БАЗИТОВЫЕ РАСПЛАВЫ КАЛИЕВОГО И НАТРИЕВОГО ТИПА ЩЕЛОЧНОСТИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ВУЛКАНА ВУЛЬТУРЕ, ИТАЛИЯ: ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КЛИНОПИРОКСЕНЕ ГАЮИНОВЫХ ФОИДИТОВ

© 2021 г. Л. И. Панина^{*a*, *}, А. Т. Исакова^{*a*, **}, Ф. Стоппа^{*b*, ****}, М. А. Рябуха^{*a*, ***}

^{*a*}Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^{*b*}D'Annunzio University of Chieti-Pescara, Dipartimento di scienze psicologiche, della salute e del territorio, via dei Vestini, 30, Chieti Scalo, 66013 Italy

> *e-mail: panina@igm.nsc.ru **e-mail: atnikolaeva@igm.nsc.ru ***e-mail: marya.ryabukha@mail.ru ****e-mail: fstoppa@unich.it Поступила в редакцию 04.09.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

В статье рассматриваются результаты изучения первичных расплавных включений в мегакристах и вкрапленниках клинопироксена гаюиновых фоидитов из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture-San Michele вулкана Вультуре (Италия). Порода состоит из мегакристов и многочисленных однородных и зональных вкрапленников клинопироксена, редких зерен плагиоклаза, флогопита, гаюина, анальцима, лейцита, апатита, магнетита, стекла. Химический состав клинопироксена по N. Morimoto (1989) соответствует диопсиду. Законсервированные в клинопироксенах расплавные включения гомогенизируются в мегакристах при 1200–1190°C, во вкрапленниках – 1190–1170°C, имеют базитовый состав калиевого и натриевого типа щелочности. При сравнительно близких количествах глинозема и близкой магнезиальности Na-расплавы по сравнению с калиевыми содержат больше Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, Cl и SO₃ и меньше Ba, воды. Оба типа щелочных базитовых расплавов обогащены некогерентными элементами на 1-2 порядка выше мантийных значений, но Na-расплавы обогащены несколько больше, чем калиевые. Высокий уровень концентрации несовместимых компонентов и некоторая деплетированность расплавов HREE относительно LREE свидетельствуют о вовлечении в магмогенерацию неистощенной мантии. Законсервированные во включениях расплавы натриевого и калиевого типов шелочности имеют разные значения индикаторных отношений Ta/Nb, Th/Yb, La/Nb, Y/Nb, Zr/Nb, Ti/Zr, Ti/Y, которые свидетельствуют о разном составе их родительских магм, разных мантийных источниках и разных степенях их плавления. Сделан вывод, что изучаемые гаюиновые фоидиты образовались из смешивающихся базитовых расплавов натриевого и калиевого типа щелочности, имеющих разные родительские магмы и разные мантийные источники.

Ключевые слова: вулкан Вультуре, гаюиновые фоидиты, расплавные включения, калиевые и натриевые базитовые расплавы, магматические источники

DOI: 10.31857/S0016752521120037

введение

Вулкан Вультуре располагается на юге Италии в 80 км к востоку от вулкана Везувий. Он значительно отличается от других вулканических комплексов разнообразием пород и специфичностью их минерального состава, характеризующимся незакономерно варьирующим химизмом (Ресcerillo, 2005; Melluso, Morra, 2011). Состав пород изменяется от высококалиевых шошонитов и лейцитсодержащих разновидностей до натриевых и натриево-калиевых пород базанит-трахитового типа. Характерной особенностью Вультуре является преобладание гаюин-содалитовой группы фельдшпатоидов над лейцитовой. Гаюинсодержащие породы являются преимущественно натриевыми (De Fino et al., 1986; Caggianelli et al., 1990). На Вультуре присутствуют также мелилитовые породы, в том числе их редкая уникальная разновидность — мелфиты, которые содержат: до 31 об. % клинопироксена, 26 об. % гаюина, 22 об. % лейцита, 4 об. % мелилита, 4 об. % нефелина, 4 об. % шпинели, а также менее 1–0.5 об. % апатита, граната, амфибола и слюды (Melluso et al., 1996). Формирование пород сопровождалось проявлением карбонатно-силикатной несмесимости (Solovova et al., 2005; Panina, Stoppa, 2009).

Широкое развитие в вулканитах Вультуре содалит-нозеан-гаюиновой группы минералов. присутствие пород разной основности и типа щелочности, а также незакономерно варьирующий состав породообразующих минералов позволили некоторым исследователям (De Fino et al., 1986; Peccerillo, 1998) связывать их образование с ассимиляцией родоначальной магмой коровых щелочных сульфатно-хлоридных соляных толщ. Однако данные по изотопам S, Sr и Nd, полученные другими авторами (Marini et al., 1994; Castorina et al., 2000; Becculava et al., 2002), свидетельствуют о мантийном происхождении материнской магмы. G. Rosatelli et al. (2000, 2007), исходя из ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношений в карбонатных глобулах, сёвитах и мантийном клинопироксене, полагают, что на образование пород Вультуре определенное влияние оказали процессы мантийного метасоматоза. G. Cavarretta и G. Lombardi (1990) на основе соотношений изотопов серы считают, что формирование Вультуре осуществлялось из нескольких магматических источников, а обогащение летучими компонентами расплавов произошло в процессе субдукции. Вариации изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в породах Вультуре позволили ряду авторов (Bell, 1998; Bell et al., 2006; De Astis et al., 2006) также допустить участие в формировании вулкана разных родительских магм из разных изотопных источников. Исходя из результатов минералогических и петрологических исследований, а также учитывая тектоническое положение вулкана Вультуре, L. Melluso et al. (1996) тоже пришли к выводу, что в формировании вулкана участвовали разные материнские магмы, имеющие различные мантийные источники. При изучении расплавных включений в минералах вулканитов были получены прямые данные об участии в формировании Вультуре магм разного типа щелочности. Было установлено (Solovova et al., 2005), что расплавные включения, законсервированные в оливине и клинопироксене оливин-лейцит-нефелинитовых бомб оз. Monticchio, имеют ультраосновной-основной состав натриевого типа щелочности. В калиевых оливиновых фоидитах из лавового потока Serra di Constantinopoli вулкана Вультуре во вкрапленниках клинопироксена были обнаружены (Panina, Stoppa, 2009) включения расплавов тефрит-фонолит-трахитового состава калиевого типа щелочности. Согласно геохимическим данным, генерация калиевой материнской магмы происходила при низкой степени плавления сравнительно однородного неистощенного мантийного источника, в котором присутствовал гранат. Вместе с тем оставались не понятны генетические связи между калиевыми и натриевыми расплавами и их магматическими источниками.

Для решения этих вопросов нами были исследованы натриевые гаюиновые фоидиты из лавового потока svs₁, расположенного в районе Гауди-

нелло и принадлежащего к субсинтеме¹ Vulture– San Michele (Giannandrea et al., 2004). От ранее изученных гаюинсодержащих калиевых оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (Panina, Stoppa, 2009) данная порода отличается Na-типом щелочности, отсутствием оливина и лейцита, присутствием анальцима и флогопита. Сопоставление результатов изучения расплавных включений в минералах гаюинсодержащих фоидитов натриевого и калиевого типа щелочности позволили выяснить особенности химического состава расплавов, участвовавших в их формировании, понять генетические связи и составить представление об источниках их материнских магм.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Вулкан Вультуре входит в состав Внутригорной ультращелочной провинции кальсилитсодержащих мелилититов и фоидитов, а также карбонатитов (Lavecchia, Creati, 2002). Вультуре (рис. 1) - это долгоживущий вулканический комплекс возрастом 700 тыс. лет, сформированный в сравнительно короткие периоды активности, отделенные длительными периодами покоя. Для него характерны три вулканических цикла (De Fino et al., 1986; Melluso et al., 1996; Stoppa, Principe, 1998; Becculava et al., 2002; Giannandrea et al., 2006; Principe, 2006). Ранний этап (710–750 тыс. лет) характеризуется образованием гаюинсодержащей фонолиттрахитовой пирокластики, заполнившей кальдеру размером 6 × 4.5 км, формированием куполов и эпикластитов, а также внедрением даек нефелиновых сиенитов в осадочные отложения. Второй этап активности (около 650 тыс. лет) включает пирокластические извержения и незначительные потоки лавы гаюин- и лейцитсодержащих тефритов, фонолитов, базанитов и фонотефритов, а также незначительный объем мелилититов и гаюинофиров. На этом этапе сформировался стратовулкан и суперсинтема вулкана Вультуре, в которую входит субсинтема Vulture-San Michele. Примечательно, что Вультуре является единственным большим вулканическим комплексом в Италии, содержащим содалитовую группу минералов в существенном количестве. В третий этап (141 ±

¹ Синтема — крупное подразделение хроностратиграфической шкалы, состоящее из более мелких литостратиграфических (свиты, пачки и т.д.), либо хроностратиграфических (ярусы) единиц.



