

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Щеклеина Мария Дмитриевна

**Кварц как индикатор предэруптивных условий существования
кислых магматических очагов**

Специальность 1.6.3. Петрология, вулканология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель

Плечов Павел Юрьевич – доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН

Официальные оппоненты

Скублов Сергей Геннадьевич – доктор геолого-минералогических наук, доцент, ФГБУН Институт геологии и геохронологии докембрия, лаборатория геологии и геодинамики, главный научный сотрудник
Веселовский Роман Витальевич – доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.И.Ломоносова, геологический факультет, кафедра динамической геологии, профессор
Андреева Ирина Анатольевна – кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, лаборатория редкометального магматизма, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «12» декабря 2025 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3657>

Автореферат разослан «10» ноября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.016.5

Доктор химических наук, профессор



Белоконева Е.И.

Общая характеристика работы

Актуальность

Актуальность с точки зрения фундаментальной науки заключается в разработке методов, позволяющих получать информацию о состоянии и динамике магматических систем, в которых кварц является одним из главных породообразующих минералов. С практической точки зрения - извержения кислых магматических очагов являются наиболее труднопрогнозируемыми и разрушительными. Понимание эволюции и динамики кислых магматических систем, а также условий их существования в предэруптивной фазе, являются важнейшими факторами корректного прогноза извержений и их последствий. Реконструкция состава расплава и условий становления очагов кальдерных извержений по расплавленным включениям является крайне актуальной задачей [Goldstein, Reynolds, 1994; Lowenstern, Thompson, 1995; Sobolev, 1996; Anderson et al., 2000; Kent, 2008; Плечов, 2014; RoseKoga et al., 2021], но требует модели равновесия кварц–расплав для корректного решения.

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является разработка методики для корректной реконструкции состава расплава и определения предэруптивных условий существования кислых магматических очагов по данным изучения зерен вулканогенного кварца и включений в нем. Для достижения этой цели были выделены следующие **задачи**:

- разработка методики оценки температур равновесия кварц-расплав на основании опубликованных экспериментальных данных,
- разработка метода оценки влияния постзахватной кристаллизации кварца на стенках включений на состав захваченного расплава, а также характеристика постзахватных изменений в расплавленных включениях в кварце при повторном нагреве,
- опробование разработанных методов на природном материале.

Фактический материал, методы исследования, личный вклад автора

В качестве объектов исследования был выбран пирокластический материал ряда вулканических структур: тефра толщи Бишоп тафф кальдеры Лонг Валли (Long Valley) в Калифорнии (США), спекшиеся туфы толщи голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры на Южной Камчатке, пирокластический материал вулкана Хангар Срединного хребта Камчатки, а также тефра вулкана Эльбрус на Кавказе.

Всего изучено порядка 230 образцов горных пород и пирокластического материала. Из них детально описано по одному образцу тефр кальдеры Лонг Валли и Эльбруса, 14 образцов спекшихся туфов голыгинских игнимбритов, 7 образцов пемз отложений пирокластических потоков и 3 образца тефры вулкана Хангар. Всего изучено 2794 зерна кварца и 797 зерен прочих минералов и гиалокластов. В ходе работы было получено 157 CL (катодолюминисцентных) изображений кристаллокластов кварца, 5545 фотографий под оптическим микроскопом Olympus и 225 изображений в отраженных электронах на сканирующем электронном микроскопе JEOL IT-500 в лаборатории локальных методов исследования вещества. Сделано 272 определения содержания Ti в кварце на волновом-дисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе JEOL Superprobe JXA-8230 в лаборатории локальных методов исследования вещества и 493 количественных электронно-зондовых анализа стекол и минералов. Также проведен рентгенофлуоресцентный (XRF) анализ 4 образцов спекшихся туфов Паужетской кальдеры. Получено 74 рамановских спектра для оценки содержания воды в расплавных включениях в кварце. Автор лично участвовал в отборе и описании представительных коллекций образцов голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры (полевой сезон 2019 г). При непосредственном участии проведен весь комплекс исследовательских работ, включая макроскопическое изучение образцов, отбор монофракций минералов, XRF-анализ, петрографическое описание шлифов, анализ фаз энергодисперсионным электронно-зондовым методом, получение и анализ BSE снимков, изготовление полированных препаратов с кварцем разной гранулометрической размерности, описание типов включений, анализ составов, создание и интерпретация CL-изображений кварца, а также

измерение концентрации титана по зонам роста в кристаллах кварца на волново-дисперсионном микроанализаторе. Было изготовлено более 50 полированных препаратов для изучения включений в проходящем свете, а также для определения состава минералов и включений с помощью электронно-зондового анализа. В том числе было изготовлено 15 полированных препаратов, содержащих зерна с индивидуально вскрытыми включениями. Автор также производил обработку, обобщение и интерпретацию полученных данных. Для разработки геотермометра кварц-расплав автором была собрана база данных по опубликованным экспериментальным материалам.

