

ВЫСОКОТИТАНИСТЫЕ ОБОГАЩЕННЫЕ РЗЭ ПИРОКСЕНЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОВ СМАГИНСКОГО КОМПЛЕКСА (П-ОВ КАМЧАТСКИЙ МЫС, КАМЧАТКА)

Д.П. Савельев¹, М.В. Портнягин^{2,3}

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
e-mail: savelyev@kscnet.ru

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,

³Leibniz Institute of Marine Sciences, IFM-GEOMAR, Kiel, Germany,
e-mail: mportnyagin@ifm-geomar.de

Состав клинопироксенов является чувствительным индикатором состава и условий кристаллизации магм. Одной из особенностей щелочных базальтов смагинского комплекса (п-ов Камчатский Мыс, Восточная Камчатка) является наличие высокотитанистого клинопироксена, сравнимого по содержанию TiO_2 с самыми титанистыми пироксенами в земных базальтах. В этой работе приведены данные систематического изучения содержания главных и рассеянных элементов в этих пироксенах, обсуждаются причины их необычного состава и приложение полученных данных к интерпретации составов пироксена в петрогенетических целях.

В южной части п-ова Камчатский Мыс развита офиолитовая ассоциация мелового возраста, включающая гипербазиты, габбро, долериты, базальты, гиалокластиты и кремнисто-карбонатные породы [Хотин, Шапиро, 2006]. Нами детально изучены базальты, которые относятся к смагинскому комплексу альб-сеноманского возраста. Базальты образуют маломощные потоки в ассоциации с яшмами и кремнисто-карбонатными пакетами, которые залегают в виде блоков и тектонических пластин в туфосилицитовом матриксе сантон-кампанского возраста. Среди базальтов выделяется несколько геохимических типов – от низкокальциевых толеитов до щелочных базальтов [Федорчук и др., 1989]. Щелочные базальты имеют петрогеохимические характеристики, близкие ОВ [Савельев, 2003], обогащенные толеиты сходны с базальтами гайотов Детройт и Мейджи [Portnyagin et al., 2008]. Щелочные базальты состоят из клинопироксена, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, титаномагнетита, наблюдаются также апатит и биотит или амфибол. Местами клинопироксен образует симплектитовые вроски внутри плагиоклаза. Стекло (в стекловатых разностях) замещено вторичными минералами. Часть базальтов содержит реликты вкрапленников оливина, замещенного гидроокислами железа и глинистыми минералами или карбонатом, и аксессуарную хромистую шпинель.

Состав клинопироксенов щелочных базальтов был изучен микрозондовым анализом в ИВиС ДВО РАН, ГЕОХИ РАН и IFM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ), содержания рассеянных элементов в 5 зернах клинопироксенов определены на ионном зонде методом вторично-ионной масс-спектрометрии на приборе Cameca ims-4f (ИМиИ РАН, г. Ярославль). Микроэлементы анализировались в крупных зернах пироксена (0.2 – 0.5 мм), образующих субвкрапленники на фоне раскристаллизованной, но более мелкозернистой основной массы. Петрогеохимический состав базальтов был определен методами XRF и ICP-MS в IFM-GEOMAR и Университете им. Кристиана Альбрехта (г. Киль, ФРГ).

Изученные пироксены характеризуются широким спектром составов. По соотношению Ca, Mg и Fe пироксены соответствуют глиноземистым титанистым диопсидам [Morimoto, 1989] или титанистым фассаитам [Дир и др., 1965]. Они характеризуются высокими содержаниями Al_2O_3 (до 10.9 мас.%) и TiO_2 (до 7.4 мас.%) (рис. 1а) и низкими содержаниями кремнекислоты (до 39.1 мас.%). Сильная изменчивость состава клинопироксенов в пределах одного потока свидетельствует о неравновесности расплава и быстрой его кристаллизации. Косвенно это подтверждается геологическими наблюдениями – даже маломощные потоки, до 0.2 м, в основном достаточно хорошо раскристаллизованы, стекловатые корки (замещенные вторичными минералами) наблюдаются только на поверхности потоков, иногда в виде бобовой отдельности, или на поверхности подушек. При этом стекловатые корки имеют афировую структуру, что доказывает кристаллизацию клинопироксенов после излияния базальтов, т.е. при низком давлении (давлении столба воды, поскольку извержения подводные).
графиках $Al_2O_3 - TiO_2$ (мас. %) (А) и $[Si] - [Ti]$ (формульные единицы (Б)).