Рис. 1. Схематическая карта вулкана Вультуре и расположение рассматриваемого лавового потока SVS₁ (отмечен звездой) по (Giannandrea et al., 2004). Условные обозначения: 1 -суперсинтема вулкана Vulture*, 2 -суперсинтема Молticchio**, 3 - вулканический центр, 4 -населенный пункт, 5 -тектонические границы, 6 - вертикальные разломы, 7 -взбросы и надвиги, 8 -край кратера, 9 -плиочетвертичные оползневые отложения, 10 -измененные переслаивающие туфовые и пепловые отложения с обломками осадочных пород и шпинелевых лерцолитов, 11 -массивные пирокластические туфовые и лапиллиевые отложения, 12 -пирокластические потоки из туфов и лапиллей, массивных брекчий, содержащие ультраосновные нодули, 13 - пемзовые осадки с анальцимовыми псевдоморфозами по лейциту и массивные пепловые и лапиллиевые отложения, 14 -массивные пирокластические отложения, 15 -лавовые отложения, 16 -пирокластические отложения, 17 - разовые осадки с анальцимовыми псевдоморфозами по лейниту и массивные пепловые и лапиллиевые отложения, 14 -массивные пирокластические отложения, 15 -лавовые отложения, 16 -пирокластические отложения, 17 -массивные потоки (фоидиты, тефрофоидиты, тефриты и базаниты), чередующиеся с массивными пирокластическими отложения, 16 -пирокластические лапилиевые и пепловые отложения тефрит-фоидитового состава, 17 -массивные пепловые отложения, 10 -выход источника минеральной воды. * Суперсинтема вулкана Vulture включает отложения субсинтем: 13 -Venture-San Michele, 16 -Rionero, 17 -Fara d'Olivo. ** Суперсинтема Monticchio включает породы субсинтем: 10 -Lago Grande, 12 -Masseria di Cuscito.

± 11 тыс. лет) образовались преимущественно туфовые отложения карбонатит-мелилититового состава (суперсинтема Monticchio). В этот период формировались также ийолиты, клинопироксениты, севиты-альвикиты, мелилитолиты, ункомпагриты и отмечались выбросы мантийных ксенолитов шпинелевых лерцолитов, нередко включающие верлитовые прожилки (Stoppa, Principe, 1998; Rosatelli et al., 2007).

Субсинтема Vulture—San Michele, в состав которой входят рассматриваемые нами гаюиновые фоидиты из лавового потока svs_1 , имеет возраст $601 \pm 7-629 \pm 4.7$ тыс. лет. Она состоит из 7 перекрывающихся лавовых потоков фоидитов, фонолитов и тефрифонолитов. Наиболее полно разрез вулканитов представлен в районе Гаудинелло, где и был произведен отбор наших образцов (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для реконструкции физико-химических условий образования гаюиновых фоидитов мы широко использовали *методы термобарогеохимии*, которые основаны на изучении расплавных и флюидных включений, законсервированных в минералах. Включения обладают уникальным свойством сохранять информацию о РТ-параметрах, составах, эволюции и флюидонасыщенности минералообразующих систем (Базарова и др., 1975; Реддер, 1984), которая в других случаях полностью или частично теряется в вещественном составе пород из-за наложенных процессов, широко распространенных в природных системах. Для термобарогеохимических исследований были подготовлены полированные с двух сторон пластинки, которые затем изучались в проходящем и отраженном свете на поляризационном микроскопе Olympus BX51. Прогрев включений осуществлялся в термокамере с силитовым нагревателем в воздушной среде при постоянном наблюдении за происходящими изменениями под микроскопом вплоть до 1300°С. Камера была откалибрована с использованием температур плавления чистых солей и металлов: К₂Сr₂O₇ (398°С), NaCl (800°С), Au (1065°С), Mn (1245°С). Точность определения температур составляла ±10°С. Скорость прогрева включений варьировала от 5-50°С/мин. с эпизодическими температурными выдержками 10-15 мин. Длительность опыта ограничивалась 1-1.5 ч. За температуру гомогенизации принимались значения, которые при повторных опытах оставались стабильными. Для последующего определения химического состава гомогенизированных включений их содержимое мгновенно закалялось.

Микрозондовый анализ был использован для выяснения химического состава породообразующих минералов, дочерних фаз и стекол в прогретых и непрогретых расплавных включениях. Анализ проводился на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca Camebax-micro в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. При анализе диаметр зондового пучка не превышал 2-3 мкм, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, сила тока – 30–40 нА. В качестве стандартов для калибровки микроанализатора использовались искусственные гомогенные стекла и минералы со строго установленными содержаниями отдельных элементов и составом, близким к составу анализированных образцов. Пределы обнаружений элементов (мас. %): 0.009 SiO₂, 0.036 TiO₂, 0.012 Al₂O₃, 0.019 FeO, 0.013 MgO, 0.022 MnO, 0.01 CaO, 0.02 Na₂O, 0.01 K₂O, 0.105 BaO, 0.019 SrO, 0.008 P₂O₅, 0.011 Cl, 0.011 SO₃. Погрешность анализа для крупных и однородных объектов составляла не больше 1.5–2%, а для определений состава включений она достигала 4-6%. Наиболее крупные из включений (30-50 мкм) и содержащие их минералы-хозяева были проанализированы на редкие и редкоземельные элементы и летучие (F и H₂O) с помощью метода вторично-ионной массспектрометрии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в филиале Физико-Технологического института РАН (ЯФ ФТИ РАН) в Ярославле. Была использована методика, детально описанная в работе А. В. Соболева (1996). Диаметр первичного пучка — 20 мкм, ток — 5—7 нА.

Для определения химического и микроэлементного состава пород использовались методы *рентгенофлуоресцентного анализа* на анализаторе *VRA-20R* и *масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой* (ИСП-МС) на масс-спектрометре *ELEMENT (Finnigan MAT)* в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЮИНОВЫХ ФОИДИТОВ

Порода состоит из мегакристов и многочисленных вкрапленников клинопироксена, редких небольших зёрен плагиоклаза, флогопита, гаюина, единичных выделений анальцима, апатита, магнетита и силикатного стекла. Структура породы — порфировая.

Мегакристы клинопироксена отмечаются в виде бесцветных и светло-зеленых обломков размером от сотых долей миллиметра до 10–15 мм. Вкрапленники обычно имеют гипидиоморфную и идиоморфную форму, образуют однородные и зональные выделения светло-зеленого, желто-зеленого и бурого цвета. В зональных вкрапленниках ядра более светлые или, наоборот, более темные по сравнению с каймами. Химический состав мегакристов и вкрапленников клинопироксена (табл. 1, ан. 1–6) высокомагнезиальный: их магнезиальность (Mg#) колеблется от 0.82 до 0.70. Наиболее железистыми являются вкрапленники желто-зеленого цвета.

По классификации Н.Л. Добрецова и др. (1971) мегакристы клинопироксена соответствуют диопсиду, вкрапленники свето-зеленого и бурого цвета — салит-авгиту, а желто-зеленой окраски — авгиту. По классификации N. Morimoto (1989) составы всех клинопироксенов отвечают диопсиду, что отчетливо фиксируется на рис. 2. В промежуточной зоне между ядрами и каймами зональных вкрапленников клинопироксена нередко отмечаются кристаллиты гаюина, плагиоклаза, апатита.

Флогопит присутствует в породе в небольшом количестве. Окраска его меняется в одном зерне от темно-бурой до желтовато-бурой. Химический состав минерала (табл. 1, ан. 8, 9) обогащен TiO_2 и BaO до 4–5.5 и 1.2–2.8 мас. %, соответственно.

Плагиоклаз отмечается в виде идиоморфных призматических и неправильных небольших зерен, а также в виде кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Состав его везде одинаков (табл. 1, ан. 10, 11) и отвечает битовниту. В нем в небольшом количестве (0.6–0.7 мас. %) присутствует FeO и около 1.0 мас. % SrO.