Научная новизна

Новизна работы заключается в создании геотермометра, описывающего равновесие кварц-расплав с учетом влияния давления и летучих компонентов. Впервые экспериментально изучено влияние значительного перегрева включений в кварце на их вещественный состав и морфологические особенности. Впервые установлены условия (состав расплава, температура, давление, содержание воды в расплаве) в магматическом очаге перед извержением Паужетской кальдеры, а также охарактеризован с петрологической точки зрения материал извержения Эльбруса, произошедшего 530 тыс. лет назад. Материал извержения вулкана Хангар был впервые изучен с учетом положения образцов в разрезе. Диссертация содержит результаты работы с расплавными включениями для представительной выборки геологических объектов – кальдер Лонг Валли и Паужетской, вулканов Хангар и Эльбрус. Их изучение реконструировать предэруптивные условия для каждой из этих магматических систем. Это сделано впервые для голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры и извержения вулкана Эльбрус, произошедшего 530 тыс. лет назад. Для случившегося 7.6 млн. л.н. извержения вулкана Хангар уточнены предэруптивные условия, а для его извержения, произошедшего 7.9 млн. л.н., реконструированы впервые.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенная работа показала возможность количественного определения параметров кислых магматических расплавов на основе изучения расплавных включений в кварце. Разработанная методика

позволила определить физико-химические параметры очагов для нескольких вулканов и ее применение будет расширяться. Изучение равновесия кварца и его высокотемпературных полиморфов с расплавом крайне важно для моделирования процессов кристаллизации в насыщенных кремнеземом магматических системах. Разработан ликвидусный геотермометр кварц–расплав, позволяющий определять температуру равновесия как в синтетических системах простого состава (Q-Ab, Q-Ksp, Q-Fo и др.), так и для расплавов, отвечающих широкому спектру природных магм. В диапазоне температуры 670–1650 °С, давлении 0–3 ГПа и содержаниях воды до 8 мас.% геотермометр показывает среднее отклонение от результатов экспериментов $\pm 50^\circ\text{C}$, а в более узком диапазоне условий и состава расплавов, отвечающему кислым магматическим системам относительная погрешность определения температуры оценивается в пределах 10°C (зависит также от качества анализов). Этот геотермометр востребован для решения различных геологических задач и уже имплементирован в популярный программный пакет для петрологического моделирования Petrolog-4.

Защищаемые положения

- (1) Откалиброванный на данных экспериментов ликвидусный геотермометр кварц-расплав применим в широком диапазоне условий: при кристаллизации расплавов от андезитового до риолитового состава, при температуре 670–1650 °С, давлении 0–3 ГПа и содержаниях воды до 8 мас.%. Среднеквадратичное отклонение расчетной от экспериментальной температуры для использованной выборки экспериментов составляет 50 °С.
- (2) Проведённые серии экспериментов по нагреву расплавных включений в кварце Бишоп тафф кальдеры Лонг Валли (Long Valley) в Калифорнии (США) показали, что во включениях, частично сохраняющих летучие компоненты, происходит увеличение содержания кремнезема расплава с последующей кристаллизацией кристобалита на контакте расплав-кварц и далее в объеме включения, что приводит к буферированию состава расплава. Если включение при нагреве теряет воду

постепенно, то плавления кварца (минерала-хозяина) не происходит, и включение может сохранять исходное содержание петрогенных компонентов вплоть до полной дегазации включения.

- (3) Предэруптивные условия существования изученных магматических систем характеризуются кислым составом расплава (SiO_2 от 77.4 до 79.5 мас.%), условиями близкими к водонасыщенным (от 3.7 до 6.5 мас. % H_2O) при давлении от 50 до 250 МПа и температуре от 680 до 780 °С. Расплавные включения в кварце пирокластических отложений Лонг Валли и Хангара отражают состав расплава в магматической камере перед извержением. Для голыгинских игнимбритов характерно существенное изменение состава стекол расплавных включений за счет кристаллизации минерала-хозяина (кварца) на стенках включения. Расплавные включения в кварце извержения Эльбруса, произошедшего 530 тыс. лет назад, не отражают предэруптивное состояние магматического очага.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных для защиты диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук. По материалам диссертации сделано 7 докладов на российских и международных конференциях: на 32-ой молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии», Петрозаводск, 2021; на Дне научного творчества – 2022, Москва, МГУ; на XIX Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной памяти И.Т. Бакуменко, Новосибирск, 2022; на конференции «Continental Collision Zone Volcanism and Associated Hazards», Армения, Ереван, 2023; на Ломоносовских чтениях - 2024. Секция «Геология», Москва, МГУ, 2024; на XXVII ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, Петропавловск-Камчатский, 2024; на годичном собрании РМО «Минералогические исследования в интересах развития минерально-сырьевого

комплекса России и создания современных технологий», Апатиты, 2024.

Объем и структура работы

Диссертационная работа содержит семь глав, 24 таблицы, 74 иллюстрации, в том числе одно приложение, а также библиографию, отсылающую к 294 источникам. Общий объем работы 159 страниц.

Основное содержание работы

Глава 1. Кислые магматические системы. Полиморфы кремнезема. Литературный обзор

В этой главе приведен обзор литературных данных по механизмам извержений и сепарации кислого материала в магматических системах. Особое внимание уделяется параметрам, позволяющим разделять продукты одного или нескольких извержений. На примере вулкана Тоба рассматривается степень изученности материала, а также эволюция взглядов на строение магматической системы, особое внимание отводится исследованиям, включающим работу с расплавленными включениями.