При расчете элементных формульных единиц (по кислородному методу при $O=6$ и пересчете на 4 катиона) часть анализов показывает отрицательный $Al(VI)$ (величина $Al(IV) = 2 - Si$ оказывается больше, чем суммарный Al), что может быть связано с заполнением части тетраэдрических позиций титаном, либо с замещением $Fe^{2+} + Ti^{4+} + 2Al$ вместо $2Mg + 2Si$, ведущее к идеальному конечному члену $CaFe^{2+}_{0.5}Ti^{4+}_{0.5}AlSiO_6$, как это предложено в [Tracy and Robinson, 1977]. Обратная зависимость Si от Ti (рис. 1б) не исключает оба варианта. Второй вариант (со связкой Fe^{2+} и Ti^{4+}) более вероятен, поскольку вхождение титана в тетраэдрические позиции не подтверждается изучением структур клинопироксенов [Tracy and Robinson, 1977]. В этом случае большое влияние на титанистость пироксенов должна оказывать фугитивность кислорода, определяющая степень окисления железа. Из проанализированных нами зерен наиболее высокие содержания TiO_2 (до 7.4%) показывают пироксены из оливинового щелочного базальта с содержанием TiO_2 в породе 2.5 мас.%, SiO_2 – 46.9 мас.%, высокой магнезиальностью $Mg\#=64.7$ мол.%. Наиболее богатые титаном пироксены на Земле описаны в анкарамитах Таити [Tracy and Robinson, 1977]. Содержание TiO_2 в отдельных зонах вкрапленников клинопироксена из этих пород достигает 8.8 мас.%. Они характеризуются также низким SiO_2 (37,3 мас.%) и высоким Al_2O_3 (13.6 мас.%). Такие экстремальные составы изученных кристаллов авторы объясняют особенностями расплава (высокое содержание TiO_2 , низкое SiO_2 , высокие соотношения Ca/Al и Mg/Fe) и низкой фугитивностью кислорода. Щелочные базальты смагинского комплекса также характеризуются достаточно высокой титанистостью (1.6-2.5 мас.% TiO_2). Однако, в отличие от анкарамитов Таити, смагинские базальты имеют более высокие содержания SiO_2 и низкие отношения Ca/Al . Поэтому высокую титанистость изученных нами клинопироксенов можно только отчасти объяснить составом кристаллизующегося расплава. Вероятно, что быстрая и, возможно, частично неравновесная кристаллизация расплава также сыграла свою роль при образовании пироксенов столь необычного состава.