Гаюин встречается в виде небольших (15×20 , 20×20 мкм) зерен в стекловатой массе породы и кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Форма минерала округлая, изометричная, иногда частично ограненная или вытянутая. Обычно зерна окружены темным контуром. Химический состав зерен и кристаллитов примерно одинаков (табл. 1, ан. 12, 13), но в первых несколько больше Са и меньше Na.

Ортоклаз присутствует в виде дочерней фазы включений в клинопироксене. Он содержит (мас. %): 0.2 FeO, 0.3 CaO, 0.7 Na₂O, 0.6 BaO, 1.8 SrO (табл. 1, ан. 14).

Анальцим является очень редким минералом. Отмечается в виде очень мелких единичных зерен округлой формы. В химическом составе анальцима содержится до (мас. %): 0.7 FeO, 1.1 CaO и $2.5 \text{ K}_2\text{O}$ (табл. 1, ан. 15, 16).

Апатит присутствует в породе в виде кристаллитов во вкрапленниках клинопироксена. Форма его преимущественно вытянутая, ограненная, реже неправильная. В химическом составе (табл. 1, ан. 17) содержится до (мас. %) 0.3 FeO, 0.75 SrO, 0.64 Cl и 0.78 SO₃.

клинопироксен
аз из расплавных включений в
сристаллитов и дочерних фа
с минералов, к
породообразующих
IC. %)
ческий состав (ма
. Химь
Таблица 1

т аллина							ſ										
Компо-			Кл	одипони	ксен			Фло	ТИПО	Плаги	юклаз	Гак	НИС	Ортоклаз	Анал	ыцим	Апатит
нент	1(2)	2(6)	3(7)	4(4)	5(1)	6(11)	7(1)	8(3)	9(2)	10(1)	11(11)	12(3)	13(8)	14(1)	15(1)	16(1)	17(6)
SiO_2	49.58	46.22	47.59	47.59	47.06	44.98	42.74	36.14	35.73	47.59	47.45	34.01	33.16	63.27	54.66	57.69	1.04
TiO_2	1.18	1.11	1.45	1.44	1.42	2.24	1.84	3.97	5.50	0.03	0.03	0.03	0.02	Ι	Ι	Ι	0.04
Al_2O_3	5.14	7.06	6.78	6.71	6.88	69.6	11.23	16.28	17.04	32.77	32.86	27.62	26.82	20.98	28.22	27.40	0.01
FeO	5.60	7.37	8.07	7.66	7.12	8.22	10.75	11.73	12.44	0.57	0.69	0.23	0.40	0.20	0.30	0.72	0.31
MnO	0.07	0.12	0.22	0.26	0.09	0.21	0.26	0.16	0.32	Н.п.о.	0.01	0.01	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.07
MgO	14.75	13.73	11.98	12.52	13.16	10.76	9.50	18.18	14.05	0.06	0.05	0.05	0.10	0.03	Н.п.о	0.02	Н.п.о.
CaO	23.16	22.92	22.98	23.41	23.15	22.76	22.57	0.08	0.17	15.96	16.22	9.61	8.71	0.30	1.12	0.75	53.82
Na_2O	0.29	0.49	0.53	0.50	0.31	0.46	0.56	0.75	0.66	1.83	1.70	10.03	12.42	0.69	12.87	8.59	0.23
K_2O	0.03	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.03	0.01	Н.п.о.	8.07	7.99	0.16	0.18	2.40	2.62	13.71	0.91	2.55	0.01
BaO	0.04	0.09	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.28	2.81	Н.п.о.	0.05	Н.п.о	Н.п.о	0.63	Н.п.о.	Н.п.о.	0.02
SrO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.99	0.94	0.25	0.13	1.87	Н.п.о.	Н.п.о.	0.75
P_2O_5	0.04	Н.п.о.	0.08	0.07	0.05	0.02	0.11	0.01	0.03	0.06	0.07	0.07	0.13	0.13	Н.п.о.	0.02	39.53
C	I	I	I	I	I		I	0.06	0.07	Н.п.о.	Н.п.о.	1.42	1.14	Н.п.о.	0.02	0.03	0.64
SO_3	Ι	I	Ι	Ι	Ι		Ι	Н.п.о.	Н.п.о.	Ι	I	12.17	11.81	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.78
Сумма	99.88	99.11	99.76	100.16	99.27	99.35	99.46	96.71	96.81	100.02	100.25	97.90	97.48	101.81	98.10	97.77	97.20
0=CI	Ι	I	I	I	I	I	Ι	I	I	I	I	0.35	0.28	Ι	Ι	I	0.16
Сумма	99.88	99.11	99.76	100.16	99.27	99.35	99.46	96.71	96.81	100.02	100.27	97.55	97.20	101.81	98.10	97.77	97.04
Mg#	0.82	0.77	0.73	0.74	0.76	0.70	0.61	I	Ι	Ι	I	I	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι
Примеча вкраплен из включ фаза из р количест	ние. Кли ники: 4 - ений. Пл асплавнс зо проан	нопирокс - бурого, : агиоклаз: го включа	сен: 1 – ст 5 – светля 10 – зері ения. Ана инных зер	астло-зелс о-зеленог но; 11 – к альцим: 1 оен, "–" –	еные мега о цвета, 6 ристалли: 5 – зерно - элемент	кристы; 2 – желто- гы во вкр; ; 16 – доч не анализ	— светло Зеленого апленник ерняя фа зировался	е ядро, 3 цвета; 7 - ах <i>Срх</i> . Г; за из расі і. Н.п.о	– темная – дочерня аюин: 12 плавного - ниже пр	кайма зол 1я фаза из – зерна, 1 включені едела обн	нальных в расплавн 3 – крист ия. Апати гаружения	краплени пых вклю аллиты в т: 17 – кр 4.	ников све чений. Ф. ю вкрапло исталлит	тло-зелено тогопит: 8 - энниках <i>С</i> ы во вкрап	го цвета; – зерна; 5 ж. Орток. лленникал	4-6 – одн 9 – дочерј лаз: 14 – ј х <i>Срх</i> . В с	ородные ние фазы точерняя кобках –
количест	во проан	ализирова	анных зег	оен, "–" -	- элемент	не анали:	зировалс	а. Н.п.о	- ниже п	оедела обн	аружени:	я.					

1110

ГЕОХИМИЯ том 66

^{№ 12} 2021



Рис. 2. Диаграмма соотношений Mg–Fe–Ca в мегакристах и вкрапленниках клинопироксенов на диаграмме $Mg_2Si_2O_6(En)$ –Fe_2Si_2O_6(*Fs*)–Ca_2Si_2O_6(*Wo*) (Morimoto, 1989).



Рис. 3. Стекловатые включения: (а) – в однородном светло-зеленом вкрапленнике Cpx; (б) – в зональном светло-зеленом вкрапленнике Cpx, расположенные в переходной зоне от ядра к кайме; (в) – в однородном буром вкрапленнике Cpx.

РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КЛИНОПИРОКСЕНЕ

Расплавные включения нами были обнаружены и изучены в мегакристах и вкрапленниках клинопироксена рассматриваемой поролы. Включения первичные, присутствуют в небольшом количестве, встречаются обычно группами, нередко фиксируя в зональных вкрапленниках переходную зону от ядра к кайме (рис. 3а–3в). Включения имеют размер от 40 × 60 и 40 × 70 мкм до 20×20 и 20×30 мкм и меньше. Форма их разнообразная: неправильная, удлиненная, изометричная. Содержимое включений в светло-зеленых зональных вкрапленниках клинопироксена обычно стекловатое или частично раскристаллизованное, очень редко полностью раскристаллизованное. Часто во включениях присутствует газовый пузырь. Среди дочерних фаз в них отмечается флогопит, ортоклаз, анальцим, авгит,

зеленых и светло-зеленых однородных вкрапленниках клинопироксена встречаются частично раскристаллизованные и стекловатые первичные включения. В частично раскристаллизованных включениях помимо остаточного стекла отмечается: в мегакристах клинопироксена — дочерний салит и рудная фаза, в однородных вкрапленниках клинопироксена — флогопит и рудная фаза. Химический состав дочерних минералов из включений несколько отличается от состава аналогичных породообразующих минералов: в дочернем флогопите (табл. 1, ан. 9) больше Fe, Al, Ti, Ba; в дочернем клинопироксене — больше Fe, Al и меньше Mg (табл. 1, ан. 7); в анальциме из включений больше Fe, K, меньше Al, Ca и Na (табл. 1, ан. 16).