Отдельная подглава посвящена полиморфам кремнезема, полям стабильности кварца, тридимита и кристобалита. Также в этой главе кварц рассматривается как источник петрологической информации. Обсуждается анализ CL-снимков – особенности структуры и примеси, влияющие на катодолуминесценцию, корреляция между вхождением различных примесей в структуру, а также возможные пути интерпретации полученной зональности. Освещаются вопросы ЭПР-датирования и использования вхождения титана в структуру вулканогенного кварца как метода определения температуры и давления кристаллизации зерен кварца. Диффузия титана в структуре кварца [Seitz, 2018; Gualda, Sutton, 2016] и форма обратной огранки [Ramukcu, 2015] первичных расплавленных включений позволяет оценить время существования кристалла в высокотемпературных условиях. Рассматривается связь морфологии кристаллов кварца в зависимости от степени переохлаждения и времени роста. В отдельных главах дан краткий обзор каждого из рассматриваемых в диссертации объектов – кальдеры Long Valley в США, Паужетской кальдеры и вулкана Хангар

на Камчатке и вулкана Эльбрус. Приведена петрография пород, временные оценки, представления об эволюции магматической системы по литературным данным.

Глава 2. Методы исследования

В работе использовались электронно-зондовый анализ, анализ CL-снимков, рамановская спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, были проведены эксперименты при атмосферном давлении в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17.

Глава 3. Калибровка модели кварц-расплав

Нами были суммированы данные по 235 экспериментам, в которых кристаллизовался кварц, приведен состав закалочного стекла, и имеются оценки содержания воды. Для этого использованы выборки из баз данных LEPR [Hirschmann et al., 2008] и MELT [Girnis, 2003], которые дополнены данными из отдельных статей. Выборка, на которой проводилась калибровка модели, включает эксперименты с содержанием SiO_2 в расплаве в диапазоне 63.1–100 мас.%, давление варьирует от 1 атм до 3.5 ГПа, температура – от 640 до 1713 °C, а длительность экспериментов – от 0.5 до 936 часов. Калибровка модели равновесия кварц–расплав проводилась с допущением об аддитивности параметров, влияющих на температуру кристаллизации. В качестве второго допущения мы приняли, что влияние каждого независимого параметра на температуру кристаллизации имеет форму, близкую к линейной. Такие допущения позволяют использовать для описания псевдодолгидусной поверхности уравнение в форме многочлена, в котором каждый отдельный член отвечает за свой независимый параметр. В качестве независимых использованы семь параметров состава расплава (атомные доли Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na и K), дополнительный параметр структурного состояния расплава $\sqrt{(\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K}))}$ по [Nathan, VanKirk, 1978], параметр водонасыщенности системы по [Плечов, Геря, 1998] и параметр литостатического давления. Калибровка модели проводилась в четыре последовательных этапа. На первом этапе подбирались коэффициенты для четырех параметров модели (Al, Na, K, $\sqrt{(\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K}))}$), что позволило использовать эксперименты в простых синтетических системах. На втором этапе в калибровке участвовали эксперименты, проведенные при различном давлении (до 3.5 ГПа) в безводных условиях. На третьем этапе мы определили влияние воды на температуру кристаллизации кремнезема

с использованием экспериментов, проведенных в недосыщенных и насыщенных водой условиях. На четвертом, финальном, этапе мы использовали все экспериментальные данные и оценили влияние Ti, Fe, Mg и Ca на температуру кристаллизации кремнезема. Подбор коэффициентов проводился методом наименьших квадратов (минимизация суммы квадратов разницы экспериментальной и расчетной температуры для выборки). Полученное уравнение имеет вид [Плечов и др., 2023]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1863.34 - 3589.3(Al) - 3444.7(Ti) - 1320.2(Fe_{tot}) - 1177.9(Mg) - 132.8(Ca) - 2589.1(Na) - 249.4(K) - 15.722\sqrt{Al(Na + K)} - 342.7(Z_{H_2O}) + 197.5(P)$$

где Al, Ti, Fetot, Mg, Ca, Na, K – атомные доли катионов в расплаве, Z_{H_2O} – водонасыщенность расплава при заданных температуре и давлении, P – давление в ГПа.

Предложенный алгоритм расчета не содержит сложных итерационных циклов и псевдоликвидусная температура кристаллизации может быть определена для любого заданного состава расплава. Модель предсказывает температуру для сухих и водосодержащих расплавов в широком диапазоне температуры (670–1650 °C), давления (0–3 ГПа) и содержания воды (0–8 мас.%). Оценка среднеквадратичного отклонения расчетной температуры составляет около 50 °C (Рис. 1).

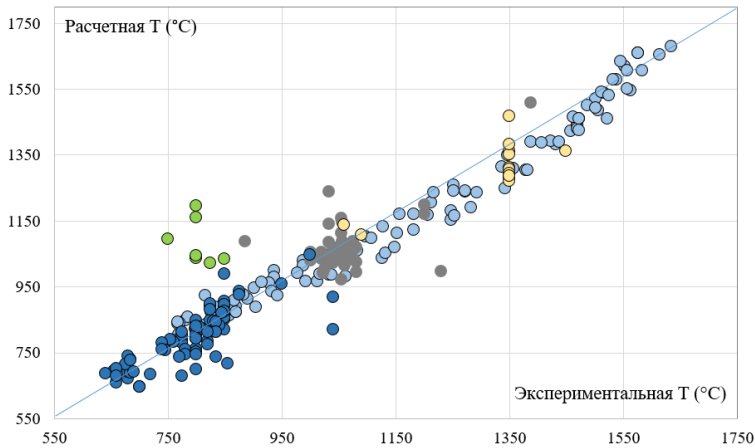


Рис. 1 График сравнения измеренной в эксперименте температуры ($T_{\text{экспериментальная}}$) и рассчитанной ($T_{\text{расчетная}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав. Светло-синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки в работе (Nathan, VanKirk, 1978). Темно-синие значки – эксперименты в водосодержащих системах. Желтые значки – эксперименты в сухих системах при давлении выше 10 кбар. Зеленые значки – эксперименты с присутствием в системе фтора или хлора. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

