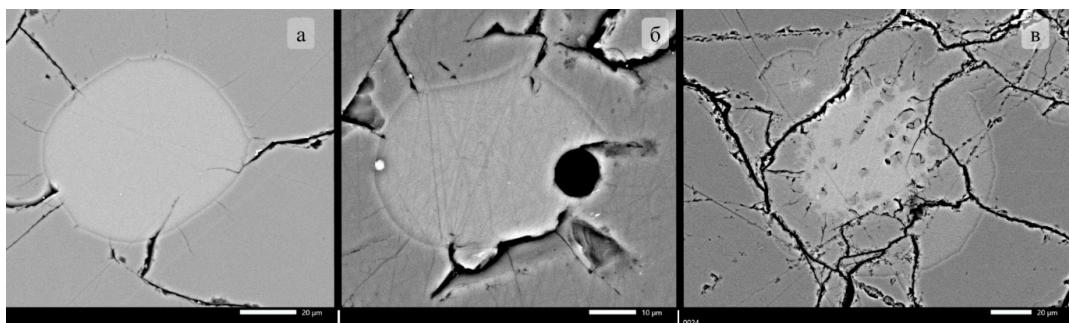


Рис. 2. BSE-изображения включений после эксперимента при 1200 °С. а – состав соответствует первичному за исключением воды (масштабная линейка 20 мкм), б – включение наиболее кремнистого состава (масштабная линейка 10 мкм), в – включение с видимым кристобалитом в кайме и в центральной части (масштабная линейка 20 мкм).

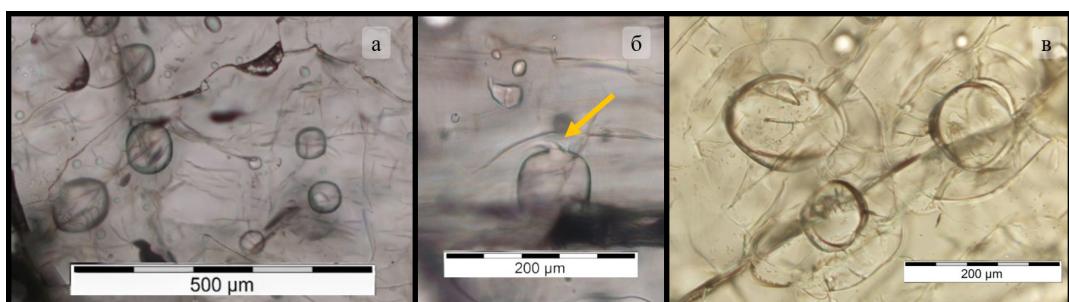


Рис. 3. Изображения в проходящем свете. А – включения группы I, округлые с формой обратной огранки. Б – включение группы II с характерным «хвостиком» (показан оранжевой стрелкой). В – включения с кристобалитовым ореолом.

ореала (13%) – диапазон содержаний SiO_2 от 85.3 до 87.1 мас.%.

После эксперимента при 1200 °С было проанализировано 45 расплавных включений. Составы включений, как и в предыдущих случаях, делятся на две группы. К включениям первой группы относится 73% включений, ко второй группе относится 27% проанализированных включений. Для включений первой группы характерны незначительные морфологические изменения – округлая форма или форма отрицательного кристалла (рис. 2а). Среди включений второй группы (27%) преобладают включения с кристобалитовым ореолом (рис. 2б) – 20% (диапазон содержания SiO_2 от 82.8 до 84.9 мас.%), при этом толщина каемки достигает 20 мкм. В некоторых включениях кристобалит кристаллизуется по всему объему включения. Во включениях второй группы без кристобалитового ореала (рис. 2в) зафиксировано максимальное содержание SiO_2 (88.2 мас.%). Количество таких включений (7%) сокращается по сравнению с экспериментом при 1150 °С.