титаномагнетит. В мегакристах и бурых, желто-

При нагревании включения вначале начинают темнеть, затем около 700°С просветляются, а при 850–900°С видно плавление мелких дочерних

фаз. При 1000–1050°С дочерние фазы (за исключением рудного минерала) полностью расплавляются. При 1100–1120°С в некоторых включениях отмечается передвижение газового пузыря, который затем начинает уменьшаться. Рудная фаза во включениях полностью расплавляется при 1140– 1150°С, а гомогенизации содержимого включений осуществляется в мегакристах при 1200–1190°С, во вкрапленниках клинопироксена – 1190–1170°С. После быстрой закалки содержимое включений застекловывается и его состав, как известно (Базарова и др., 1975), отвечает исходному составу законсервированных расплавов.

Как показал микрозондовый анализ, застеклованное после гомогенизации содержимое включений в клинопироксенах имеет базитовый состав как натрового, так и калиевого типа щелочности: соотношение Na₂O/K₂O в нем меняется от 1.01-1.42 (табл. 2, ан. 1-4, 8, 9) до 0.42-0.86 (табл. 2, ан. 5-7, 10-18), соответственно. В мегакристах клинопироксена законсервированы расплавы только натрового типа щелочности, а во вкрапленниках – как натрового, так и калиевого типа. В процессе кристаллизации состав натриевых расплавов изменялся от ультраосновных фоидитов (табл. 2, ан. 1–3) к гаюиновым тефритам (табл. 2, ан. 4) и мелафонолитам (табл. 2, ан. 8, 9). Эволюция калиевых расплавов осуществлялась от лейцитовых тефритов (табл. 2, ан. 5-7) к мелафонолитам (табл. 2, ан. 10–15), фонолитам (табл. 2, ан. 16-18) и трахитам (табл. 2, ан. 19-24). Все расплавы обогащены Cl (0.2-0.9 мас. %) и SO₃ (0.1-0.8 мас. %). Расплавы Na-типа щелочности по сравнению с расплавами К-типа содержат больше Ті, Fe, Mn, Mg, Ca и меньше щелочей, Ba, P (табл. 2). Na-расплавы имеют более высокое отношение CaO/Al₂O₃ (1.17-0.55 против 0.56-0.21) и CaO/Na₂O + K₂O (3.05-1.32 против 1.22-0.46) и более низкий коэффициент глиноземистости Al₂O₃/FeO + MgO + MnO (1.55–0.87 против 5.07– 1.49). Характерно, что несмотря на значительные различия, магнезиальность натриевых и калиевых расплавов (0.43-0.58 и 0.34-0.53, соответственно) близкая. На вариационных диаграммах, отражающих положение основных компонентов в зависимости от содержания Na_2O (рис. 4), натриевые и калиевые базитовые расплавы образуют два тренда, которые в процессе кристаллизации постепенно сближаются.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДЕ, КЛИНОПИРОКСЕНАХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

Микроэлементы нами были определены в гаюиновые фоидитах, однородных и зональных вкрапленниках клинопироксена и содержащихся в них расплавных включениях натриевого и калиевого типа щелочности (табл. 3). Выяснилось, что все они значительно обогащены некогерентными элементами, концентрации которых на один, два или даже три порядка превышают мантийные значения.

Гаюиновые фоидиты наиболее существенно обогащены LILE и LREE, количество которых превышает более чем на два порядка мантийные значения (табл. 3, ан. 1). Количества MREE, Nd, Та, Zr, Hf, Y и Sr несколько ниже, но остаются также высокими и превышают мантийные на один-два порядка, а содержания Ti, Er и Yb – лишь незначительно выше мантийных значений. Спайдерграмма распределения рассеянных элементов в породе, нормированная к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), имеет отрицательный наклон (рис. 5). На кривой отмечаются небольшие положительные Sm, La, U аномалии и отрицательные Ti, Ta (глубокие) и Hf, Sr (небольшие) аномалии.

Шелочные базитовые стекла прогретых расплавных включений во вкрапленниках клинопироксенов обогащены несовместимыми элементами выше мантийных значений: по LILE, LREE, MREE – более чем на 2 порядка, по HREE – несколько выше 1 порядка для натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 5, 6) или ниже для калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 7). Характерно, что последние содержат более низкие концентрации практически всех микроэлементов при максимальных значениях Rb и Ba. Мультиэлементные спектры застеклованных расплавов, нормированные к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), имеют отрицательный наклон (рис. 5), характеризуются отрицательными аномалиями Hf, Ti, Ta и Y, а также положительными аномалиями Zr и U. Кроме того, в калиевых фонолитовых расплавах отмечаются положительные аномалии Eu, Sr и K, в натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавах - положительные аномалии Gd и La, а также отрицательные Sr-аномалии. На спайдерграмме спектр распределения малых элементов в породе занимает промежуточное положение между спектрами стекол включений К-фонолитового и Na-тефрит-мелафонолитового состава (рис. 5).

Спайдерграмма редкоземельных элементов для стекол включений в клинопироксене, нормированная к хондриту (рис. 6), имеет небольшой отрицательный наклон за счет высоких содержаний LREE и более низких HREE. На кривой распределения элементов отмечается крупная Се аномалия, а также значительный положительный экстремум Еи в калиевых базитовых расплавах и Gd экстремум — в натриевых расплавах. На кривой распределения REE в породе присутствует только Се положительная аномалия и кривая имеет более ровный отрицательный наклон.

Компонент	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19*	20*	21*	22*	23*	24*
SiO ₂	45.98	46.90	47.06	48.79	48.59	48.60	48.21	50.37	52.35	52.65	52.96	53.03	52.07	54.06	54.03	53.45	33.65 5	8.09	59.94	59.03	60.38	60.19	60.20	60.44
TiO ₂	1.33	1.38	1.45	1.08	1.03	1.33	0.93	1.00	0.80	0.92	0.72	0.64	0.84	0.64	0.73	0.64	0.83	0.23	0.08	0.09	0.10	Н.п.о.	0.09	0.10
Al_2O_3	13.38	14.39	14.03	15.91	16.35	16.88	17.15	16.07	16.76	16.53	16.95	17.35	18.42	18.90	20.94	18.10	18.05 2	0.77	22.57	24.36	22.96	21.85	22.33	22.44
FeO	6.40	6.90	7.23	5.88	6.02	5.99	5.21	5.57	5.57	5.48	4.60	4.54	4.45	4.05	2.13	3.81	3.68	2.02	0.31	0.30	0.29	0.37	0.35	0.31
MnO	0.15	0.20	0.41	0.21	0.26	0.13	0.09	0.20	0.25	0.26	0.08	0.08	0.18	0.20	0.11	0.07	0.07	0.05	Н.п.о.	0.04	Н.п.о.	0.05	Н.п.о.	Н.п.о.
MgO	8.88	7.26	5.58	5.32	4.87	5.19	4.76	5.98	4.90	2.80	5.00	5.20	4.14	4.11	1.89	3.34	3.78	2.19	0.02	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
CaO	15.61	14.83	14.67	11.82	9.12	9.04	9.56	13.39	9.16	9.36	8.53	8.55	8.95	8.68	9.99	5.67	5.54	4.47	0.24	0.68	0.22	0.50	0.55	0.61
Na_2O	2.84	2.84	3.11	3.31	3.90	3.00	3.64	3.62	3.49	3.55	2.21	2.06	2.83	2.94	3.28	3.65	3.62	4.46	5.92	5.29	5.87	4.47	4.31	4.15
K ₂ O	2.27	2.65	2.19	3.02	4.92	4.80	4.22	2.58	3.45	4.88	4.89	4.91	5.44	5.04	3.78	5.59	5.76	5.29	6.77	7.09	7.03	10.30	10.06	9.96
BaO	Н.п.о.	0.16	0.15	0.16	0.27	0.24	0.14	Н.п.о.	0.18	0.19	0.27	0.19	0.29	0.34	0.58	0.17	0.18	0.27	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
SrO	0.16	0.17	0.15	0.01	0.12	0.07	0.11	0.23	0.14	0.15	0.03	0.04	0.14	0.05	0.56	0.07	0.06	0.10	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
P_2O_5	0.70	0.49	1.05	0.31	0.38	0.30	0.34	0.19	0.11	0.52	0.16	0.16	0.37	0.08	0.12	0.04	0.27	0.03	0.05	0.04	0.06	0.12	0.18	0.16
C	0.27	0.26	0.12	0.42	0.57	0.45	0.39	0.16	0.44	0.46	0.22	0.21	0.04	0.29	0.03	0.55	0.56	0.20	0.56	0.95	0.58	0.31	0.31	0.36
SO_3	0.76	0.13	0.10	0.41	0.21	0.28	0.62	0.10	0.03	0.08	0.39	0.34	Н.п.о.	0.05	0.09	0.27	0.25	0.18	Н.п.о.	0.11	0.08	0.11	0.09	0.05
Сумма	98.73	98.56	97.30	96.65	96.61	96.30	95.37	99.46	97.63	97.83	97.01	97.30	98.16	99.43	98.26	95.42) 6.30 5	18.35	96.46	98.00	97.57	98.27	98.47	98.58
$T_{\rm rom}$, °C	1200	1190	≥1180	≈1200	≈1200	1170	1170	1200	≥1180	≥1180	1170	1170	1190	1190	1190	1170	170 1	170	1	I	I	I	I	I
Na ₂ O/K ₂ O	1.25	1.07	1.42	1.10	0.79	0.63	0.86	1.40	1.01	0.73	0.45	0.42	0.52	0.58	0.87	0.65	0.63	0.84	0.87	0.75	0.83	0.43	0.43	0.42
$CaO/Na_2O + K_2O$	3.05	2.70	2.77	1.87	1.03	1.16	1.22	2.16	1.32	1.11	1.20	1.23	1.08	1.09	1.42	0.61	0.59	0.46	0.02	0.05	0.02	0.03	0.04	0.04
CaO/Al ₂ O ₃	1.17	1.03	1.05	0.74	0.56	0.54	0.56	0.83	0.55	0.57	0.50	0.49	0.49	0.46	0.48	0.31	0.31	0.22	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03
MgO/MgO + + FeO	0.58	0.51	0.44	0.48	0.45	0.46	0.48	0.52	0.47	0.34	0.52	0.53	0.48	0.50	0.47	0.47	0.51	0.52	0.06	0.06	I	Ι	I	I
Al ₂ O ₃ /FeO + + MgO + MnO	0.87	1.00	1.06	1.39	1.47	1.49	1.70	1.37	1.56	1.94	1.75	1.77	2.10	2.26	5.07	2.51	2.40	4.88	68.39	67.67	79.17	52.02	63.80	72.39
* Непрогретые ло-зеленого пв	стеклс ета: 8–	Barbie 24 – o.	включел	ния. Клі тые вкра	инопирс ипленни)ксен-м; ки: 8—15	атрица ј i — буро	DACILITAB	ных вкл 3. 16—15	ючений – светт	t: 1–3 – 10-3enel	- мегакр ного пр	MCTELCI	ветло-3 1—74 —	еленог. желто-	о цвета. Зеленої	4 — ядг	о и 5—7 Н п о	7 — кайл — ни ж	иы зона	VIBHBIX	вкрапле	еннико	B CBeT-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) расплавных включений в клинопироксене

