

*На правах рукописи*

**Асавин Алексей Михайлович**

**КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ– ОЛИВИН–  
КАЛЬЦИЕВЫЙ ПИРОКСЕН И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В  
ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ПРИРОДНЫМ  
ДАНЫМ**

25.00.04 – Петрология, вулканология

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Иркутск 2016

Работа начата в лаборатории геохимии и рудоносности щелочного магматизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и закончена в Институте земной коры СО РАН

**Научный руководитель:**

**Иванов Алексей Викторович**, д.г.-м.н., Институт земной коры СО РАН, главный научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

**Борисов Александр Александрович**, д.г.м.н., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, главный научный сотрудник

**Перепелов Александр Александрович** д.г.м.н., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН).

Защита состоится « » 2017 года в часов

на заседании Диссертационного Совета Д 003.022.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте земной коры Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова 128. Факс (3952) 42-70-00.

Отзывы в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять в адрес ученого секретаря Диссертационного Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат геолого-минералогических наук

Меньшагин Ю.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Коэффициенты распределения ( $K_r$ ) являются фундаментальными величинами, определяющими закономерности концентрирования и рассеяния элементов в природных процессах. Вариации коэффициентов распределения, наряду с изменением фазового состава при кристаллизации, обуславливают различные тренды фракционирования редких элементов. Многочисленные экспериментальные исследования зависимостей величин  $K_r$  от температуры, состава расплава и других параметров показали, что для порообразующих минералов – оливина и моноклинного пироксена (наиболее важных фаз начальных этапов кристаллизационной дифференциации щелочных расплавов) возможны существенные вариации значений  $K_r$ , изменение соотношений  $K_r$  между редкими элементами.

**Актуальность работы** определяется влиянием величины  $K_r$  в равновесиях минерал-расплав на поведение редких элементов при формировании магматических месторождений. Исследование закономерностей колебаний  $K_r$  и получение новых данных по их величинам в природных расплавах позволяет создать надежную основу для решения фундаментальных проблем геохимии редких элементов в магматических процессах. В большинстве опубликованных работ, посвященных  $K_r$ , рассматриваются расплавы, являющиеся конечными продуктами дифференциации, а данные по основным и ультраосновным расплавам в литературе малочисленны. Из-за этого затруднительно оценить величину вариаций  $K_r$  на начальных этапах фракционирования. Кроме того, большая часть этих работ касается расплавов нормальной щёлочности, а расплавы начальных этапов эволюции щелочных магм изучены слабо.

**Целью настоящей работы** является оценка вариаций  $K_r$  на различных этапах эволюции магматической системы на примере щелочных расплавов разного типа, влияние изменений величин  $K_r$  на фракционирование и соотношение парных геохимических элементов  $Zr/Hf$ ,  $Th/U$ ,  $La/Yb$ ,  $Ni/Co$ .

**Фактический материал и методы исследования.** Фактической основой данной работы является каменный материал, собранный автором в экспедициях на Маймеча-Котуйской провинции (4 полевых сезона), о-вах Канарского архипелага и ряда других океанических островов Атлантического океана во время рейсов НИС «Академик Борис Петров» 1991, 1988 гг. Часть материала была получена из коллекций В.И. Герасимовского (по Африканским рифтовым системам), Л.Н. Когарко (по островам Атлантического океана 1974 г., рейс НИС «Академик Курчатов»). Экспериментальные работы проводились на изотермической печи Л.Д. Кригмана в лаборатории геохимии щелочных пород и на установке цилиндр-поршень конструкции А.Б. Слущкого в лаборатории экспериментальной геохимии ГЕОХИ РАН. Всего было изучено около 200 природных равновесий минерал-расплав и проведено около 60 экспериментов. Получено около 3000 анализов минералов и пород на редкие и силикатные компоненты.

В работе использовались следующие аналитические методы: искровая масс-спектрометрия, рентгеноспектральный микроанализ, квантометрический эмиссионно-спектральный анализ, спектрофотометрический метод, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, и ряд других. Основным методом определения Кр в природных образцах был анализ распределения редких элементов между минералами вкрапленниками и основной массой порфировых вулканических и субвулканических пород. Для оценки равновесности Кр на каждом этапе фракционирования использовались различные геотермометры и геобарометры. Величины Кр Zr, Hf, TR в фойдитовых расплавах исследовались экспериментально на установках высокого давления и с контролируемым температурным режимом. Для анализа природных данных и выявления пространственных закономерностей распределения редких элементов была разработана информационная база данных. В работе была разработана новая методика локального определения содержания Zr и Hf на низком уровне и при их совместном присутствии.

**Научная новизна.** Проведено исследование вариаций Кр широкого спектра редких элементов в природных вулканических системах повышенной щёлочности на различных этапах эволюции. Исследованы начальные этапы фракционирования (близкие к первичным мантийным выплавкам), средние стадии и ряд конечных продуктов. Установлены факторы, контролирующие вариации Кр на каждом из этапов развития магматической системы. В результате проведенных изотермических опытов получены первые оценки Кр Zr, Hf, TR в щелочных фойдитовых расплавах. Впервые показано различие в величине Кр Zr, Hf в равновесиях пироксен – щелочной расплав. Разработана информационная система по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана. Доказано существование латеральной петрохимической и редкоэлементной гетерогенности составов первичных щелочных магм Атлантического океана. Объяснены процессы, контролирующие вариации парных отношений содержаний литофильных элементов в процессе кристаллизационной дифференциации; предложена гипотеза, объясняющая аномально высокие темпы накопления редких литофильных и редкоземельных элементов в щелочных агпаитовых расплавах заключительных этапов эволюции.

**Практическая значимость.** Проведенные исследования позволяют предложить обоснованные значения констант равновесия минерал-расплав для широкого спектра редких элементов, которые могут быть использованы для проведения геохимических расчётов и оценок поведения редких элементов в магматических природных системах. В процессе работы разработан ряд прикладных методик локального анализа на редкие элементы, изготовлены соответствующие образцы сравнения для определения Zr, Hf, Nb, Ta методом рентгеноспектрального микроанализа.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 57 работ, в т.ч. 11 - в журнале Геохимия, 2 - Доклады РАН, 1 - Журнал Аналитической Химии, 1 - Lithos, и 4 работы в тематических сборниках, 3 главы в двух монографиях.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на 10 отечественных и 8 международных совещаниях и конференциях, в том числе: на ежегодных семинарах “Геохимия магматических пород” (Москва, 1983-2010), Российских совещаниях по экспериментальной минералогии Черноголовка, 1986, 1995, 2010, ГЕОХИ 2012-2013 гг; Разработанная информационная система по геохимии внутриплитного магматизма GIM защищена свидетельством на базу данных № 0220611463.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Материал работы изложен на 371 страницах, содержит 152 рисунка и 104 таблиц. Список цитируемой литературы включает 776 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает признательность всем своим коллегам, с которыми он обсуждал данную работу. Особенно хотелось бы выразить признательность тем товарищам, которых, к сожалению, уже нет с нами: Кригману Л.Д., Романчеву Б.П., Королеву Ю.К., Шапкину А.И., Кравчук И.П., Френкелю М.Я., Колесову Г.М. Общение с ними дало автору много идей. Частично они реализованы в данной работе. Большую благодарность хочется выразить людям, оказавшим существенную помощь в создании этой работы, но которые в годы перестройки ушли из науки: Лазуткиной Л.Н., Тептелеву М.Е., Хапаеву В.В. Без сотрудничества с аналитиками ГЕОХИ: Тюрина Д.А., Сенина В.Г., Корсаковой Н.В., Рощиной И.А, многие результаты было бы невозможно получить. Благодарность хочется принести коллегам, с которыми автор совместно разрабатывал новые методы компьютерной обработки данных: Ряховскому В.М., Шульге Н.Ю., Серебрякову В.С., Жижину М.С. Они многому научили автора. Автор благодарен академику РАН Когарко Л.Н. за терпение, проявленное при обсуждении диссертации, и за постановку задач исследования.