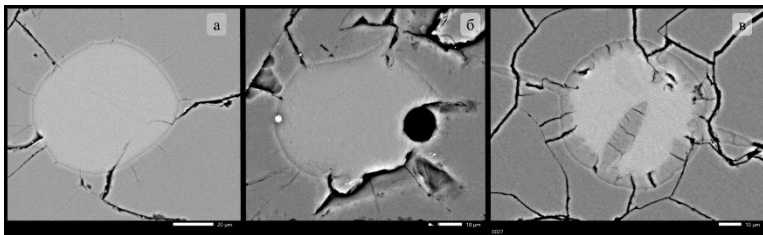


Рис. 2 BSE изображения включений после эксперимента при 1200 °C. а – состав соответствует первичному за исключением воды; б – включение наиболее кремнистого состава; в - включение с видимой кристобалитом в кайме и в центральной части включения.

Глава 4. Постзахватные изменения

Состав стекла в расплавных включениях может отличаться от состава расплава в магматической камере за счет различных эффектов при формировании включения или после его консервации [Плечов, 2014]. В рамках данной работы проведена 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 сохранены при условиях, 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-расскристаллизованных 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. 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]. Мы выбрали температуру эксперимента (1100-1200°C) существенно превышающую температуру консервации включений (750 °C) для того, чтобы добиться существенной потери воды и видимых преобразований включений при меньшей длительности. Все эксперименты проводились при фугитивности кислорода близкой к буферу NNO и атмосферном давлении. Исходные составы включений в кварце Bishop Tuff лежат в диапазоне 77.3-78.5 мас.% SiO₂ и 4.6-5.8 мас.% K₂O, 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 и возникновение «хвостиков» у единичных включений (Рис. 2а). При этом составы включений разделились на две группы. Составы включений первой группы – 17 %, соответствуют составам расплавных включений в кварце тощи Bishop Tuff до нагревания за исключением воды, в то время как составы включений

второй группы - 83%, лежат на линии кварцевого контроля с диапазоном содержания SiO_2 от 83.5 мас. % до 86.7 мас.%. После эксперимента при 1150 °C было проанализировано 31 расплавное включение. Форма включений становится более округлой (Рис. 2б). На стенках части включений возникает каемка шириной до 5 мкм, сложенная кристобалитом (Рис. 2в), а в окружающем кварце возникает мелкая сеть оперяющих трещин, также выполненных кристобалитом, изредка встречаются «хвостики». Составы включений для данного эксперимента делятся на такие же две группы, как в случае эксперимента при 1100 °C. Составы включений первой группы (61%) соответствуют составам расплавных включений в кварце тощи Bishop Tuff до нагревания за исключением воды, в то время как составы включений второй группы (39%), лежат на линии кварцевого контроля. Включения второй группы с каемками кристобалита (26%) систематически содержат меньше SiO_2 (от 82.8 до 86.2 мас.%), чем включения без кристобалитового ореола (13%) – диапазон содержаний SiO_2 от 85.3 до 87.1 мас.%. После эксперимента при 1200 °C было проанализировано 45 расплавных включений. Составы включений также делятся на две группы, к включениям первой группы, идентичным по петрогенным компонентам природно-закаленным за исключением воды, относится 73% включений, ко второй группе, чьи составы лежат на линии кварц-контроль относится 27% проанализированных включений. Для включений первой группы характерны незначительные морфологические изменения – округлая форма или форма обратной огранки. Среди включений второй группы – 27%, преобладают включения с кристобалитовым ореолом – 20% (диапазон содержания SiO_2 от 82.8 до 84.9 мас.%) при этом мощность каемки достигает 20 мкм. В некоторых включениях кристобалит кристаллизуется по всему объему включения. Во включениях второй группы без кристобалитового ореола зафиксировано максимальное содержание SiO_2 (88.2 мас.%). Количество таких включений (7%) сокращается по сравнению с экспериментом при 1150 °C. Мы предполагаем три принципиальных сценария поведения включений в кварце при повторном нагреве. 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 на стенках включения реализуется в 83% проанализированных включений в эксперименте при 1100 °C, 13% при 1150 и 7% при 1200 °C. Третий сценарий с буферированием состава расплава

кристаллизацией кристобалита на стенках включения и далее в объеме не реализуется в эксперименте при 1100 °С, но встречается в 26% проанализированных включений в эксперименте при 1150 °С и в 20% при 1200 °С. Проведённые 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 буферированию состава расплава. Если включение при нагреве теряет воду постепенно, плавление кварца (минерала-хозяина) не происходит, и включение может сохранять исходное содержание петрогенных компонентов вплоть до полной дегазации включения.