1113

ГЕОХИМИЯ

Я том 66 № 12

2021



Рис. 4. Вариация основных компонентов (в мас. %) в зависимости от содержания Na_2O в застеклованных расплавных включениях из клинопироксена (1–5) и в породе (6). Стекло включений: 1 – базитовое К-типа щелочности; 2 – К-фонолитовое, изученное SIMS; 3 – базитовое Na-типа щелочности; 4 – Na-тефритовое и мелафонолитовое, изученное SIMS; 5 – К–Na-базитовое (смешанное).



Рис. 5. Спектр распределения примесных элементов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), в застеклованных расплавных включениях из вкрапленников клинопироксена (1–3) и в породе (4). Стекло включений: 1 – К-фонолитовое, 2 – Na-мелафонолитовое, 3 – Na-тефритовое.

<i>V</i>	Порода	K	линопироксен	ы	Расп	лавные включ	ения
компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	46.38	45.83	48.29	47.06	48.79	52.35	53.45
TiO ₂	1.13	1.63	0.66	1.42	1.08	0.80	0.64
Al_2O_3	17.78	7.16	4.85	6.88	15.91	16.76	18.10
FeO	8.04	9.38	8 97	7.12	5.88	5 57	3.81
MnO	0.19	0.29	0.26	0.09	0.21	0.25	0.07
MgO	4.70	11.20	11.94	13.16	5.32	4.90	3.34
CaO	10.17	22.85	22.80	23.15	11.82	9.16	5.67
Na ₂ O	4.05	0.50	0.76	0.31	3.31	3.49	3.65
K_2O	2.64	Нпо	Нпо	0.03	3.02	3.45	5 59
BaO	0.23	Н п о	Нпо	Нпо	0.16	0.18	0.17
SrO	-	Нпо	Нпо	Нпо	0.10	0.10	0.17
P ₂ O ₂	0.86	0.07	0.07	0.05	0.01	0.14	0.04
C1	0.00	0.07	0.07	0.05	0.42	0.11	0.55
SO.	0.33		_		0.42	0.03	0.33
503 НО	0.55	_	_	_	0.41	0.05	1.070
П ₂ О	—	_	_	—	0.103	0.283	1.070
Г		08.01	-	00.27	0.000	0.320	0.475
Сумма Ма#	98.08	0.68	98.00	99.27	97.42	0.45	90.90
D1	0.57	7.59	10.9	0.70	41.9	144	1(0
KD De	//	/.58	10.8	6.72	41.8	144	168
Da Th	1/13	1.11	2.18	0.384	1100	1340	2030
	30 14 4	1	4.82	0.410	42.5	99.3	44.9
U V	14.4	5210	2400	0.0209	13	20.9	10.5
Т	5 3	1 20	1.83	5250	31800	7 18	2 28
la Nh	5.5	1.29	7.80	0.504	06.5	152	5.50 82.0
INU La	178	51.1	115	17.5	183	315	82.3
La	320	188	320	64.4	411	615	133
Sr	2125	372	874	197	883	2240	1940
Nd	150	146	200	60.7	173	184	39.7
Hf	81	13.6	13.5	6	11.7	12	3 69
Zr	346	518	578	166	580	807	190
Sm	27	38.1	47.7	17.4	32.5	30.5	7.32
Eu	6.1	8.27	10.7	3.8	15.2	18.5	17.7
Gd	16.2	70	110	30.8	103	119	26.4
Dy	9.9	18.1	21.5	7.94	16.2	14.7	3.73
Ti	6774	11400	10000	8660	8610	5460	3830
Y	67	70.5	88.4	30.6	69.5	68.2	16
Er	4.1	8.46	11.4	3.8	9	10.1	2.3
Yb	3.2	9.01	11.6	3.85	9.12	9.04	2.18
V	_	321	228	183	315	350	302
Cr	—	115	465	149	53.3	72.8	32.5
Ta/Nb	1.65	0.51	0.23	0.74	0.42	0.79	1.55
Th/Yb	15.62	0.11	0.41	0.11	4.66	11.00	20.60
La/Nb	2.62	20.11	14.57	25.81	1.90	2.07	0.99
Y/Nb	0.99	27.75	11.20	45.13	0.72	0.45	0.19
Zr/Nb	5.10	203.93	73.25	244.83	6.01	5.31	2.29
Ti/Y	101.1	161.7	113.12	283.0	123.88	79.91	239.37
Ti/Zr	19.58	22.00	17.30	52.17	14.84	6.76	20.16

Таблица 3. Содержание петрогенных компонентов (мас. %) и микроэлементов (г/т) в породе, вкрапленниках клинопироксена и содержащихся в них расплавных включениях

*В том числе 2.18 мас. % LOI. В породе также отмечено (г/т): 39 Pr, 2.1 Tb, 0.52 Tm, 1.67 Ho, 0.43 Lu. "-" – элемент не анализировался. Н.п.о. – ниже предела обнаружения. Расплавные включения: №5 – из темного ядра светло-зеленого зонального вкрапленника *Срх* № 2; № 6 – из бурого однородного вкрапленника *Срх* № 3; № 7 – из однородного светло-зеленого вкрапленника *Срх* № 4.



Рис. 6. Кривая распределения редкоземельных элементов, нормированных к хондриту (McDonough, Sun, 1995), в застеклованных расплавных включениях из вкрапленников *Срх* (*1*–*3*) и в породе (*4*). Условные обозначения как на рис. 5.