**Защищаемые положения.**

1. На основе оригинального банка данных по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана выявлена глобальная пространственная гетерогенность петрохимических и редкометалльных характеристик, выраженная в разном уровне щёлочности и содержаниях редких элементов центральных, северных и южных проявлений магматизма океанических островов, и значительные вариации величин отношений  $Zr/Hf$ ,  $Th/U$ ,  $Nb/Ta$ ,  $Zr/Nb$  в составе первичных расплавов вулканических серий.
2. Установлены равновесные субликвидусные ассоциации оливин–расплав и шпинель–расплав в меймечитах и пикритах с необычайно широким интервалом температур (1700-1200°C) и значительными вариациями коэффициентов распределения для большинства изученных элементов. Фракционирование этих фаз приводит к изменению отношений  $Th/U$ ,  $Zr/Nb$  и  $LTR/HTR$  в равновесных расплавах, но не влияет на  $Zr/Hf$  отношение.

3. В экспериментально изученных фойдитовых расплавах на основе авторских методик анализа впервые определены коэффициенты распределения Zr и Hf для клинопироксена, флогопита, магнетита и мелилита, и TR для мелилита. Из-за значительной разницы в величинах Kp этих элементов, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает. Более высокие величины Kp редкоземельных элементов в мелилите по сравнению с клинопироксеном приводят к изменению темпов их накопления в ходе эволюции мелилититовых расплавов.

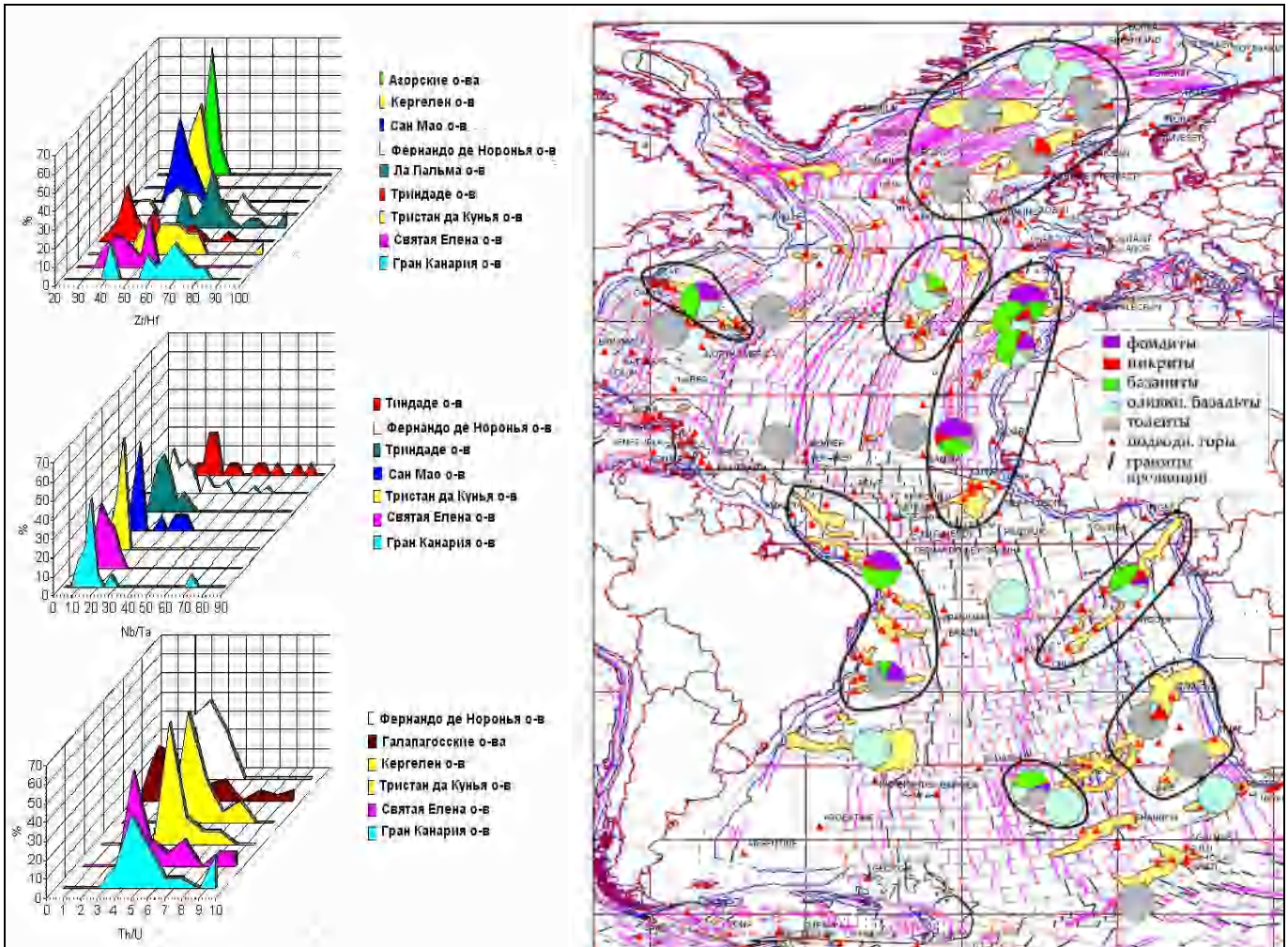
4. В щелочно-базальтовых расплавах суммарный эффект разнонаправленных факторов - уменьшение температур и увеличение щёлочности в процессе дифференциации приводит к слабым изменениям или постоянству величин коэффициентов распределения. Фракционирование субликвидусных фаз в щелочно-базальтовых расплавах не может изменить величины отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и Zr/Nb.

5. На последних этапах эволюции щелочных расплавов возрастание их щёлочности и слабое изменение температур равновесия обуславливает значительное уменьшение Kp минерал-расплав и увеличение разницы между коэффициентами распределения для пар Zr-Hf, Th-U, Nb-Ta и Zr-Nb. Установленная закономерность объясняет резкое накопление этих элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции агпайтовых щелочных расплавов.

## ГЛАВА 1.

Анализ распределения редких элементов в природных и экспериментальных равновесиях минерал-расплав показывает, что даже в пределах одной группы пород величина Kp для некоторых элементов может меняться в несколько раз. Вопрос о том, до какой степени величины Kp могут считаться постоянными в пределах одного этапа эволюции магматической системы, остается открытым. Базовое термодинамическое уравнение, описывающее реакцию обмена редкими элементами в равновесиях минерал-расплав, и факторы (температура, давление, состав расплава), определяющие изменение величины Kp, обосновывают возможность значительных вариаций Kp на каждом из этапов эволюции магматической системы. Причем на каждом из этапов ведущим фактором, определяющим колебания Kp, будут разные параметры. Проведён обзор работ (с 1967 по 2009 гг.), посвящённых изучению Kp в природных и экспериментальных равновесиях. Автором выполнен обзор данных по колебаниям величин Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U, Zr/Nb, Sr/Ba в продуктах щелочно-базальтовых океанических островов Атлантического океана. Для этого разработана информационная система “GIM” по распределению редких элементов и геохимии внутриплитного магматизма островов Атлантического океана. Она включает в себя данные по составу вулканических пород (около 35000 анализов) и минералов, Kp в природных равновесиях (библиография около 1000 записей). В отличие от существующих информационных систем в GIM встроены ГИС технологии построения электронных карт. Показано, что существуют заметные колебания величин отношений элементов геохимических аналогов – Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, которые

нельзя объяснить фракционированием при постоянных величинах Кр (Рис. 1). Установлена латеральная гетерогенность в уровнях содержаний редких элементов (Zr, Nb, Sr, Ba) для пород начальных этапов магматизма вулканических серий океанических островов Атлантического океана (близких по составу к первичным магмам) и вулканитов средних этапов дифференциации. В качестве первичных расплавов могут быть выделены пять типов магм: фойдиты, базаниты, пикриты, щелочные оливиновые базальты, толеиты. Для каждого из проявлений внутриплитного магматизма характерно присутствие нескольких из перечисленных типов расплавов.



Можно предварительно выделить 7 пространственных петрохимических провинций первичных магм, в которых статистически преобладают различные ассоциации выделенных петрохимических типов (Рис. 2). Одним из объяснений появления подобных вариаций отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta могут быть существенные вариации величин Кр. Причиной вариаций Кр в первичных типах

расплавов первых ликвидусных фаз – оливина и клинопироксена – посвящены последующие главы работы.