Глава 5. Изучение материала природных объектов

Long Valley

Изучение расплавных включений в кварце кальдеры Long Valley (Рис. 3а) проводилось на материале образца PC-19-8а, который представляет собой мелкозернистый туф, состоящий из обломков пезм, кристаллокластов полевого шпата и кварца. Для приблизительной оценки содержания летучих компонентов в первичных расплавных включениях в кварце, таких как хлор и вода были использованы результаты микрозондового анализа, где кислород был измерен наравне с другими элементами, а не рассчитан по стехиометрии. Среднее содержание хлора для стекол, налипших на кристаллокласты, составило около 0.07 мас.%, для включений в кварце 0.08 мас.% и для включений в полевом шпате 0.06 мас.%. Концентрация серы находятся ниже порога обнаружения. Содержание воды оценивали по «избыточному кислороду» из предположения, что все летучие за исключением также измеренного хлора и соединений серы представлены водой. Для стекол, налипших на кристаллокласты средняя оценка содержания воды составляет 4.3 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.5 мас.%; и 2.7 % по сумме анализа). Для стекол расплавных включений в кварце средняя оценка содержания воды составляет 5.2 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.0 мас.%; и 1.7 % по сумме анализа). Для стекол расплавных включений в полевом шпате средняя оценка содержания воды составляет 5.1 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.8 мас.%; и 2.0 % по сумме анализа). Таким образом, можно заключить, что в процессе извержения с момента захвата включений и вплоть до

кристаллизации стекла на кристаллокластах произошла потеря ~17 относительных %, растворенной в расплаве воды. Ранее описанная зональность кристаллокластов кварца различных слоев в толще пород кальдеры Long Valley [Peppard et al., 2001], не соответствует в полной мере зональности обеих групп кристаллокластов кварца образца PC-19-8а. Группа, в которой отсутствует внешняя более яркая и интенсивная зона может соответствовать зональности кварца слоев F9 и Ig2E, к которым и относился образец при первичном описании. Однако группа кристаллокластов кварца с явной внешней зоной, отличающейся повышенной яркостью и интенсивностью (Рис. 4а), скорее походит на кристаллокласты кварца игнимбритовой толщи северо-западной части кальдеры. Концентрация титана во внешней зоне кристаллокластов кварца толщи Ig2NWa соответствует 79.2 ± 4.9 ppm (Peppard et al., 2001), а для кристаллокластов кварца образца PC-19-8а соответствует среднему значению 63 ppm Ti (2σ – 31 ppm) и максимальному 85 ppm. Таким образом, кристаллокласты образца PC-19-8а, представленные в основном двумя большими группами, отличающимися наличием внешней яркой и интенсивной зоны, соответствующей повышенным содержаниям титана, являются как бы переходным или смешанным типом между типичным кварцем восточной зоны кальдеры Лонг Валлей, для которого характерно отсутствие внешней яркой интенсивной зоны, и северной-северо-западной зоны кальдеры Лонг Валлей, для которого характерна яркая интенсивная внешняя зона. Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johanes., 1991] (Рис. 34) для стекол на кристаллокластах составила от 1.5 Кбар и вплоть до атмосферного давления, для включений в полевом шпате в среднем 1 Кбар и для включений в кварце от 1 до 10 Кбар со средним значением около 3 Кбар. По откалиброванному нами ликвидусному геотермометру температура для расплавных включений в среднем составляет 780 °С, для расплавных включений в полевом шпате в среднем составляет 795 °С, а для пленок стекла на кристаллокластах кварца и полевого шпата в среднем 670 °С. Оценка температуры кристаллизации кварца по вхождению титана в кварц лежат в диапазоне от 728 до 584 °С, средняя температура равна 657 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученные температуры имеют погрешность ± 21 °С [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, как было показано в работах по толще Бишоп тафф [Wark et al., 2004], то

температура будет соответственно от 790 до 630 °C, а средняя температура составит 711 °C.

Паужетская кальдера

Изучение магматической системы Паужетской кальдеры проходило на материале четырех образцов голыгинских игнимбритов из керна скважины К-6. Для детального изучения были выбраны первичные стекловатые расплавные включения $\geq 20 \mu\text{m}$ в диаметре (Рис. 3б) для минимизации эффекта граничного слоя [Плечов, 2014]. Среднее содержание хлора составило около 0.2 мас.%. Содержание воды оценивали по «избыточному кислороду» из предположения, что все летучие за исключением также измеренного хлора и соединений серы представлены водой. Группа включений образца VK19K-6-7 сильно отличается от остальных по рассчитанному содержанию H_2O . Из этого видно, что в расплавных включениях в кварце образца VK19K-6-7 сохранилось наибольшее количество воды. Для образца VK19K-6-1 среднее содержание воды составило 0.19 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 0.82 мас.%; и 1.45% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-2 среднее содержание воды составило 0.32 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 0.43 мас.% и 1.45% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-3 среднее содержание воды составило -0.14 мас.% (погрешность 2σ для по H_2O составляет 1.56 мас.% и 3.21% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-7 среднее содержание воды составило 1.61 мас.% (погрешность 2σ для по H_2O составляет 1.07 мас.% и 1.55 % по общей сумме). Все эти значения значительно меньше концентраций воды, характерных для подобных пород и геодинамических обстановок [Плечов и др., 2010; Beddoe-Stephens et al., 1983]. Давление 3 кбар оценено по частично-раскристаллизованным расплавным включениям образца VK19K-6-7, содержащим дочернюю фазу пироксена. Моделирование кристаллизации при давлении 3 Кбар, то концентрации воды для расплавов Паужетской кальдеры будут соответствовать 7.5 мас.% [Moore et al., 1998]. По откалиброванному нами ликвидусному геотермометру [Plechov et al., 2023] температура для стекол [Ponomareva et al., 2018] в среднем составляет 708 °C, для включений в кварце образцов VK19K-6-1,2,3 и, соответственно, давления 2 кбар – 680 °C, а для включений в кварце образца VK19K-6-7 и давления 3 кбар – 670 °C. Оценка температуры кристаллизации кварца по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 877 до 784 °C, средняя температура

равна 839 °C при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученные оценки температуры имеют погрешность ± 21 °C [Wark, Watson, 2006]. Для минеральной ассоциации плагиоклаз-амфиболового, отражающей раннюю стадию кристаллизации магмы температура лежит в диапазоне 904 до 1170 °C [Holland, Blundy, 1994], а давление - 4.6-5.2 Кбар [Ridolfi et al., 2012]. CL-изображения кварца всех изученных образцов демонстрируют магматическую зональность, с несколько нарушенным контуром границ между отдельными зонами (Рис. 4в).