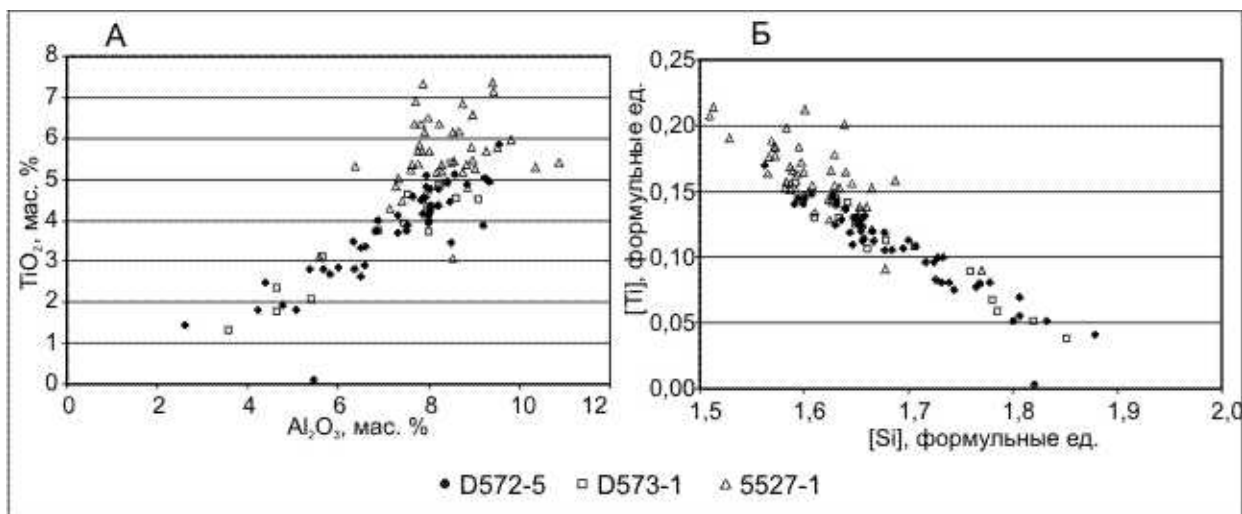


Рис. 1. Составы клинопироксенов из щелочных базальтов смагинского комплекса п-ова Камчатский Мыс на

Не менее интересны оказались результаты геохимического изучения клинопироксенов. Спектры микроэлементов в клинопироксенах, нормированные на состав примитивной мантии, показаны на рис. 2. Содержания РЗЭ в пироксенах оказались настолько высокие, что среди опубликованных и известных авторам анализов не удалось найти аналогов. Например, клинопироксены из четвертичных щелочных базальтов Антарктиды [Мигдисова и др., 2004] показывают содержания РЗЭ в 2-2.5 раза ниже, чем определенные нами в пироксенах смагинских базальтов. На рис. 2 приведены также спектры микроэлементов в щелочных базальтах смагинского комплекса. Видно, что в правой части спайдерграммы спектры клинопироксенов значительно выше спектров пород. По абсолютным значениям содержания Zr , Hf , Y , средних и тяжелых лантаноидов (начиная с Nd) в клинопироксенах в 1.5-3.5 раза превосходят содержания соответствующих элементов в базальтах.