## ГЛАВА 2

Вариации Кр в природных расплавах пикритового типа на начальном этапе эволюции примитивных магм рассмотрены на примере распределения редких элементов в равновесиях оливин-расплав из высокомагнезиальных вулканитов повышенной щёлочности. Использовались данные анализов монофракций авгита, оливина и основной массы меймечитовых, пикритовых и анкарамитовых вулканитов. Исследовались образцы, собранные автором во время полевых работ 1983-2002 гг. на Маймеча-Котуйской провинции. Анализ проб проводился методами искровой масс-спектрометрии (TR, Y, Sc, Ni, Co, Cr, V, Li, Rb, Cs, Pb, Ba, Sr, Th, U, Nb, Zr, Hf, Sn, Ga, Zn, Ga, P), нейтронно-активационным методом (TR, Zr, Sc, Ta, Th, Hf) квантовой спектрометрией (Ni, Co, Cr, V, Cu, Sr, Ba). Из одной навески определялись концентрации свыше 30 элементов. Минимальные определяемые содержания  $10^{-6}$  мас.%. Проведённая методическая работа по оценке ошибки (*Sr*) определения величины Кр показала, что величина *Sr* составляет около 10-25 отн. % в зависимости от уровня содержания элемента в минерале. Всего были оценены величины Кр оливина в 76 образцах меймечитов, 21 образце пикритов и 4 образцах анкарамитов.

Равновесность пар оливин – основная масса была оценена с помощью уравнения Топлеса [Toplis 2005], учитывающего изменение состава расплава, давление и температуру. Для оценки величины коэффициента сокристаллизации, характеризующего соотношение Fe и Mg в равновесных составах оливина и расплава (*Kd*), было необходимо предварительно оценить фугитивность кислорода в расплаве. Эти оценки были выполнены по геотермометрам Пустоветова-Редера и Николаева-Борисова-Арискина [Nikolaev et al., 1996, Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]. Независимый расчёт, проведённый по обоим геотермометрам, дал сходные величины фугитивности кислорода. В пикритах окислительные условия ближе к буферу QFM, а в более окисленных меймечитах – к NNO. Таким образом, при известном составе оливинов, модельных расплавов и окислительных условиях, был рассчитан *Kd* Fe-Mg и по его величине сделана оценка степени равновесности между оливином данного состава и расплавом, а также оценена температура расплава. Эти работы позволили доказать равновесность оливиновых вкрапленников в пикритах и меймечитах и установить широкий интервал температур от 1200 до 1700°C. Расчёт фугитивности кислорода при кристаллизации шпинелидов также подтвердил этот вывод. Длительный период фракционирования меймечитовых расплавов и большие глубины (200-300 км) их формирования доказываются очень широким интервалом кристаллизации оливина. В пикритах этот интервал меньше, но тоже составляет около 300°C. Значительные вариации температур кристаллизации оливина приводят к большим вариациям Кр в расплаве. Наиболее значительные вариации Кр (до порядка величин) установлены для Ni, Co, Cr, Mn (Рис. 3-4). Кр



редкоземельных и редких литофильных элементов изменяются не столь значительно (в 1.5-2 раза). В несколько раз изменяются Кр для Sr и Ba. При этом для многих элементов в ходе эволюции реализуются принципиальный переход величины Кр через единицу. К таким элементам относятся Ni, Cr, Mn, Cu, Ba, Pb.

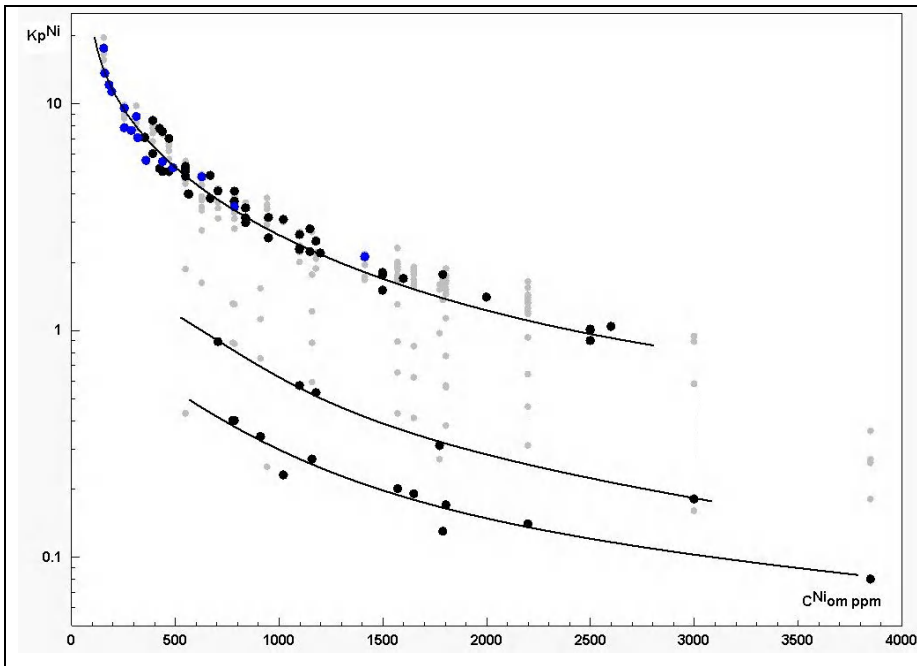


Рисунок 3. Вариации коэффициентов распределения Ni для оливина в пикритах (синие точки) и меймечитах (чёрные точки). Серым показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

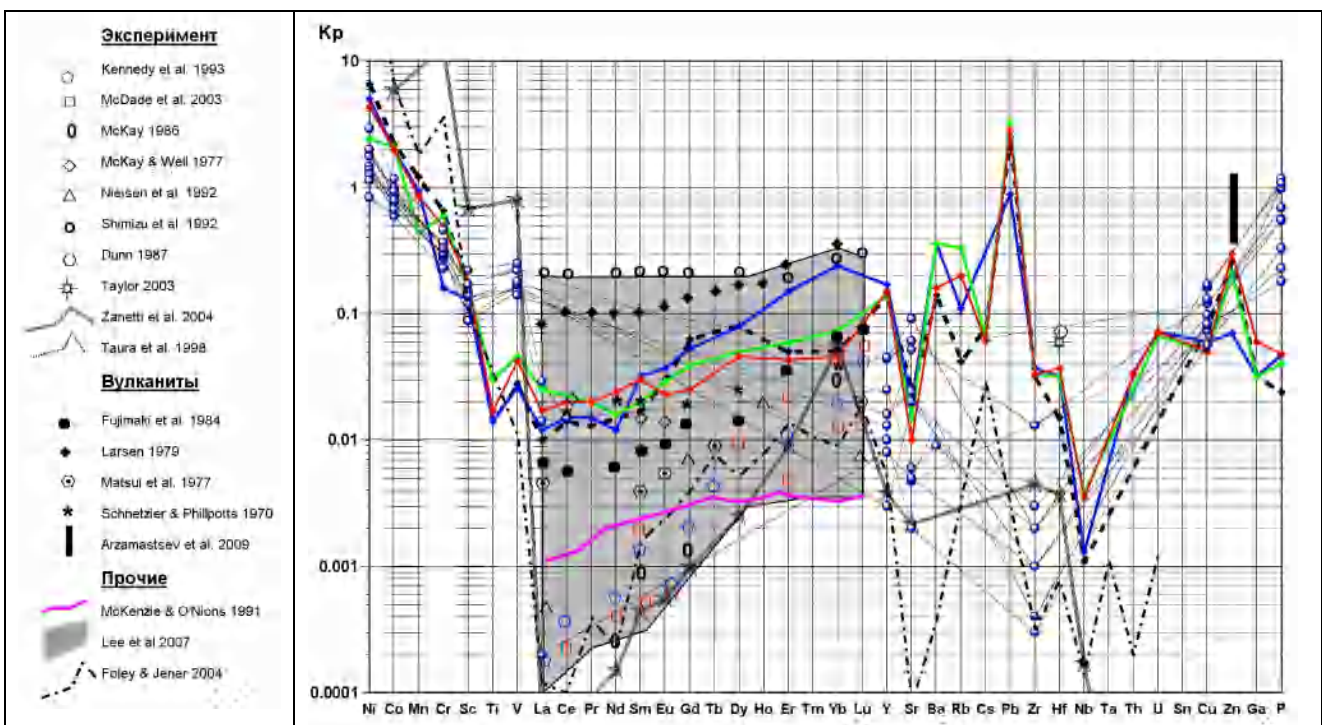


Рисунок 4. Определённые в работе Кр оливин-расплав в меймечитах (синяя, зеленая и красная линии) и пикрите (обр. 7865, черный пунктир) в сравнении с литературными данными.