Хангар

Из доступной для изучения коллекции из 113 образцов, было отобрано 8 образцов проксимальных отложений с точной привязкой к извержениям 7600 или 7900 лет назад, с детализацией до конкретного пирокластического потока [Мелекесцев и др., 1996]. Значительное количество кристаллокластов кварца с первичными расплавленными включениями (Рис. 3в) было обнаружено в образцах извержения 7600 л.н., среди которых был выделен образец 98106-3. Оценка давления [Ridolfi, 2021] для разных групп амфиболов - в составе литокластов, в реакционных каймах по биотиту, в виде самостоятельных зерен и в качестве включений в кварце, соответствует 450, 400, 270 и 180 МПа соответственно. Все перечисленные выше группы амфиболов встречаются во всех изученных образцах. Температура и фугитивность кислорода оценивалась по [Ridolfi, 2021] и по равновесию титаномагнетит-ильменит [Yavuz, 2021]. Для I пирокластического потока ХГ7900 оценки температуры составили 825 – 895 °C / -(11-12.9) $\log f_{\text{O}_2}$ и 785-850/ -(13.1-14.2) °C, для II ХГ7900 898-1017 °C / -(11-11.3) $\log f_{\text{O}_2}$ и 855-871 °C / -(12.8-13) $\log f_{\text{O}_2}$, для III ХГ7900 895 °C / -(11/2) $\log f_{\text{O}_2}$ и 860 °C / -(13.1) $\log f_{\text{O}_2}$ и НК-КНГ (ХГ7600) 871-927 °C / -(10-11.8) $\log f_{\text{O}_2}$ и 801-858 °C / -(13-13.9) $\log f_{\text{O}_2}$ соответственно. Оценка содержания воды проводилась как рамановской спектроскопией, так и по «недостатку суммы» [Kotov et al., 2021]; как в стеклах пемз МК-КНГ и пирокластическом материале НК-КНГ, так и в первичных стекловатых включениях в кварце НК-КНГ, что позволило оценить содержание воды в расплаве от 4 до 6 мас.% H_2O . С ростом кремнекислотности стекол концентрации воды в них увеличиваются. Максимальное содержание воды в стеклах расплавленных включений – 6.27 мас.% , при этом среднее – 3.7 мас.%, среднее содержание воды в

стеклах тефры– 2.2 мас.%. По данным работы [Балашова, 2012] содержания серы в системе лежат в диапазоне от 0.01 до 0.05 мас.%, при среднем содержании 0.02 мас.%. Максимальное содержание Cl в включениях в кварце – 0.11 мас.% при среднем содержании - 0.08 мас.%, среднее содержание в стеклах, налипших на кристаллокласты – 0.07 мас.%. Кристаллокласты кварца образца 98106/3, изученные с помощью CL, являются магматическими по типу зональности (Рис. 4в). Оценка температуры кристаллизации кварца образца 98106/3 по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 743 до 602 °С, средняя температура равна 684 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученная температура имеют погрешность ± 21 °С [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, то температура будет соответственно от 807 до 650 °С, а средняя температура составит 742 °С. Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] для стекол расплавных включений в кварце составляет менее 0.5 кбар. По откалиброванному нами ликвидусному геотермометру температура для расплавных включений в кварце и для стекол, налипших на кристаллокласты в среднем составляет 701 и 714 °С соответственно.

Эльбрус

Образец тефры ОТК-21-L-3 относится к извержению Эльбруса 0.53 млн. л.н. [Константинов и др., 2021]. Образец содержит кристаллокласты плагиоклаза, кварца, пироксена и биотита, гиалокласты, обломки пемз и микроксенолиты, для которых определены составы фаз и описана их морфология. Кристаллокласты плагиоклаза относятся в основном к Ia и IIb подтипам по [Газеев и др., 2004], так как не обладают ярко выраженной зональностью и являются преимущественно кислыми. Также присутствуют сильно растворенные зерна плагиоклаза An 48, что может соответствовать центральной части зерен плагиоклаза типа IIb по [Газеев и др., 2004]. Ортопироксен в основном относится к III типу по [Газеев и др., 2004]. Для кристаллокластов ортопироксена образца ОТК-2021-L-3 магнезиальность в ядрах колеблется от 0.69 до 0.77, а во внешних зонах от 0.42 до 0.55. В кристаллокластах биотита образца ОТК-2021-L-3 отсутствует химическая зональность (Mg# 0.44-0.45), однако отмечается расположение включений по зонам роста. Среднее содержание хлора для гиалокластов составило около 0.08 мас.%, а для