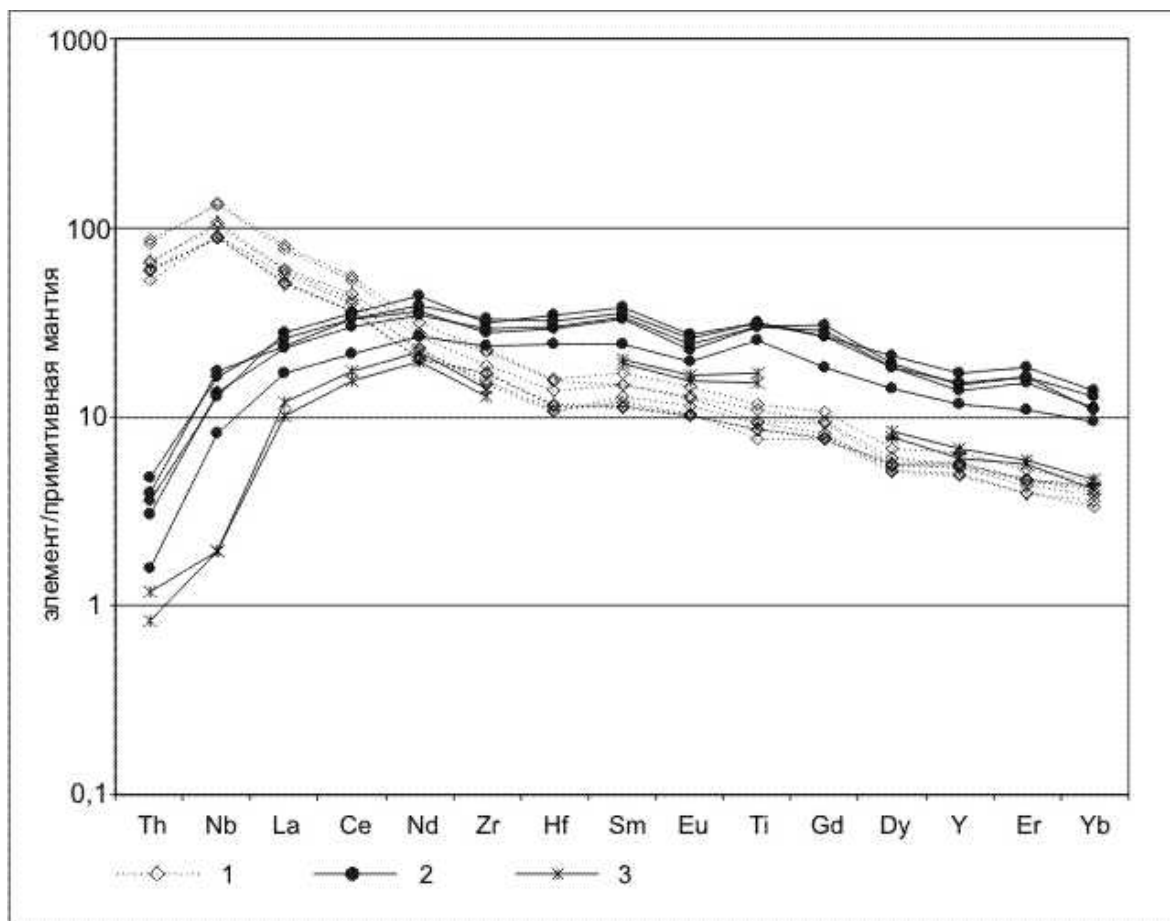


Рис. 2. Слайдерграммы содержаний редких элементов в клинопироксенах и базальтах, нормированных к составу примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989].

1 – щелочные базальты смагинского комплекса; 2 – клинопироксены из щелочного базальта смагинского комплекса (обр. D572-5); 3 – клинопироксены из щелочного базальта Антарктиды [Мигдисова и др., 2004].

Используя средние составы пироксенов с измеренными концентрациями редких элементов и составы пород, можно оценить коэффициенты распределения микроэлементов между пироксеном и расплавом ($K_{\text{Срх/расплав}}$). Оказалось, что для большинства микроэлементов эти коэффициенты больше 1 (Nd-1.5, Zr-1.6, Hf-2.4, Sm-2.5, Eu-2.1, Ti-3.2, Gd-3.1, Dy-3.2, Y-2.6, Er-3.4, Yb-2.9). Коэффициентами распределения меньше 1 характеризуются наиболее несовместимые элементы (Th-0.05, Nb-0.13, La-0.4, Ce-0.7). Существенно более низкий $K_{\text{Срх/расплав}}$, по сравнению с близкими по несовместимости в базальтовых системах Ce и Nd, получен для Sr (0.2). Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными показывает, что оцененные в этой работе $K_{\text{Срх/расплав}}$ для элементов, традиционно рассматриваемых как умереннонесовместимые (например, тяжелые РЗЭ), существенно превосходят опубликованные ранее $K_{\text{Срх/расплав}}$ для базальтовых систем [например, Соболев и др., 1996; Blundy et al., 1998; Hill et al., 2000].

В нескольких работах было показано, что содержание 3-х (например, РЗЭ) и 4-х (например, Ti, Zr, Hf) валентных несовместимых рассеянных элементов в клинопироксенах положительно коррелирует с содержанием алюминия в тетраэдрической координации пироксена [например, Соболев и др., 1996; Hill et al., 2000]. Корреляция 3-х валентных элементов (РЗЭ) с алюминием может быть связана с образованием молекулы $\text{REEMg}[\text{AlSiO}_6]$, а корреляция 4-х валентных элементов (например, Ti) - с образованием молекулы типа $\text{CaTi}[\text{Al}_2\text{O}_6]$ [Hill et al., 2000]. Изученные в данной работе пироксены имеют экстремально высокие содержания Al IV (до 0.5 ф.е.), и оцененные $K_{\text{Срх/расплав}}$ для умереннонесовместимых элементов находятся на продолжении трендов экспериментальных составов, т.е. необычно высокие $K_{\text{Срх/расплав}}$ могут быть объяснены исключительно высокоглиноземистым составом пироксенов. Содержание 2-х валентного элемента Sr, изовалентно замещающего Ca в структуре пироксена, от содержания Al не зависит. Оцененные в нашей работе низкие $K_{\text{Срх/расплав}}$ для этого элемента