Основным отличием Кр для оливина в ультраосновных расплавах от более дифференцированных магм являются очень низкие величины Кр редких элементов и элементов группы железа. Для оливинов характерны следующие соотношения Кр:  $Hf > LTR$ ,  $Th > U$ ,  $Zr > Nb$ ,  $Zr \approx Hf$  (Рис. 4). Вариации величин Кр TR в оливине при фракционировании последнего приводят к преобладанию

редких земель над тяжёлыми в дифференциатах. Низкие (на уровне первых единиц) величины Кр сидерофильных элементов для оливина обуславливают незначительное падение содержаний этих элементов при фракционировании на начальных этапах.

### ГЛАВА 3

Наиболее щелочные первичные магмы океанических островов Атлантического океана представлены фойдитовыми расплавами. Изучение ряда образцов мелилитовых нефелинитов из коллекции В.А. Герасимовского по Восточной Африке и автора по Маймеча-Котуйской провинции позволило оценить Кр для этих пород. Ограниченная представительность доступной коллекции не позволила оценить вариации Кр на природном материале [Asavin et al., 2012]. Поэтому основная часть исследования выполнена на основе экспериментов.

Хотя кристаллизация мелилита в фойдитовых расплавах имеет важное значение, данных по величинам Кр этого минерала в природных расплавах крайне мало. Полученные величины соответствуют самым высоким из известных значений Кр, и сопоставимы с Кр TR из угандита [Onuma et al., 1981] и мелилитовых лаппилей [Stoppa et al., 2009]. Отмечена отрицательная аномалия Кр Eu и положительная Rb. Высокий уровень Кр в изученном образце проявляется в том, что Кр Sr больше 1. По этим характеристикам изученный образец близок к турьяиту [Arzamastsev et al., 2009]. Следует отметить высокие Кр Co, Ni, Zr. Значительна разница между Кр Th и U.

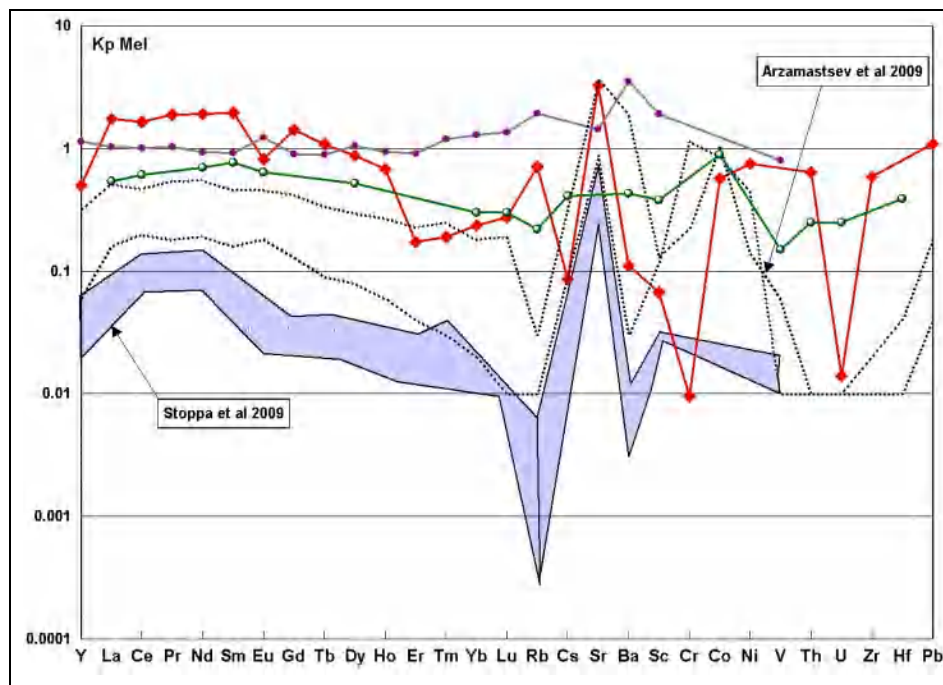


Рисунок 5. Кр мелилита, (красная линия). Литературные данные: серое поле - [Stoppa et al., 2009] (интервал значений Кр в мелилитовых нефелинитах); Фиолетовая линия с точками – Кр мелилита [Arzamastsev et al., 2009]; Точечные черные линии - турьяит из Турьего мыса и мелилитит из Кайзерштуль; Зелёная линия с круглыми точками - угандит из Заира [Onuma et al., 1981].

К настоящему моменту установлены следующие закономерности: устойчивое соотношение  $Kr_{LTR} < Kr_{HTR}$  для оливина; слабо выражено различие  $Kr_{LTR}$  и  $HTR$  для клинопироксена; обратно соотношение  $Kr_{LTR} > Kr_{HTR}$  для мелилита. Очень важной особенностью является различие Кр парных литофильных элементов. Для мелилита и пироксена установлена большая разница между Th и U, Zr и Hf. При этом относительно невысокие температуры равновесий и

небольшая разница между температурами перитектических и эвтектических точек делают малозначимым для вариаций  $K_p$  температурный фактор. Наибольшее значение приобретает влияние состава расплава и изменение состава и пропорций ( $C_{рх}/M_{елл}$ ) кристаллизующихся фаз. Дело в том, что особенностью эволюции данных расплавов является наличие сложных перитектических реакций (особенно при участии летучих) между кристаллизующимися фазами. Был проведён ряд исследований по оценке  $K_p$  в расплавах подобного типа при различной температуре, давлении и уровне концентрации редкого элемента в расплаве.

Основной парой элементов, распределение которых было изучено являлись Zr и Hf; кроме того, рассматривалось распределение некоторых элементов группы TR, Cr и Ni. Для измерения Zr и Hf в продуктах опытов была разработана специальная методика, изготовлены стёкла стандартов. Они позволили определять содержание Zr и Hf в широком диапазоне от 0,02 (с максимальной ошибкой 20 отн. %) до 7 масс. % (с ошибкой менее 2 отн. %) при их совместном присутствии. Определены коэффициенты, учитывающие наложение характеристических линий циркония на линии гафния для стёкол и пироксенов.

$K_p$  были изучены в расплавах мелилитового нефелинита, турьяита и лампроита. Эксперименты проводились на высокотемпературной установке с платиновым нагревателем конструкции Л.Д. Кригмана при неконтролируемой фугитивности кислорода. Несмотря на большую погрешность, связанную с низкими содержаниями Zr и Hf в магнетите и большой ошибкой определения (по зёрнам маленького размера), отчётливо проявлено снижение величины  $K_p$  при возрастании концентрации редкого элемента в расплаве. Важно, что наблюдается существенное различие (почти на порядок) в величинах  $K_p$  Zr и Hf. Самым интересным фактом оказалась существенная разница в  $K_p$  Zr и Hf как для пироксена, так и для магнетита (Рис. 6). Для магнетита полученные данные являются первым свидетельством такого фракционирования.

С целью исследования  $K_p$  мелилит-расплав в следующей группе экспериментов был взят еще более недосыщенный в отношении кремнезема состав – турьяит.