Обсуждение результатов

Мы предполагаем три принципиальных сценария поведения включений в кварце при повторном нагреве. Температура равновесия с кварцем выше у расплава с меньшим содержанием воды. Температура равновесия безводного риолитового расплава с кварцем, рассчитанного для стекла исходных включений по модели [Плечов и др., 2023], лежит в диапазоне 1364–1411 °С, что существенно выше, чем температура эксперимента. При первом сценарии включение частично теряет воду во время эксперимента. В этом случае плавления кварца со стенок включения не происходит.

Второй сценарий подразумевает герметичность включения и сохранение воды в расплаве. В этом случае будет происходить растворение кварца со стенок включения и смещение состава расплава в кремнекислую область по линии кварцевого контроля. Следует отметить, что этот сценарий может быть реализован даже при частичной потере воды включением, если температура повторного нагрева оказалась выше, чем температура равновесия водосодержащего расплава с кварцем.

Третий сценарий описывается двумя стадиями. На первой стадии включение оставалось герметичным и сохраняло воду. Происходило плавление кварца со стенок включения и смещение состава расплава. На второй стадии происходила полная и частичная разгерметизация включения и кристаллизация избыточного кремнезема в виде кристобалита (см. рис. 1).

Включения, изменения в которых прошли в соответствии с первым сценарием, морфологически мало отличимы от исходных включений, а их состав соответствует составу включений до эксперимента за исключением летучих компонентов. Включения, изменения в которых соответствуют второму сценарию, могут быть выявлены по признакам проплавления минерала-хозяина расплавом из включения в виде фестончатых краев и изогнутых каналов – «хвостиков». Состав стекла в них становится ультракислым (до 88 мас.% SiO_2). Третий сценарий легко выявляется по каймам кристобалита на стенах включений (а при большем перегреве и по всему объему включения), а также по появлению «гало» в кварце вокруг включений.

Первый сценарий с разгерметизацией и потерей летучих до начала взаимодействия включения и минерала-хозяина реализуется в 17% проанализированных включений в эксперименте при 1100 °C, 61% при 1150 °C и 73% при 1200 °C. Второй сценарий с герметичностью включения и подплавлением минерала-хозяина со стенок включения реализуется в 83% проанализированных включений в эксперименте при 1100 °C, 13% при 1150 и 7% при 1200 °C. Третий сценарий с кристаллизацией кристобалита не реализуется в эксперименте при 1100 °C, но встречается в 26% проанализированных включений в эксперименте при 1150 °C и в 20% при 1200 °C. Чем больше был перегрев относительно температуры консервации включений, тем меньше остается сохранных включений.

При перегреве включений состав наиболее герметичных включений больше всего отличается от состава первоначально захваченного расплава, а разгерметизированные включения по петроген-

ным компонентам соответствуют исходному составу. Во всех сериях экспериментов можно выделить две группы включений. Состав включений первой группы близок составу расплавных включений до начала эксперимента за исключением летучих компонентов, составы включений второй группы смещаются относительно составов включений до эксперимента в более кремнистую область по линии фракционирования кварц–расплав. Включения, которые не потеряли летучие компоненты в ходе нагрева, содержат больше кремнезема. Их можно использовать для определения исходного содержания летучих компонентов, но содержание петрогенных компонентов требует коррекции, так как состав таких включений будет зависеть от температуры закалки. Парадоксально, что для определения состава расплава с хорошей степенью надежности можно использовать включения, полностью потерявшие летучие компоненты после консервации.

Выводы

Проведенные серии экспериментов по нагреву расплавных включений в кварце Bishop Tuff показали, что во включениях, частично сохраняющих летучие компоненты, происходит увеличение содержания кремнезема расплава с последующей кристаллизацией кристобалита, что приводит к изменению состава расплава. Если включение при нагреве теряет значительное количество воды, плавления кварца (минерала-хозяина) не происходит и включение может сохранять пропорции петрогенных компонентов, соответствующие составу включений до события перегрева, вплоть до полной дегазации включения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.Н. Коротаевой за проведенные анализы стекол расплавных включений, а также С.З. Смирнову и Б.Б. Шкурскому за внимательное прочтение рукописи и конструктивные замечания. Исследование проведено в рамках госзадания Минмузей РАН (тема FMWF-2025-0003, рук. П.Ю. Плечов) и ГЕОХИ РАН (тема FMMZ-2024-0042, рук. С.А. Силантьев).