Клинопироксены обычно существенно обогащены примесными элементами, поскольку их структура благоприятна для изоморфного вхождения. В рассматриваемой породе вкрапленники клинопироксена обогащены малыми элементами на один, два, иногда даже три порядка выше мантийных значений (табл. 3). Количества Ва и Сг в клинопироксенах ниже мантийных значений. Наиболее обогащен микроэлементами бурый однородный вкрапленник клинопироксена, содержащий включения натриевых мелафонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 3), наименее – светло-зеленый однородный вкрапленник клинопироксена с включениями калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 4). Вместе с тем конфигурация спектров распределения элементов для всех вкрапленников клинопироксенов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), практически одинаковая. Спайдерграмма распределения элементов имеет куполовидную форму, обусловленную пониженными количествами LILE и HREE по сравнению с LREE и MREE (рис. 7). На кривой распределения элементов отмечаются отрицательные аномалии: глубокие Ba, U, Nb, Sr, Ti и небольшие Zr и Eu, a также значительные положительные аномалии ThиGd.

Для выяснения степени фракционирования малых элементов в процессе кристаллизации вкрапленников клинопироксена из расплавов была произведена оценка коэффициента их распределения в системе клинопироксен – расплав (Кд^{*Срх*-Liq}), рассчитанная на основе распределения LILE и HFSE между стеклами включений и минералом-хозяином (Johnson, 1998). Известно (Соболев и др., 1996), что клинопироксен с законсервированными расплавными включениями обычно находится в состоянии химического равновесия вплоть до полной консолидации магматической системы. При расчете было установлено, что у всех проанализированных вкрапленников клинопироксена (табл. 4) коэффициенты распределения LILE, Nb, Ta, Zr, Sr, LREE, а также Eu меньше 1, что говорит о концентрации этих элементов в расплаве. Вместе с тем, MREE, HREE, а также Hf накапливались во вкрапленниках клинопироксена и имели, соответственно, $K_{Д}^{Cpx-Liq} > 1$. Наибольший Кл^{Срх-Liq} этих элементов отмечался в светло-зеленых однородных вкрапленниках клинопироксена (табл. 4, ан. 3), кристаллизовавшихся из наименее обогащенных микроэлементами калиевых фонолитовых расплавов (табл. 3, ан. 7), а наименьший Кд^{Срх-Liq} – в ядрах светло-зеленых зональных вкрапленников клинопироксена (табл. 4, ан. 1), содержащих включения натриевых тефритовых расплавов. Причем в последних Кд^{Срх-Liq} для Nd, Gd, Er и Yb опускался ниже 1. На диаграмме распределения малых элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом тренды значений Кд^{Срх-Liq} имеют общий положительный наклон (рис. 8).

Таким образом, выяснилось, что однородные светло-зеленые вкрапленники клинопироксена, содержащие включения калиевых фонолитовых расплавов, по сравнению с ядрами зональных вкрапленников клинопироксена, формировавшихся из натриевых гаюино-тефритовых расплавов, меньше обогащены малыми элементами, кристаллизовались из менее обогащенной этими элементами расплавов, но при этом значения Kд^{Cpx-Liq} для MREE, HREE и Hf у них самые высокие.



Рис. 7. Спектр распределения примесных элементов, нормированных к примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995), во вкрапленниках клинопироксена: *1* – однородный светло-зеленый вкрапленник; *2* – бурый однородный вкрапленник; *3* – ядро светло-зеленого зонального вкрапленника.



Рис. 8. Диаграмма распределения примесных элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом. Условные обозначения как на рис. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ

При термобарогеохимическом изучении гаюиновых фоидитов из лавового потока SVS_1 субсинтемы Vulture—San Michele было установлено, что мегакристы и вкрапленники клинопироксена содержат первичные расплавные включения щелочного базитового состава, которые гомогенизируются при 1200—1190°С и 1190—1170°С, соответственно. Аналогичные температуры были ранее зафиксированы на вулкане Вультуре при гомогенизации первичных расплавных включений в клинопироксене из оливин—лейцит—нефелинитовых бомб озера Monticchio (выше 1190— 1160°С) (Solovova et al., 2005) и оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (1225—1190°С) (Panina, Stoppa, 2009). Подобные

ГЕОХИМИЯ том 66 № 12 2021

высокие температуры гомогенизации расплавных включений в клинопироксенах являются характерными для лейцитсодержащих вулканитов Италии: например, на вулкане Роккамонфин они составляют 1250–1185°С (Lima, 2000), в комплексе Больсена вулкана Вульсини – 1205–1160°С (Исакова и др., 2019). Аналогичные температуры были также получены с помощью независимых *PT*-расчетов по методике К. Путирки (Putirka et al., 1996) для лейцитсодержащих пород комплекса Больсена (Исакова и др., 2019).

Законсервированные в клинопироксенах гаюиновых фоидитов вулкана Вультуре щелочные базитовые расплавы имеют как натриевый, так и калиевый тип щелочности. Они обогащены SO₃ и Cl, что свидетельствует об изначальном присут-

Таблица 4. Коэффициенты распределения примесных элементов между вкрапленниками клинопироксена и расплавом (Кд^{*Cpx*-Liq})

Элемент	1	2	3
Rb	0.180	0.070	0.040
Ba	0.001	0.001	0.000
Th	0.024	0.048	0.009
U	0.005	0.019	0.001
Та	0.333	0.250	0.149
Nb	0.026	0.050	0.008
La	0.279	0.365	0.210
Ce	0.457	0.535	0.480
Sr	0.420	0.390	0.100
Nd	0.844	1.087	1.529
Hf	1.160	1.120	1.630
Zr	0.893	0.716	0.874
Sm	1.172	1.564	2.377
Eu	0.544	0.578	0.215
Gd	0.680	0.924	1.167
Ti	0.132	1.835	2.260
Dy	1.117	1.460	2.129
Y	1.014	1.296	1.910
Er	0.940	1.129	1.652
Yb	0.988	1.283	1.766
V	1.019	0.651	0.606
Cr	2.158	6.387	4.585

Примечание. Клинопироксен: 1 — темное ядро светло-зеленого зонального вкрапленника, 2 — бурый однородный вкрапленник, 3 — однородный светло-зеленый вкрапленник.

ствии этих компонентов в исходных расплавах и является причиной широкого распространения гаюинсодержащих пород среди вулканитов Вультуре. При близких количествах глинозема и близкой магнезиальности расплавов (0.43-0.58 против 0.34-0.53) натриевые расплавы (табл. 2, ан. 1-4, 8, 9) отличаются от калиевых (табл. 2, ан 5-7, 10-24) более высоким содержанием Ti, Fe, Mn, Mg, Ca и более низким Ba, H_2O . У них также ниже коэффициент глиноземистости (Al₂O₃/FeO + + MgO + MnO) и выше отношения CaO/Al₂O₃ и $CaO/Na_2O + K_2O$. Данные особенности не могут быть обусловлены проявлением в натриевых расплавах кристаллизационной дифференциации и фракционированием клинопироксена, с которыми иногда отмечается увеличение отношения K₂O/Na₂O и возникновение силикатных расплавов калиевого типа щелочности. Об этом также свидетельствует присутствие в клинопироксене включений одного состава (тефритового и мелафонолитового), имеющих как натриевый (табл. 2, ан. 4, 8, 9), так и калиевый (табл. 2, ан. 5–7, 10–15) тип щелочности. Это, безусловно, говорит о присутствии в магматической камере базитовых расплавов разного типа щелочности, которые в процессе кристаллизации постепенно смешивались.

Этот вывод подтверждается рис. 4, отражающим расположение расплавов в зависимости от содержания в них Na_2O . На рисунке отмечается два отчетливых тренда калиевых и натриевых расплавов. Постепенное сближение трендов, по-видимому, связано с увеличением степени смешивания расплавов разного типа щелочности и сближением их состава.

О наличии разных магм при формировании вулкана Вультуре свидетельствуют также результаты изучения рассеянных элементов в гаюиновых фоидитах, содержащихся в них вкрапленниках клинопироксена и расплавных включениях. Как известно (Балашов, 1976; Скляров и др., 2001; Носова и др., 2002; Леснов, 2007; Cullers, Craf, 1984; McKey, 1989; Salters, Longhi, 1999), уровень концентрации несовместимых элементов и индикаторные отношения некоторых из них используются для петрогенетических интерпретаций. Так, о родительских магмах и их источниках обычно судят по индикаторным отношениям Ta/Nb, Th/Yb. La/Nb. Y/Nb: их разные отношения обычно свидетельствуют о гетерогенности долгоживущих магматических источников или о различных магматических источниках. Для выяснения относительной степени плавления мантийного вещества используют отношения Zr/Nb, Ti/Y: чем ниже значение Zr/Nb и выше Ti/Y расплавов, тем при более высокой степени плавления мантийного вещества они образовались.