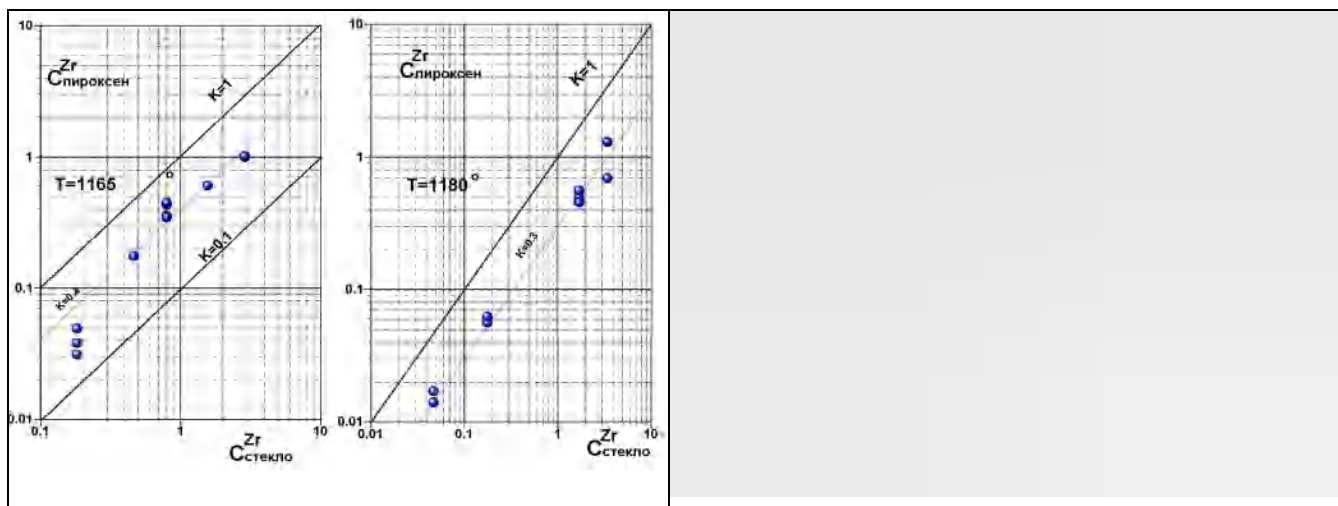


Рисунок 6.  $K_p$  Zr и Hf пироксен-расплав при разных температурах плавления мелилитового нефелинита.

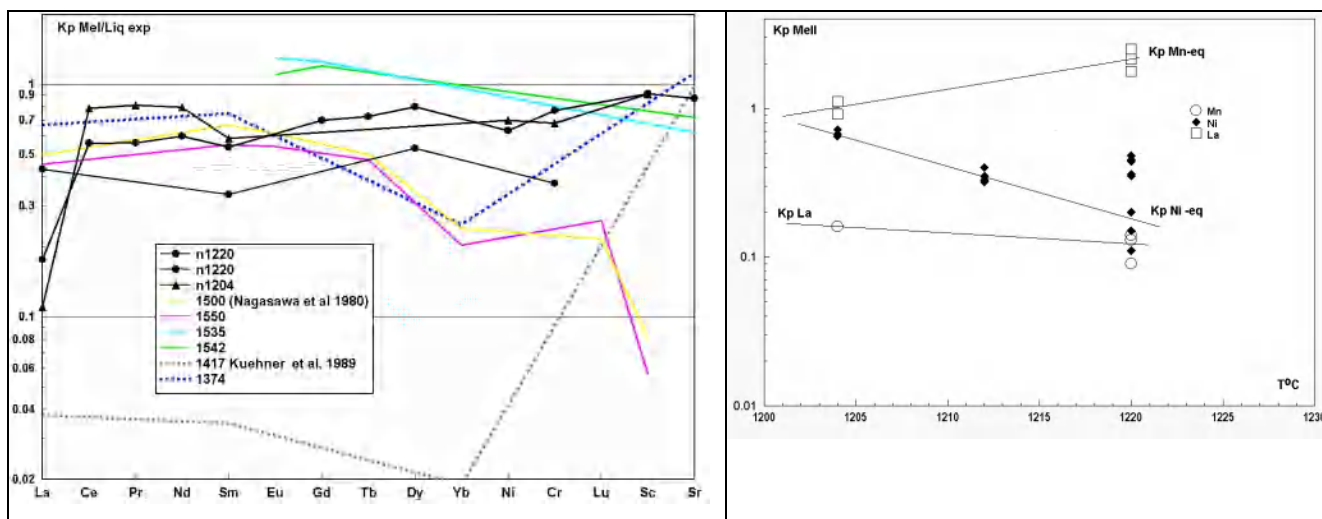


Рисунок 7. Кр для мелилита в опытах по плавлению турьяита (чёрные линии) по данным ЛМС анализа. Литературные экспериментальные данные с указанием температур равновесия в °С [Nagasawa et al., 1980; Kuehner et al., 1989].

Для анализа была применена методика лазерного масс-спектрометрического анализа (ЛМС). Для контроля правильности анализа определение TR в стёклах также проводилось при помощи нейтронно-активационного метода. Кроме того, использовались оценённые методом рентгеноспектрального микроанализа концентрации Sr и Ni в стекле и мелилите для расчёта данных ЛМС как внутренний стандарт. Полученные результаты достаточно близки к данным из более высокотемпературных равновесий [Nagasawa et al., 1980] (Рис. 7).

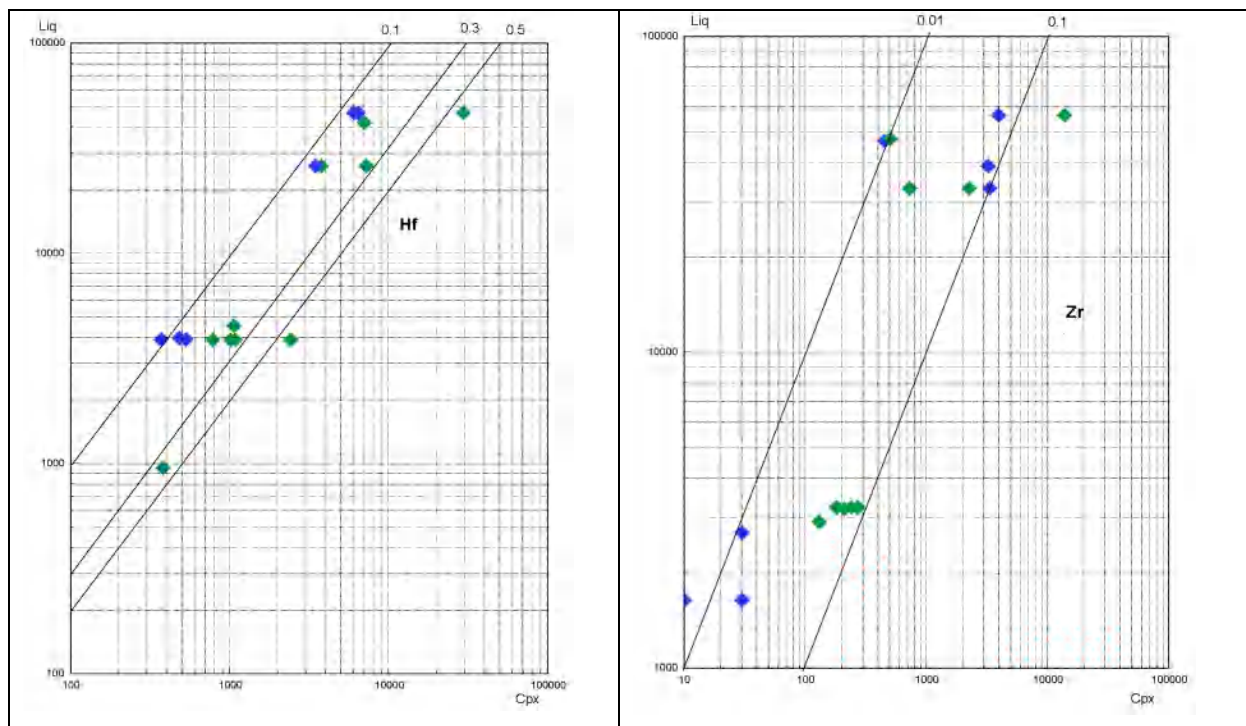


Рисунок 8. Содержание Hf и Zr в стёклах и пироксене и величины Кр (цифры возле линий на графике) в опытах при 25 кбар. Синие точки - 1180° С, зелёные - 1150° С.