Список литературы:

Крашенников С.П., Соболев А.В., Батанова В.Г., Каргальцев А.А., Борисов А.А. Экспериментальная проверка моделей равновесия оливин–расплав в области высоких температур // Доклады Академии наук. 2017. Т. 475. № 5. С. 559–563.

Плечов П.Ю. Методы изучения флюидных и

расплавных включений. М.: КДУ, 2014. 268 с.

Плечов П.Ю., Щеклеина М.Д., Дымшиц А.М. Моделирование равновесия кварц–расплав в простых и многокомпонентных системах // Новые данные о минералах. 2023. Т. 57. № 4. С. 110–118.

Шендрек Р.Ю., Плечов П.Ю., Смирнов С.З. ArDI-си-

стема обработки и анализа колебательных спектров минералов // Новые данные о минералах. 2024. Т. 58. № 2. С. 2–35.

Anderson A.T., Davis A.M., Lu F. Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocryst // Journal of Petrology. 2000. 41(3). P. 449–473.

Dunbar N.W., Hervig R.L. Petrogenesis and volatile stratigraphy of the Bishop Tuff: evidence from melt inclusion analysis // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 1992. 97(B11). P. 15129–15150.

Farver J.R., Yund R.A. Oxygen diffusion in quartz: dependence on temperature and water fugacity // Chemical geology. 1991. 90(1–2). P. 55–70.

Frezzotti M.L. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology // Lithos. 2001. 55(1–4). P. 273–299.

Kotov A.A., Smirnov S.Z., Plechov P.Y., Persikov E.S., Chertkova N.V., Maksimovich I.A., Karmanov N.S., Buhtiyarov P.G. Method for determining water content in natural rhyolitic melts by Raman spectroscopy and electron microprobe analysis // Petrology. 2021. 29(4). P. 386–403.

Martel C., Pichavant M., Carlo L.Di., Champallier R., Wille G., Castro J.M., Devineau K., Davydova V.O., Kushnir A.R.L. Experimental constraints on the crystallization of silica phases in silicic magmas // Journal of Petrology. 2021. 62(1). Egab004.

Mavrogenes J.A., Bodnar R.J. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: experimental evidence and geologic implications // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. 58(1). P. 141–148.

Severs M.J., Azbej T., Thomas J.B., Mandeville C.W., Bodnar R.J. Experimental determination of H_2O loss from melt inclusions during laboratory heating: evidence from Raman spectroscopy // Chemical Geology. 2007. 237(3–4). P. 358–371.

Smirnov S., Shendrik R., Myasnikova A., Plechov P. ArDI: Machine-Learning-Driven Raman Phase Analysis for Decoding Complex Mineral Assemblages in Fluid Inclusions // Journal of Raman Spectroscopy. 2025. P. 1–16.

Skirius C.M., Peterson J.W., Anderson A.T. Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff // American Mineralogist. 1990. 75(11–12). P. 1381–1398.

Thomas J.B., Bruce Watson E. Application of the Ti-in-quartz thermobarometer to rutile-free systems. Reply to: a comment on: 'TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz' by Thomas et al. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2012. 164(2). P. 369–374.

Turner J.S., Campbell I.H. Convection and mixing in magma chambers // Earth-Science Reviews. 1986. V. 23. № 4. P. 255–352.

Wark D.A., Anderson A.T., Watson E.B. Probing Ti in quartz: application of the TITANIQ thermometer to the Bishop Tuff // AGU Spring Meeting Abstracts. 2004. P. V34B-04.

Watson E.B. Glass inclusions as samples of early magmatic liquid: determinative method and application to a South Atlantic basalt // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1976. V. 1. № 1. P. 73–84.