включений в кварце 0.07 мас.%. Концентрация серы находятся ниже порога обнаружения. Для стекол расплавных включений оценка содержания воды составляет 5.2 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 2.5 мас.%; и 3.8 % по сумме анализа). Для гиалокластов средняя оценка содержания воды составляет 6.4 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.6 мас.%; и 1.2 % по сумме анализа). Кварц принадлежит как минимум к двум различным генетическим типам. Кварц, насыщенный газовыми включениями, скорее всего, имеет немагматический генезис и судя по рисунку зональности на CL-изображениях является ксеногенным для магмы, в которую он попал. Набор твердофазных включений и включения слюды с каемками стекла как в ксеногенном кварце, так и в магматическом кварце, содержащем расплавные включения (Рис. 3г), может говорить об общем этапе существования этих двух генераций кристаллов кварца в магматическом очаге. Оценка температуры кристаллизации первично магматического кварца по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 724 до 540 °C, средняя температура равна 652 °C при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученные значения температуры имеют погрешность ± 21 °C [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, то температура будет соответственно от 787 до 580 °C, а средняя температура составит 706 °C. Для ксеногенного кварца, содержащего большое количество газовых включений, значения температуры по вхождению титана в кварц лежат в диапазоне от 657 до 364 °C, средняя температура равна 564 °C при допущении, что активность TiO_2 равна 1. Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johanes., 1991] для гиалокластов составила 1.5-2 кбар. По ликвидусному геотермометру [Плечов и др., 2023] температура для расплавных включений в кварце в среднем составляет 730 °C, а для гиалокластов 650 °C.

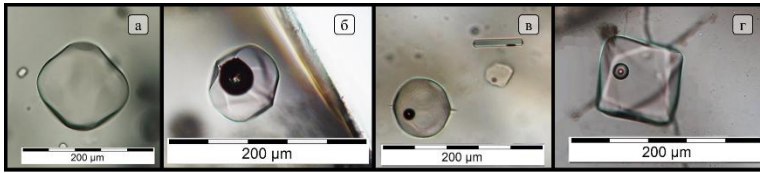


Рис. 3 Первичные стекловатые включения в кварце изучаемых объектов в проходящем свете. Первичные стекловатые расплавные включения с частичной формой обратной огранки в кварце А - толщи Бишоп Тафф; Б - голыгинских игнимбритов; В - тефре вулкана Хангар; Г - Первичное включение гетерофазного захвата в тефре вулкана Эльбрус

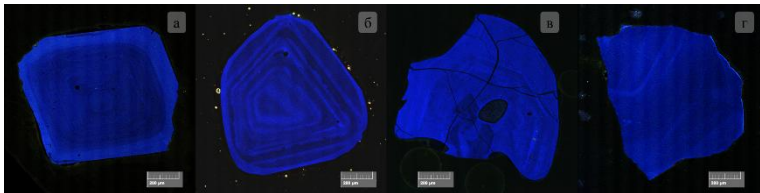


Рис. 4 CL изображения кристаллов кварца а – толщи Бишоп тафф, б – вулкана Хангар, в – голыгинских игнимбритов, г – вулкана Эльбрус

В диссертации предложена комплексная методика, позволяющая количественную реконструкцию условий в магматических очагах кислого состава по расплавленным включениям в кварце. Зональность вкрапленников кварца реконструируется путем анализа CL-снимков (Рис. 4). По типу зональности можно различить кварц различного генезиса и восстановить историю кристаллизации вкрапленников кварца. Измерение содержания титана в кварце и использование разработанного ликвидусного геотермометра [Плечов и др., 2023] позволяет оценить температуру кристаллизации кварца двумя независимыми методами.

Для определения различных магматических событий (смешение магм, поступление свежих порций магм в очаг, ассимиляции вмещающих пород, перемещения магмы между очагами) используется изучение зональности кристаллов кварца и морфологии различных популяций включений, наряду с петрологическим изучением ассоциаций

минералов и закаленного стекла в породе, а также численное моделирование кристаллизации магмы. В работе описано систематическое изменение состава включений при значительном повторном нагреве включений, которое может происходить при поступлении порций базальтовых магм в кислый очаг. Было показано существенное уменьшение вязкости базальтовых магм при повышении содержания летучих компонентов [Persikov et al., 2020], что подтверждает реальность смешения базальтов и риолитов в крупных островодужных вулcano-магматических системах. В работе дано объяснение возможности существования ультракислых стекол (до 88 мас.% SiO_2) в расплавных включениях в кварце при значительном перегреве включений. Отклонение состава стекол во включениях от состава законсервированного расплава объясняется растворением кварца со стенок включений при температуре, превышающей температуру равновесия кварц-расплав и кристаллизации кварца (или его полиморфов) на стенки включений при температуре ниже температуры равновесия. Включения в двух из четырех изученных объектов (Bishop Tuff и Хангар) сохранили состав, близкий к исходно законсервированному составу расплава. Составы включений в кварце из голыгинских игнимбритов смещены за счет кристаллизации кварца на стенки включений, тогда как составы включений в тефре извержения Эльбруса были смещены в более кремнекислую область, то есть испытали вторичный нагрев после консервации и до извержения.

В результате проделанной работы и вышеописанной дискуссии нами были реконструированы составы расплавов (включая содержание воды, хлора и серы), из которых кристаллизовался кварц в четырех магматических системах. Для расплавных включений Лонг Валлей и Хангара это усредненные составы расплавных включений, т.к. составы расплавных включений для данных объектов совпадают с составами стекол приокластического материала. Для Паужетской кальдеры состав расплава соответствует усредненному составу расплавных включений с внесенной корректировкой на кристаллизацию кварца на стенках включений. Составы расплавных включений в кварце вулкана Эльбрус отражают более ранний этап эволюции магматического расплава, нежели составы стекла гиалокластов. Поскольку кварц является одной из наиболее позднекристаллизующихся фаз, можно говорить, что реконструированные нами условия относятся к стадии жизни магматического очага непосредственно перед извержением.