Также было проведено несколько опытов по плавлению лампроитового расплава на установке цилиндр-поршень (ГЕОХИ РАН) в интервале температур 1150-1250°С в условиях насыщенности

водой (около 5% H<sub>2</sub>O) в ампулах форстеритового состава. Выдержка составляла 1 ч. Фугитивность кислорода отвечала буферу QFM. Определены Kp Zr и Hf для пироксена (Рис. 8). На графиках можно выделить две группы точек. Одна, по-видимому, отвечает равновесным значением Kp, другая – неравновесным составам пироксенов. Величина неравновесного Kp значительно ниже. Данные подтверждают сделанный вывод: в щелочных системах Kp Zr почти на порядок меньше, чем Hf, причём со снижением температуры разница уменьшается. Отличительной особенностью лампроита являются низкие значения измеренных Kp Zr, Hf для пироксена (в три раза ниже полученных для меллитового нефелинита). Полученные в ходе работы величины по Kp Zr, Hf между слюдой и расплавом также невелики, причём наблюдается обратное соотношение по сравнению с пироксеном – Kp Zr больше чем Kp Hf.

Проведённые экспериментальные исследования по распределению Zr, Hf, TR в слюде и клинопироксене в равновесии с высокощелочными расплавами убедительно указывают на разницу значений Kp между элементами-аналогами Zr и Hf, La и Yb. Это различие установлено для равновесий щелочных расплавов с пироксеном, магнетитом, меллитом и слюдой. Как следствие, в этих расплавах возможно существенное колебание отношений этих элементов.

#### ГЛАВА 4

Щёлочно-базальтовые расплавы являются одним из наиболее широко развитых на океанических островах типом магм. Основным материалом для рассмотрения щелочно-базальтовых серий послужила коллекция вулканитов, собранная в рейсе НИС Академик Курчатов 1974 г. на островах Атлантического океана (Святой Елены, Тристан да Кунья, Гран Канария) и предоставленная для исследования автору Л. Н. Когарко. Дополнительным материалом послужила авторская коллекция образцов, собранных во время рейсов НИС «академик Борис Петров» на острова Тенериф, Ла Пальма, Гран Канария, Мадейра, Фернандо де Норонья. Основной методикой оценки Kp явился метод искровой масс-спектрометрии. Всего исследовано около 70 образцов, получено около 200 анализов пород и 500 анализов минералов и основных масс на редкие и макроэлементы (изучено около 80 равновесий).

Анализ температур равновесий между вкрапленниками и расплавом, рассчитанных автором по геотермометрам и полученных при гомогенизации микровключений другими авторами, говорит о том, что основной рост вкрапленников происходил уже на стадии движения расплавов из промежуточных камер к поверхности. Составы вкрапленников сильно меняются как в пределах одного типа пород, так и от стадии к стадии при эволюции щёлочно-базальтовых магм. По величине Kd Fe-Mg пироксенов их можно их рассматривать как равновесные. Таким образом, расчётные параметры температуры и давления по методике [Putirka 2008] можно рассматривать как реальные параметры кристаллизации. Анализ вариаций Kp в щёлочно-базальтовых расплавах для равновесий пироксен-, магнетит-, плагиоклаз-, оливин- расплав выявил ряд закономерностей:

1. Вулканыты, из которых состоят щёлочно-базальтовые серии, сформированы из закономерной последовательности кристаллизующихся расплавов, отражающих дискретные этапы эволюции магматической системы (анкармиты, щелочные оливиновые базальты, трахибазальты, трахиандезиты). Независимость эволюции этих порций расплавов подтверждается разными трендами вариаций Кр, широким перекрытием содержаний редких элементов и температур равновесия. Наблюдается разница величин Кр между вулканитами начальных этапов (анкармитами) и вулканитами средних этапов (щелочными оливиновыми базальтами и трахибазальтами).

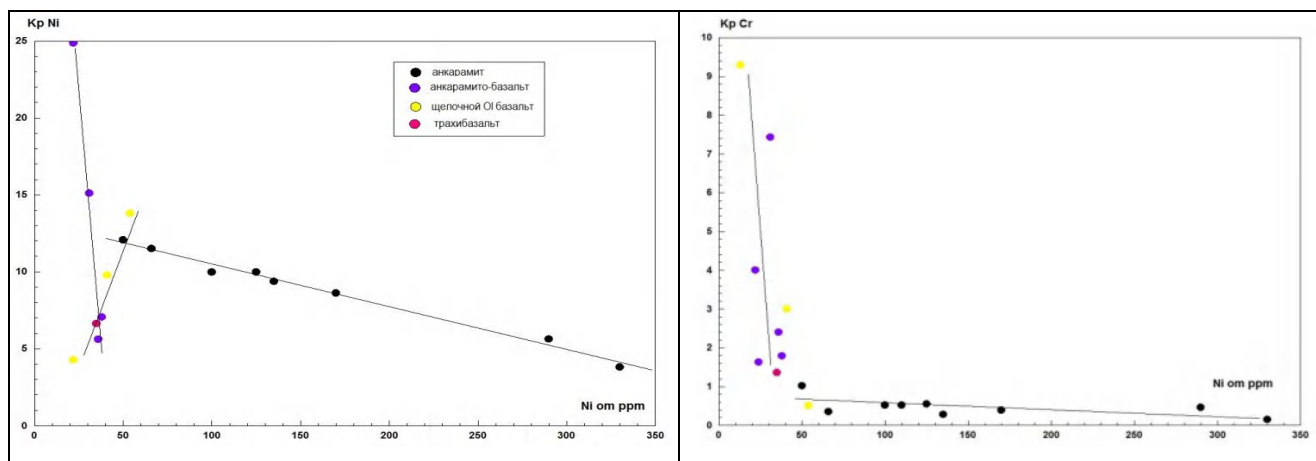


Рисунок 9. Вариации Кр оливина в щёлочно-базальтовых сериях. По оси х отложено содержание в основных массах Ni.

2. Отличием щёлочно-базальтовых магм от других первичных расплавов являются не очень высокие температуры равновесий (950-1150°C). Это, вообще говоря, должно привести к высоким абсолютным величинам Кр. Однако сильного увеличения Кр не наблюдается. В оливинах, магнетитах из анкармитов зависимость Кр Ni, Co, Cr, V от температуры выражена слабо. Напротив, отмечены обратные температурные зависимости величин Кр для пироксена, оливина.

3. Для исследованных равновесий минерал-расплав установлены устойчивые соотношения Кр парных литофильных элементов. В оливине величины Кр Ni > Co, Ba > Sr, и Кр Th > U, HTR > LTR. Для пироксенов в большинстве случаев Кр Hf > Zr, Кр Ni > Co, Ta > Nb, причём для некоторых трахибазальтов Кр кобальта меньше единицы. Величины Кр Th и U близки. Для магнетита Кр Zr и Hf, в основном, близки, и только в трахибазальте и анкармите Кр Zr несколько больше, чем Кр Hf. Соотношение Кр Ba и Sr постоянно: Ba > Sr. Для магнетита также постоянны соотношения величин Кр V > Ni > Co > Sc.

Сложный характер вариаций Кр в зависимости от типа расплава предполагает, что помимо температуры вторым конкурирующим параметром, который определяет вариации Кр, являлся состав расплава. Противодействие влиянию температурного фактора состоит в том, что изменение состава расплава приводит к снижению величин Кр. Это можно проиллюстрировать на примере изменения расчётных величин предлагаемого рядом исследователей для оценки щёлочности

расплава: отношения  $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ ,  $\text{NBO/T}$ ,  $\text{Si/O}$  (Рис. 10). Из рисунка видно, что наиболее активно меняется щёлочность относительно температуры в анкарамите и трахиандезите и, соответственно, для них этот параметр является особенно важным. При фракционировании в расплавах щелочных оливиновых базальтов и трахибазальтов щёлочность меняется слабо, и ведущую роль приобретает температурный фактор. Сочетание высокой щёлочности и низких температур в расплавах трахиандезитов и трахибазальтов приводит к тому, что величины Кр ряда элементов близки величинам Кр в анкарамитах.