Изучение показало, что калиевые и натровые исходные расплавы, из которых кристаллизовались рассматриваемые породы, были существенно обогащены примесными элементами, количество которых превышало мантийные значения более чем на один-два порядка. Высокий уровень концентрации малых элементов в породе и закаленных после гомогенизации расплавных включениях в клинопироксенах свидетельствуют о вовлечении в магмогенерацию неистощенной мантии.

При исследовании было установлено, что расплавы разного типа щелочности отличаются по отношению Eu/Eu*: в натриевых базитовых расплавах оно близко к хондритовому (0.73–0.81), а в калиевых фонолитовых расплавах составляет 3.44. Для редкозмельных спектров калиевых расплавов характерна положительная Eu аномалия, а для натриевых – Gd положительный экстремум. Высокие значения Eu/Eu* = 1.3–4.3 и положительные Eu аномалии были также зафиксированы в калиевых расплавах, законсервированных в клинопироксенах оливиновых фоидитов вулкана Вультуре (Panina, Stoppa, 2009).

Согласно полученным данным (табл. 3, ан. 5–7), величины индикаторных отношений у калиевых фонолитовых расплавов по сравнению с натриевыми тефритовыми и мелафонолитовыми расплавами также существенно различаются: в калиевых расплавах отношение Ta/Nb = 1.55 против 0.42-0.79 – во вторых; соответственно, Th/Yb = 20.6 против 4.66-11.0; La/Nb = 0.99 против 1.9-2.07; Y/Nb = 0.19 против 0.45-0.7. Разные величины индикаторных отношений у калиевых и натриевых расплавов, законсервированных во вкрапленниках клинопироксена (табл. 3), дают дополнительное основание предполагать, что рассматриваемые породы сформировались из разных смешивающихся родительских магм, имеющих разные мантийные источники.

Исходя из индикаторных отношений Ti/Y, Ti/Zr и Zr/Nb (табл. 3) родоначальные магмы калиевых и натриевых базитовых расплавов, вероятнее всего, образовались не только из разных мантийных источников. но и при разных степенях плавления их мантийного вещества. Считают (Скляров и др., 2001; Носова и др., 2002), что чем выше значение Ti/Y, Ti/Zr и ниже Zr/Nb отношение в расплавах, тем при более высокой степени плавления они образовались. В законсервированных калиевых фонолитовых расплавах Ті/У – 239.4, Ti/Zr – 20.16, Zr/Nb – 2.29, тогда как в натриевых тефритовых и мелафонолитовых расплавах Ti/Y – 123.8 и 79.9, соответственно, Ti/Zr – 14.8 и 6.7, соответственно, а Zr/Nb – 6.01 и 5.31, соответственно (табл.3, ан. 5-7). Следовательно, можно полагать, что материнские магмы для калиевых фонолитовых расплавов образовались при большей степени плавления мантийного вещества, чем для натриевых тефритовых расплавов.

На диаграммах Y/Nb–Zr/Nb и Ti/Y–Zr/Nb (рис. 9) отчетливо видно, что застеклованные расплавы калиевого фонолитового состава образуют отдельное поле от расплавов натриевого тефритового и мелафонолитового составов. В поле калиевых фонолитовых расплавов попадают также калиевые базитовые расплавы, законсервированные в клинопироксенах оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli вулкана Вультуре, которые имеют близкие Ti/Y и Zr/Nb отношения (Panina, Stoppa, 2009).

Выяснилось также, что калиевые расплавы содержали рассеянных элементов значительно меньше, чем натриевые, но при этом коэффициент распределения HREE, MREE и Hf между расплавами и клинопироксеном у них был выше (Кд $^{Cpx-Liq} = 1.1-2.2$ против Кд $^{Cpx-Liq} = 0.9-1.4$). Коэффициенты распределения остальных примесных элементов между клинопироксеном и базитовыми расплавами натриевого и калиевого типа щелочности были ниже 1. Согласно существующим представлениям (Балашов, 1976; Леснов, 2007; Green, 1994) значение Кд^{Срх-Liq} зависит от разнонаправленного влияния ряда факторов, важнейшими из которых являются: 1) химический состав исходных расплавов, в том числе содержание в них щелочей и летучих компонентов;

2) температура; 3) давление; 4) химический состав клинопироксена. Поскольку состав клинопироксенов и температуры их кристаллизации в рассматриваемых породах близкие, то наиболее вероятной причиной разных значений Кд^{Срх-Liq} являлись разный химический состав расплавов в процессе лифференциации и кристаллизации клинопироксенов, а также разный тип щелочности расплавов и вероятная разная обогащенность их летучими компонентами и, возможно, разные давления, при которых осуществлялась кристаллизация клинопироксена. О зависимости значении Кд^{Срх-Liq} от изменения химического состава расплавов в связи с процессами дифференциации свидетельствуют следующие полученные нами данные. Так, на ранних стадиях кристаллизации клинопироксена из малодифференцированных натриевых тефритовых расплавов большая часть MREE и HREE накапливалась в расплавах и лишь Sm, Dy и Y начали концентрироваться в клинопироксене ($K_{\pi}^{Cpx-Liq} = 1.014 - 1.172$). В результате в более дифференцированных натриевых мелафонолитовых расплавах количество Sm, Dy, Y несколько уменьшилось, а остальных рассматриваемых элементов возросло (табл. 3). При кристаллизации клинопироксена из натриевых мелафонолитовых расплавов практически все MREE и HREE (за исключением Gd) концентрировались в клинопироксене с Кд^{Срх-Liq} = 1.087-1.564. В существенно отдифференцированных калиевых фонолитовых расплавах Кд^{Срх-Liq} достигало самых высоких значений (1.529–2.377), а количество MREE и HREE в расплавах опустилось до малых величин (табл. 3). В целом, кристаллизация и эволюция расплавов способствовали накоплению MREE и HREE в клинопироксенах и обеднению ими производных дифференциатов.

Таким образом, наши исследования подтвердили предположения ряда исследователей (Cavarretta, Lombardi, 1990; Marini et al., 1994; Melluso et al., 1996; Castorina et al., 2000; Becculava et al., 2002;) о том, что в формировании пород вулкана Вультуре принимали участие разные материнские магмы, имеющие разные мантийные источники.

Некоторое представление о возможных мантийных источниках калиевых и натриевых расплавов можно составить, если исходить из гипотезы К. Bell с соавторами (Bell et al., 2006, 2013), согласно которой магматическая активность Италии преимущественно связана с плюмом, расположенным под Тирренским морем. По мнению исследователей, плюм состоит из трех компонентов, два из которых FOZO и EMI характерны для океанических базитов и имеют низкие (0.7030–0.7050) изотопные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Третий компонент – ITEM отражает итальянскую обогащенную мантию и отличается высоким (0.7200) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношением. Породы Вуль-



Рис. 9. Расположение на диаграмме индикаторных отношений Y/Nb–Zr/Nb–Ti/Y гаюиновых фоидитов и содержащихся в клинопироксенах застеклованных расплавных включений из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture-San Michele, а также включений в клинопироксене оливиновых фоидитов из лавового потока Serra di Constantinopoli (Panina, Stoppa, 2009) вулкана Вультуре. 1 – гаюиновые фоидиты, 2 – Na-тефритовые расплавы из включения в ядре светло-зеленого зонального вкрапленника Cpx, 3 – Na-мелафонолитовые расплавы из включения в буром однородном вкрапленнике Cpx, 4 – K-фонолитовые расплавы из включения в однородном светло-зеленом вкрапленнике Cpx, 5 – K-базитовые расплавы из включений во вкрапленниках Cpx оливиновых фоидитов (Panina, Stoppa, 2009). Поля: I – калиевых базитовых расплавов, II – натриевых базитовых расплавов.

туре имеют варьирующие (0.7063–0.7052) изотопные стронциевые отношения. На изотопных диаграммах они располагаются вдоль линии смешения ITEM и FOZO (Bell et al., 2006). Учитывая, что изотопные Sr-отношения в породах обычно положительно коррелируются с отношением $K_2O/(K_2O + Na_2O)$ (Фор, 1989), можно предположить, что мантийный источник калиевых расплавов был связан с ITEM, а натриевых – с FOZO, обладающим более низкими изотопными отношениями.