Большинство включений захватывались кварцем на глубине менее 6 км. Температура магмы в очагах лежит в диапазоне от 680 до 780 °С. Содержание воды в стеклах расплавных включений, оцененные по «избыточному кислороду» лежит в диапазоне от 4.6 (Эльбрус) до 5.3 (Паужетская кальдера) мас.%. Для стекол включений вулкана Хангар оценки содержания воды составили 3.7 вес.%.

Заключение

1. Предложенный в данной работе ликвидусный геотермометр позволяет рассчитывать температуру равновесия кварца с широким спектром магматических расплавов с учетом влияния литостатического давления и содержания воды в расплаве. Сравнение расчетной и экспериментальной температуры по данным 235 экспериментов показало, что предложенный ликвидусный геотермометр более точно предсказывает температуру равновесия, чем ранее предложенные модели.

2. Первичные расплавные включения в кварце кальдеры Лонг Валлей, Паужетской кальдеры, вулканов Хангар и Эльбрус дают возможность реконструировать составы магматических расплавов, из которых кристаллизовался кварц при детальном петрографическом изучении включений, выявлении ростовой зональности кварца с помощью катодолюминесцентные изображений и статистической обработке составов стекла в продуктах извержения исследуемых вулканов.

3. Реконструированные по 220 расплавным включениям в кварце составы магматических расплавов попадают в поле риолитов на диаграмме TAS и соответствуют узкому диапазону содержаний петрогенных оксидов SiO_2 77.38-79.52 мас.%, TiO_2 0.02-0.15 мас.%, Al_2O_3 11.61-12.80 мас.%, FeO 0.32-0.69 мас.%, MnO 0.01-0.08 мас.%, MgO 0.02-0.14 мас.%, CaO 0.48-0.70 мас.%, K_2O 4.20-5.12 мас.%, Na_2O 3.07-4.37 мас.% и Cl 0.07-0.17 мас.%. Для этих магматических расплавов оценена температура (от 680 до 780 °С), давление (от атмосферного до 2.5 Кбар) содержание летучих (от 3.7 до 6.5 мас% H_2O). Для извержения вулкана Эльбрус была воссоздана история

кристаллизации риолитовой магмы, включающая растворение ранее кристаллизовавшихся минералов при подъеме магмы к поверхности.

4. Морфологические особенности и состав расплавных включений в кварце при повторном нагреве определяется сохранностью летучих компонентов во включении. В случае, если флюидные компоненты частично, либо полностью удерживаются включением, происходит взаимодействие расплава и минерала-хозяина, что выражается в повышении кремнекислотности расплава, сопровождающейся кристаллизацией кристобалита, а также формированием видимого ореола вокруг включения. В случае потери включением летучих компонентов, морфологически оно остается неизменным и может использоваться для реконструкции состава расплава по петрогенным компонентам.

Первый вывод о ликвидусном геотермометре доказывает справедливость первого защищаемого положения, четвертый вывод иллюстрирует второе защищаемое положение, в то время как второй и третий выводы доказывают справедливость третьего защищаемого положения.

Список работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, для защиты диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук

1. Давыдова В.О., Биндеман И.Н., **Щеклеина М.Д.**, Рычагов С.Н. Паужетская кальдера (Южная Камчатка): изучение временной эволюции и происхождения объемного кислого магматизма // Петрология. — 2022. — Т. 30, № 5. — С. 480–497. EDN: EVGXNV Печатные листы – 1.08 Импакт-фактор – 0.98 (РИНЦ) Личный вклад – 20%

2. **Щеклеина М.Д.**, Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Давыдова В.О., Биндеман И.Н. Петрология голыгинских игнимбритов (Южная Камчатка) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 2023. — № 4. — С. 86 -98. EDN: SUITYC
Печатные листы – 1.58 Импакт-фактор – 0.29 (РИНЦ) Личный вклад – 60%

3. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Ya., **Shchekleina M.D.** Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10–100 MPa and temperatures 1100–1250° C // Chemical Geology – 2020. – Т. 556. – С. 119829. EDN: DJBYUU Печатные листы – 0.96 Импакт-фактор – 1.39 (SJR) Личный вклад – 15%

4. **Щеклеина М.Д.**, Плечов П.Ю., Плечова А.А. Расплавные включения в кварце: изменения при вторичном нагреве // Новые данные о минералах. – 2025. – Т. 59, № 2. – С. 72-77. DOI: 10.25993/FM.2025.59.2025.005 Печатные листы - 0.58 Импакт-фактор – 0.29 (РИНЦ) Личный вклад – 70%

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору П.Ю. Плечову за постоянное участие и поддержку в процессе написания работы, а также за предоставление образцов для исследования, В.О. Давыдовой и В.Д. Щербакову за помощь в выполнении отдельных этапов и конструктивную критику, С.Н. Рычагову, Е.А. Константинову, В.В. Пономаревой и Л.И. Базановой за помощь в отборе и предоставлении образцов для исследования. И.Н. Биндеману и М.В. Портнягину за обсуждение работы, лаборатории Локальных методов исследования вещества за выполнение микрозондовых анализов и волново-дисперсионных анализов, а также исследование образцов на электронном микроскопе, А.А. Плечовой и М.Е. Зеленскому за постановку экспериментов по эволюции расплавных включений в кварце при повторном нагреве. Демонстрационно-методическому центру TESCAN и лаборатории трекового

анализа и изотопной геохронологии ИФЗ РАН в Москве и центру коллективного пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН за возможность получения CL изображений кварца. Б.Б. Шкурскому и А.А. Арискину за рецензии на раннюю версию работы и конструктивную критику.