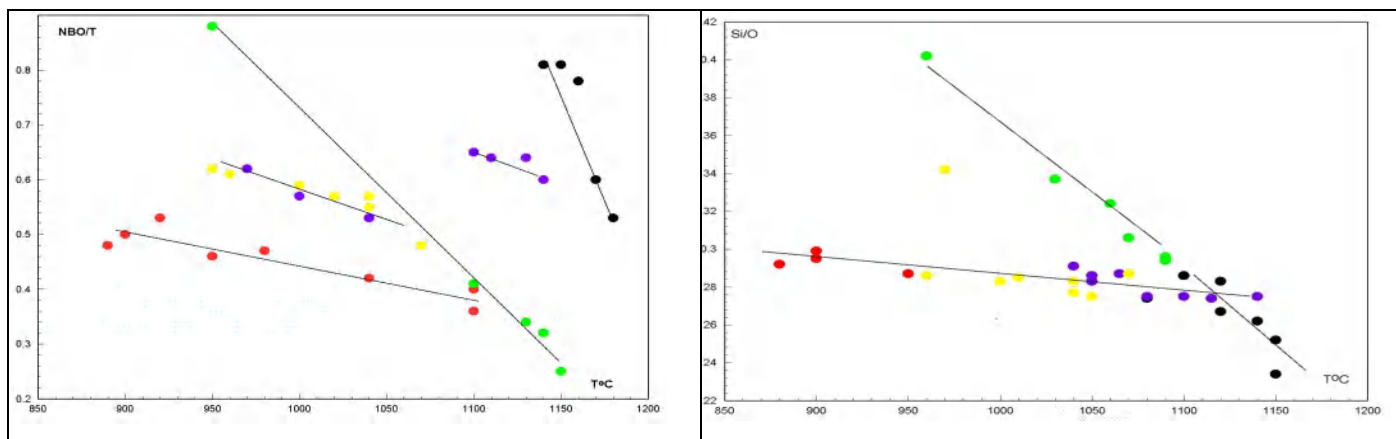


Рисунок 10. Изменение щёлочности расплава в зависимости от температур равновесия минералов вкрапленников. Расчет  $\text{Si/O}$  выполнен согласно [Watson, 1977; Hart & Davis, 1978] (легенда как на Рис. 9).

## ГЛАВА 5

Анализ данных по термометрии вулканитов щёлочно-базальтовых серий океанических островов и геохимии редких элементов выявил ряд противоречий между наблюдениями и гипотезой формирования этих серий вследствие кристаллизационной дифференциации единого первичного расплава. Проведённое численное моделирование (около 500 вариантов расчётов) процессов кристаллизационной дифференциации щёлочно-базальтовых вулканических серий океанических островов показало, что существовало, по крайней мере, три независимых типа первичных магм – анкарамит-пикритовый, щелочно-оливин-базальтовый и базанитовый (аналогично выводам 1й главы). Промежуточные члены серий – трахибазальты и трахиандезиты могли быть сформированы за счёт дифференциации анкарамит-пикритовых первичных расплавов. Конечные высокощелочные расплавы – фонолиты, трахифонолиты, орданшиты не связаны с высокомагнезиальными субщелочными магмами, а могли сформироваться только из базанитовых расплавов с высоким содержанием нормативного нефелина. Сделанные выводы приводят нас к модели множественных мульти-расплавных источников магматизма океанических островов. Данные по величинам Кр позволяют провести расчеты фракционирования Релея, которые выполнены для 11 элементов: Sr, Ba, V, Cu, Cr, Ni, Co, Sc, Zr, Hf, Nb, Ta. Важно подчеркнуть, что расчеты показывают значительное изменение величин парных реперных отношений (растут отношения  $\text{Zr/Hf}$ ,  $\text{Th/U}$  относительно мантийного и снижаются  $\text{Nb/Ta}$ ,  $\text{Ni/Co}$ ) [Asavin 2013].

Для расчёта поведения редких элементов в моделях, построенных по макрокомпонентам, были получены данные по величине Кр в конечных дифференциатах – фонолитах и трахитах. Из имеющейся коллекции фонолитов и трахитов только несколько образцов можно было использовать для оценки величин Кр в клинопироксене. Дополнительно были исследованы Кр в образце порфирированного эвдиалитового агпаитового луюврита Ловоозерского массива. Коэффициенты распределения элементов в щелочных пироксенах фонолитов и трахитов изменяются в очень широких пределах: в образцах 12882 и 12870 Кр TR отличается в 2-3 раза, для LTR, Кр Sr переходит через единицу, а для Sc величины различаются на порядок. Причину таких вариаций большинство авторов видит в эволюции состава пироксенов. Значительные изменения в составе пироксена связывают с существенным изменением состава расплавов заключительных этапов – прежде всего, с вариациями величины коэффициента агпаитности расплава и содержанием в нём летучих компонентов.

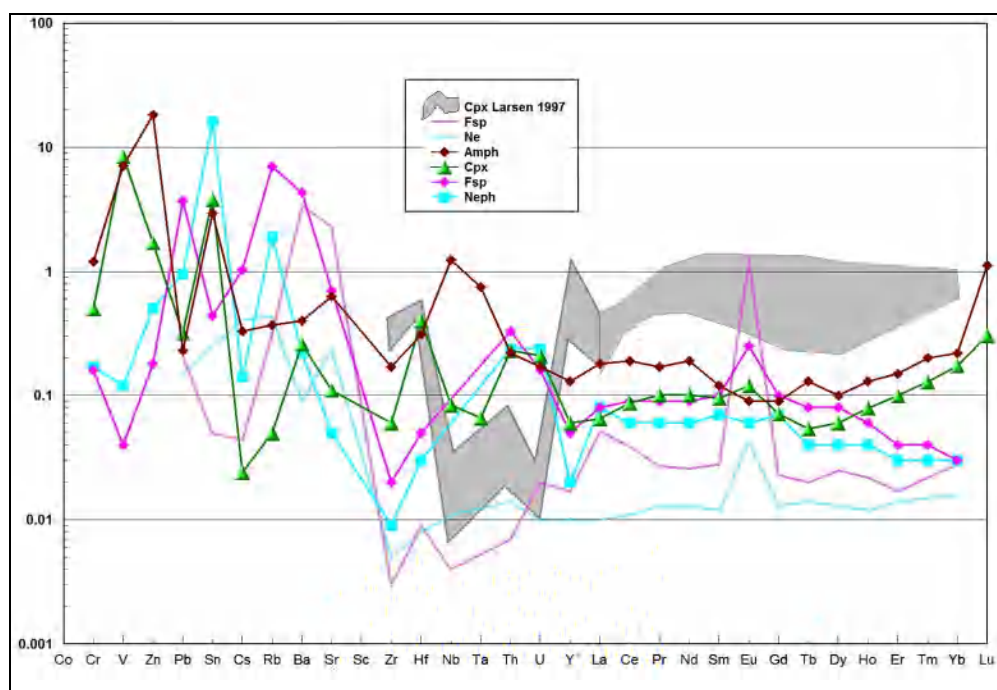


Рисунок 11. Кр минералов вкрапленников в эвдиалитовом луюврите. Серая область и линии без маркеров Кр щелочных пироксенов по [Larsen, 1979].

Действительно, незначительные колебания температуры (оценки температур по геотермобарометру Соессо [Soesoo, 1997] дали интервал кристаллизации 50-60 градусов), что не позволяют объяснить эволюцию состава пироксена только температурным фактором. Сильные колебания Кр для породообразующих минералов, и прежде всего пироксена, в дифференцированных вулканитах позволяют предполагать, что, в зависимости от условий эволюции состава расплава, при кристаллизации фонолитовых магм могло реализоваться как концентрирование, так и рассеяние редких элементов. Даже до начала кристаллизации собственных редкометалльных акцессорных минералов, фракционирование пироксена могло обусловить значительные колебания отношений парных геохимических элементов, La/Yb, Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и др. Полученные величины Кр в агпаитовых расплавах позволяют говорить о большой разнице в Кр парных литофильных элементов (Hf>Zr, Nb>Ta Th>U). Хотя Кр



значительно меньше 1, фракционирование пироксена может изменить отношения парных элементов в расплаве. Обращает на себя внимание резкое уменьшение Кр в агпаитовом расплаве. По сравнению с фонолитами в агпаитовом луюврите сильно снижаются Кр для пироксена и, в меньшей степени, для нефелина и полевого шпата (Рис.11).