полностью соответствуют полученным ранее в экспериментах с высоко-кальциевыми пироксенами. Таким образом, микроэлементный состав изученных пироксенов находится в соответствии с их высокоглиноземистым составом и с обогащенным несовместимыми микроэлементами составом исходных магм.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Клинопироксены щелочных базальтов смагинского комплекса представлены широким спектром составов от диопсида до титанистого фассаита, характеризующегося экстремально высокими содержаниями Al_2O_3 (до 10.9 мас.%), TiO_2 (до 7.4 мас.%) и низкими содержаниями кремнекислоты (до 39.1 мас.%). Кристаллизация пироксенов происходила в течение короткого промежутка времени после излияния базальтов.
2. Особенности микроэлементного состава пироксенов объясняются двумя факторами: составом исходных магм и особенностями распределения микроэлементов между высокоглиноземистым пироксеном и расплавом. В силу необычно высоких коэффициентов распределения (>1) для изученных высокоглиноземистых пироксенов, эти пироксены являются концентраторами ряда рассеянных элементов (тяжелые и средние РЗЭ, Ti, Z, Yr, Hf), содержания которых в пироксенах превышают таковые в породах в 1.5-3.5 раза.
3. Полученные данные показывают сильную зависимость коэффициентов распределения между высококальциевым пироксеном и расплавом от содержания алюминия в тетраэдрической позиции в структуре пироксена. Этот фактор необходимо учитывать при моделировании поведения элементов-примесей в ходе кристаллизации природных магм и при попытках реконструкции составов исходных магм на основе микроэлементного состава пироксена.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00080 и российско-германского проекта КАЛЬМАР.

Список литературы

Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М.: Мир, 1965. 406 с.

Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М., Латтенен А.В., Михальский Е.М. Вариации составов клинопироксенов базальтов различных геодинамических обстановок из района Антарктиды // Петрология, 2004. Т. 12. № 2. С. 206-224.

Савельев Д.П. Внутриплитные щелочные базальты в меловом аккреционном комплексе Камчатского полуострова (Восточная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2003. № 1. С. 14-20.

Соболев А.В., Мигдисов А.А., Портнягин М.В. Распределение примесных элементов между клинопироксеном и базальтовым расплавом: по данным исследования расплавных включений в минералах массива Троодос, о-в Кипр // Петрология, 1996. Т. 4. № 3. С. 326-336.

Федорчук А.В., Пейве А.А., Гулько Н.И. и др. Петрохимические типы базальтов офиолитовой ассоциации п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Геохимия, 1989. № 12. С. 1710-1718.

Хотин М.Ю., Шапиро М.Н. Офиолиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): строение, состав, геодинамические условия формирования // Геотектоника, 2006. № 4. С. 61-89.

Blundy J.D., Robinson J.A.C., Wood B.J. Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus // Earth Planet. Sci. Lett., 1998. V. 160. P. 493-504.

Hill E., Wood B.J., Blundy J.D. The effect of Ca-Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt // Lithos, 2000. V. 53. P. 203-215.

Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // Canadian Mineralogist, 1989. V. 27. P. 143-156.

Portnyagin M., Savelyev D., Hoernle K., et al. Mid-Cretaceous Hawaiian tholeiites preserved in Kamchatka // Geology, 2008. V. 36. № 11. P. 903-906.

Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and systematics of the oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / Eds. A.D. Saunders, M.J. Narry. Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication, 1989. N 42. P. 313-345.

Tracy R.J., Robinson P. Zones titanium augite in alkali olivine basalt from Tahiti and the nature of titanium substitution in augite // Amer. Miner., 1977. V. 62. P. 634-645.