выводы

1. Гаюиновые фоидиты из лавового потока SVS₁ субсинтемы Vulture–San Michele вулкана Вультуре образовались при 1200–1170°С из смешивающихся дифференциатов базитовых мате-

ринских магм натриевого и калиевого типа щелочности. Широкое распространение гаюинсодержащих пород среди вулканитов связано с участием в формировании вулкана Вультуре щелочных расплавов, существенно обогащенных Cl и SO₃.

2. При близких содержаниях глинозема и близкой магнезиальности натриевые базитовые расплавы по сравнению с калиевыми содержали больше Ti, Fe, Mn, Mg, Ca и меньше щелочей, Ba, воды.

3. Щелочные базитовые расплавы были значительно обогащены некогерентными элементами на один-два порядка выше мантийных значений, причем натриевые расплавы несколько больше, чем калиевые. При кристаллизации клинопироксена примесные элементы (в том числе некоторая часть HREE и MREE) сохранялись в натриевых расплавах, а в калиевых базитовых расплавах HREE, MREE и Hf концентрировались в клинопироксене.

4. Материнские базитовые магмы натриевого и калиевого типа щелочности образовались из разных мантийных источников при разных (натриевые — при меньших, а калиевые — при больших) степенях плавления мантийного вещества.

Благодарности. Авторы благодарны И.П. Солововой и Н.Л. Миронову за обсуждение статьи и сделанные ценные замечания.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-05-00285а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П., Панина Л.И., Соболев В.С., Чепуров А.И. (1975) Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплава. Новосибирск: Наука, 232 с.

Балашов Ю.А. (1976) Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 268 с.

Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутолин В.А. (1971) Породообразующие пироксены. М.: Наука, 450 с.

Исакова А.Т., Панина Л.И., Стоппа Ф. (2019) Условия образования лейцитсодержащих магм комплекса Больсена (Вульсини, Италия): по результатам изучения расплавных включений в минералах. *Геология и геофизика*. **60**(2), 143-158.

Леснов Ф.П. (2007) Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Книга 1 Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Издательство Гео, 403 с.

Носова А.А. Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г. (2002) Элементы-примесы в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала. *Геохимия*. (3), 254-268.

Nosova A.A., Sazonova L.V., Narkisova V.V., Simakin S.G. (2002) Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic

volcanics of the Tagil Island Arc in the Central Urals. *Geochem. Int.* **40**(3), 219-232.

Реддер Э. (1984) Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 157 с.

Скляров Е.В., Гладкогуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. (2001) Интерпретация геохимических данных. М.: Интермет Инжиниринг, 288 с.

Соболев А.В. (1996) Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации. *Петрология*. **4**(3), 228-239.

Соболев А.В., Мигдисов В.А., Портнягин М.В. (1996) Распределение несовместимых элементов между клинопироксеном и базальтовым расплавом по данным исследования расплавных включений в минералах массива Троодос, о-в Кипр. *Петрология*. **4**(3), 326-336.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989, 520 с.

Bell K. (1998) Radiogenic isotope constraints on relationships between carbonatites and associated rocks: a brief review. *J. Petrol.* **39**, 1987-1996.

Bell K., Castorina F., Rosatelli G., Stoppa F. (2006) Plume activity, magmatism, and the geodynamic evolution of the Central Mediterranean. *Ann. Geophys.* **49**(1), 357-369.

Becculava L., Coltorti M., Di Girolamo P., Melluso L., Milani L., Morra V., Siena F. (2002) Petrogenesis and evolution of Mt. Vulture alkaline volcanism (Southern Italy). *Mineral. Petrol.* **74**, 277-297.

Caggianelli A., De Fino M., La Volpe L., Piccarretta G. (1990) Mineral chemistry of Monte Vulture volcanics: petrological inferences. *Mineral. Petrol.* **41**, 215-227.

Castorina F., Stoppa F., Cundari A., Barbieri M. (2000) An enriched mantle source for Italy's melilitite – carbonatite association as inferred by its Nd–Sr isotope signature. *Mineral. Mag.* **64**, 625-640.

Cavarretta G., Lombardi G. (1990) Origin of sulphur in the Quaternary perpotassic melts from Italy: evidence from hauyne sulphur isotope data. *Chem. Geol.* **82**, 15-20.

Cullers R.L., Craf J.L. (1984) Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. *Kimberlites, part 7.2. Rare earth elements* geochemistry. Elsevier. **2**, 239-243.

De Astis G., Kempton P.D., Peccerillo A., Wu T.W. (2006) Trace element and isotopic variations from Mt. Vulture to Campanian volcanoes: constraints for slab detachment and mantle inflow beneath southern Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 331-351.

De Fino M., La Volpe L., Peccerilo A., Piccarreta G., Poli G. (1986) Petrogenesis of Monte Vulture volcano (Italy): inferences from mineral chemistry, major and trace element data. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**, 135-145.

Giannandrea P., La Volpe L., Principe C., Schiattarella M. (2004) *Carta geologica del Monte Vulture alla scala 1 : 25.000.* Litografia Artistica Cartografica, Firenze.

Giannandrea P., La Volpe L., Principe C., Schiattarella M. (2006) Unità stratigrafiche a limiti inconformi e storia evolutiva del vulcano medio-pleistocenico di Monte Vulture (Appennino meridionale, Italia). *Bollettino Societa Geologica Italiana*. **125**, 67-92.

Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1-36.

Johnson K.T.M. (1998) Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 60-68.

Lavecchia G., Creati N. (2002) The Intramountaine ultraalkaline Province (IVP) of Italy: a brief review with consideration on the thickness of the underlying lithosphere. *Bollettino della Societa Geologica Italiana*. 1, 87-98.

Lima A. (2000) Experimental study on silicate-melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts from Roccamonfina lavas (Italy). *Mineral. Petrol.* **70**, 199-220.

Marini L., Paiotti A., Principe C., Ferrara G., Cioni R. (1994) Isotopic ratio and concentration of sulfur in the undersaturated alkaline magmas of Vulture volcano (Italy). *Bull. Volcanol.* **56**, 487-492.

McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.

McKey G.A. (1989) Partitioning of rare elements between major silicate minerals and basaltic melts. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements.* **21**, 45-78.

Melluso L., Morra V., Di Girolamo P. (1996) The Mt. Vulture volcanic complex (Italy): evidence for distinct parental magmas and for residual melts with melilite. *Miner. Petrol.* **56**, 225-250.

Melluso L., Morra V. (2011) Coexisting Ba-feldspar and melilite in a melafoidite lava at Mt. Vulture, Italy: role of volatiles and alkaline earths in bridging a petrological incompatibility. *Can. Mineral.* **49**, 983-1000.

Morimoto N. (1989) Nomenclature of pyroxenes. *Can. Mineral.* **27**, 143-156.

Panina L.I., Stoppa F. (2009) Silicate-carbonate-salt liquid immiscibility and origin of the sodalite-haüyne rocks: study

of melt inclusions in olivine foidite from Vulture Volcano, S.Italy. *Cent. Eur. J. Geosci.* **1**(4), 377-392.

Peccerillo A. (1998) Relationships between ultrapotassic and carbonate-rich volcanic rocks in central Italy: petrogenetic and geodynamic implications. *Lithos.* **43**, 267-279.

Peccerillo A. (2005) *Plio-Quaternary volcanism in Italy.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Principe C. La geologia del Monte Vulture. Book Consiglio Nazionale della Ricerche (CNR). 2006. 217 p.

Putirka K., Johnson M., Kinzler R., Longhi J., Walker D. (1996) Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0–30 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 92-108.

Rosatelli G., Stoppa F., Jones P. (2000) Intrusive calcitecarbonatite occurrence from Mt. Vulture volcano, southern Italy. *Mineral. Mag.* **64**(4), 155-164.

Rosatelli G., Wall F., Stoppa F. (2007) Calcio-carbonatite melts and metasomatism in the mantle beneath Mt. Vulture (Southern Italy). *Lithos.* **99**, 229-248.

Salters V.J.M., Longhi J. (1999) Trace elements partitioning during the initial stages of melting beneath mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* **166**, 15-30.

Solovova I.P., Girnis A.V., Kogarko L.N., Kononkova N.N., Stoppa F., Rosatelli G. (2005) Compositions of magmas and carbonate-silicate liquid immiscibility in the Vulture alkaline igneous complex, Italy. *Lithos.* **85**, 113-128.

Stoppa F., Principe C. (1998) Eruption style and petrology of a new carbonatitic suite from the Mt. Vulture, Southern Italy: the Monticchio lake formation. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **80**, 137-153.