### Список основных публикаций по теме диссертации

#### Список статей и монографий

1. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Барсуков В.Л., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Поляков А.И., Рамендик Г.И. Геохимическая модель фракционирования редких земель в щелочно-базальтовых сериях островов Южной Атлантики. // Геохимия. 1984, №5, С.639-652
2. Когарко Л.Н., Барсуков В.Л., **Asavin A. M.**, Поляков А.И., Черногорова С.М., Коровкина Н.А., Рамендик Г.И. Геохимия элементов группы железа в процессах фракционной дифференциации щелочных серий океанических островов. // Геохимия. 1985, №8, С.1124-1138
3. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Коэффициенты распределения и фракционирование редких элементов в ультраосновных расплавах. // ДАН СССР. 1988, Т.298, №2, С.445-449
4. Сенин В.Г., **Asavin A. M.**, Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. Определение циркония и гафния в геологических образцах с помощью микрозонда. // Журн. аналит. Химии. 1989, №9, С.1671-1675
5. Волынец О.Н., **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н. Фракционирование редких элементов щелочных и субщелочных вулканитов Камчатки. // Геохимия. 1990, №5, С.672-681
6. **Asavin A. M.**, Мешалкин С.С., Т.И. Цехоня, Д.В.Николенко, А.А. Арискин Диалоговая система VARAK для хранения и управления данными по фазовым равновесиям в магматических системах. // Геохимия. 1993, №6. С. 905-911
7. **Асавин.А.М.** Распределение Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U в равновесиях минерал -расплав (обзор). // Геохимия. 1994, №10, с.1398-423
8. **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н., Карпушина В.А., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Тюрин Д.А. Распределение редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и вариации их отношений в процессах фракционирования щелочно-базальтовых серий океанических островов южной Атлантики. // Геохимия. 1994, №8-9. С.1161-1179
9. **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н., О.И. Крючкова, Д.А. Тюрин, Г.М. Колесов. Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав в процессе эволюции щелочных магм океанических островов Гран Канария, Святая Елена, Тристан да Кунья. // Геохимия. 1997, №5, С.478-587
10. **Asavin A. M.** Geochemistry of the rare lithophile elements, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, and variations in their ratios during fractionation of alkali-basalt series in oceanic islands. // in Alkaline magmatism and the problems of mantle sources. Irkutsk. 2001, P.216-222
11. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Ряховский В.И. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного, щелочного магматизма Атлантики. // Доклады академии наук. 2002, №358 (1), С.97-100
12. **Asavin A. M.**, Khodyrev O.Yu. Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure // Lithos.. 2004. V.73, N 1-2. P. S104
13. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Геохимическая типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики. // в Фундаментальные исследование океанов и морей в двух книгах книга 2 под ред Л.П. Лаверова М. Наука. 2006, С.125-149
14. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Региональные особенности щелочных первичных магм Атлантического океана. // Геохимия. 2007, №9, С.915-932
15. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Геохимическая типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики. // в "Фундаментальные исследование океанов и морей" в двух книгах ред Л.П. Лаверова М.Наука, 535стр. 2008, книга 2, С.125-149

16. **Asavin A. M.** Чесалова Е.И., Шульга Н.Ю. Разработка информационных ресурсов по внутриплитному океаническому магматизму и подводным горам Атлантического и Индийского океане. // в "Электронная Земля. Программа фундаментальных исследований президиума РАН" М., 2009, изд. ВИНТИ РАН ISBN 978-5-94577-053-9. 2009, С.435-452
17. **Asavin A. M.** Когарко Л.Н. Обобщение данных по геохимии и петрохимии внутриплитного щелочного вулканизма. // в "Электронная Земля. Программа фундаментальных исследований президиума РАН" М., 2009, изд. ВИНТИ РАН ISBN 978-5-94577-053-9. 2009, С.394-415
18. **Asavin A. M.** Редкие элементы в плутонических щелочных породах океанических островов. // в сб. Глубинный магматизм его источники и плюмы МИАСС. 2009, С.210-216
19. **Asavin A. M.**, D. A. Turin, V. G. Senin Experimental measurement coefficient distribution TR, Ni, Mn melilite-melt. // Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG, 2012, V.4, NZ9001, P.37-43
20. **Asavin A. M.** Multi-magmas numerical model crystallization differentiation primary melts of the oceanic island volcanic series. // Experimental Geochemistry; <http://www.exp-geochem.ru/html> ISSN 2310-9254 2013, 7pp. [http://exp-geochem.ru/JPdf/02\\_2013/ENG/02\\_02\\_2013\\_Eng.pdf](http://exp-geochem.ru/JPdf/02_2013/ENG/02_02_2013_Eng.pdf)

#### Список докладов и тезисов

1. **Асавин А. М.**, Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Мчелидзе Г.Р., Колесов Г.М. Коэффициенты распределения TR, Co, Sr мелилит-расплав // Труды X семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1984, С.6-7
2. **Асавин А. М.** Когарко Л.Н., Черноглазова Т.П., Тюрин Д.А. Кристаллизация меймечитов по данным коэффициентов распределения оливина и пироксена. // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1986, С.223-224
3. **Асавин А. М.**, Лазуткина Л.Н., Сенин В.Г. Коэффициенты распределения Zr и Hf в равновесиях клинопироксен - расплав мелилитового нефелинита по экспериментальным данным // тезисы докладов совещания по экспериментальной петрологии 3-4 апреля 1990 Москва ГЕОХИ-ИЭМ 1990, С.23
4. **Asavin A. M.** What is the cause of heterogeneities of Zr and Nb distributions in of alkaline series of the oceanic islands? // Abstract of "Intraplate Volcanism and the Reunion Hot Spot" 12-17 Nov 1990 Reunion (France) 1990, P.21
5. **Asavin A. M.**, O.Yu. Khodyrev. Stability of minerals and distribution of Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure. // Int. mineralogical association, 16th general meeting. 4-9 September 1994, Pisa, Italy 1994, 9C, P.20
6. **Asavin A. M.**, Kogarko L.N. Chesalova H.I. Application GIS method for calculation Atlantic ocean volcanic activity ". // In Abstracts International Conference "GIS in Geology" Geological State Museum, Moscow 2002, P.17-19
7. Riachovsky V. M., **Asavin A. M.**, Kogarko L. N, Chesalova H. I. Mantle plume mapping compared with geochemical heterogeneity from the Atlantic ocean. // Abstr. 2004 OIB Royal Soc. Astr. London 2004, P.26-28
8. **Asavin Alex M**, Nikita Shulga, Vladimir Riachovsky M, Helen Chesalova I Joint Geo-informational web-portal of Russian Academy of Sciences // 5th European Congress on Regional Geoscientific Cartography and Information System 13-16 June Barcelona Catalonia, Spain 2006, V.2, S13, P.372-374
9. **Асавин А. М.** Петрохимическая зональность первичных щелочных магм Индийского океана // Всероссийский семинар Геохимия магматических пород и Школа «Щелочной магматизм Земли». 23-26 мая Санкт Петербург 2008, С. 12-14
10. **Asavin Alexey**, Chesalova Helena, Shulga Nikita Internet GIS project and database on geochemistry oceanic volcanoes // in book of Abstracts International Confer. Marine Data and Information Systems IMDIS-2008 31March- 2 April 2008 Athens, Greece 2008, P.168-169
11. **Asavin A. M.** Two type of ultrabasic melts - alkaline picrite and meimechite. Was there a united general magma? // EGU General Assembly 2009, held 19-24 April, 2009 in Vienna, Austria 2009, P.12839A
12. **Asavin A. M.**, Senin V.G. Evolution of the meimechite magmas by the data of the microprobe research meimechite tuffolavas // Geochemistry of magmatic rocks. XXVI International Conference School "Geochemistry of alkaline rocks". Moscow, Russia, May 11-15, 2009 2009, P.15-16.