

УДК 549.02+552.13

## СОСТАВЫ ШПИНЕЛЕЙ ИЗ КУМУЛЯТИВНОГО АНОРТИТА ВУЛКАНОВ МУТНОВСКИЙ, КСУДАЧ, ГОЛОВНИНА, МАЛЫЙ СЕМЯЧИК (КАМЧАТКА)

© 2011 г. В. В. Ананьев

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийна, 9,  
e-mail: avv@kscnet.ru*

Поступила в редакцию 25.10.2010 г.

При микронзондовом изучении незональных плагиоклазов ( $Ap_{92-96}$ ) из кристаллокластического туфа вулкана Мутновский и алливалитовых нодулей из пород вулканов Ксудач, Малый Семячик, Головнина были отмечены мелкие включения темноцветного минерала, идентифицированного в дальнейшем как шпинель. Анализы шпинелей на микронзонде показали, что зерна не зональны, при этом, в одном кристалле плагиоклаза могут находиться включения шпинели различного химического состава. Составы шпинелей образуют четко выраженный единый протяженный тренд, попадающий в зону сольвуса твердого раствора и не описанный в литературе. Существование полученного тренда шпинели в зоне сольвуса можно объяснить ранним захватом зерен шпинели растущими кристаллами плагиоклаза и быстрым их остыванием после извержения, что привело к закалке метастабильного раствора. Предполагается, что данные шпинели формировались синхронно с кристаллизацией плагиоклаза. Разнообразие составов шпинели объясняется термодиффузионным выравниванием состава первоначально зональных кристаллов шпинели после их включения в кристаллы плагиоклаза или их ростом в зонах кристаллизационных дворики аноррита.

### ВВЕДЕНИЕ

При изучении плагиоклаза из кристаллокластического туфа вулкана Мутновский в отдельных кристаллах были обнаружены мелкие включения темноцветного минерала, идентифицированного в дальнейшем как шпинель. При анализе этих шпинелей на микронзонде выяснилось, что их составы образуют единый протяженный тренд, который до этого практически не описан в литературе. Для более подробного изучения подобных шпинелей и сравнительного анализа были исследованы плагиоклазы аналогичного состава из ОI-Ап включений (алливалитов) вулканов Ксудач, Головнина и Малый Семячик. Изучение шпинелей из плагиоклазов алливалитов выявило, что их составы практически точно или с небольшим отклонением ложатся на первоначально выявленный тренд. Из литературных данных следует, что опубликованы только единичные анализы подобных шпинелей [Гриб, 2007; Гриб, 2008; Barnes, Roeder, 2001]. Схожие и несколько отличные составы шпинелей, заключенных в кристаллы оливина из алливалитов и базальтов, опубликованы в работах [Гриб, 2008; Плечов и др., 2008; Приходько и др., 1977; Krause et al., 2007], а также получены авторами данной статьи, но в данной работе они не рассматриваются.

### КРАТКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Грубослоистые пирокластические туфы вулкана Мутновский лежат на вершине северо-восточного гребня хребта, отходящего от обрыва восточного кратера. Туфы представляют пирокластические образования, состоящие из тонкого пеплового материала, обломков шлака размером от 0.5 см до 3–7 см, большого количества кристаллов плагиоклаза размером 0.4–1 см и отдельных – до 4 см по длинной оси. Кристаллы имеют уплощенную прямоугольную форму со скошенными углами, часто сдвойникованы, причем плоскостью срастания является наиболее широкая сторона. В обломках шлаков встречаются включения таких же крупных кристаллов и мелкие оливины. Туфы, мощность которых в данном месте достигает 2–3 м, подстилаются потоками низкокальциевых базальтов.

Алливалиты – кумулятивные оливин-анортитовые включения широко распространены в низкокальциевых островодужных толеитах. Их геологическое положение, минеральный и химический состав, в том числе и для вулканов Ксудач, Головнина и Малый Семячик, охарактеризованы в многочисленных работах [Волынец и др., 1978; Приходько и др., 1977; Селянгин, 1987; Фролова, Плечов, 2001; Плечов и др., 2008; Шишкина и др.,

2009]. Наиболее полный обзор гипотез о происхождении алливалитов дан в работе [Плечов и др., 2008] и возвращаться к этому вопросу в настоящей работе мы не будем. Автор разделяет точку зрения о кумулятивном генезисе алливалитов из высокоглиноземистого, низкокалиевого расплава. Следует отметить, что изученные образцы алливалитов вулканов Ксудач и Головнина находились в пирокластических отложениях, а вулкана Малый Семячик — в лавовом потоке [Селянгин, 1979].

Выбранные для исследования образцы представляют собой грубозернистые ОI-An нодулы со средним размером зерен плагиоклаза 0.5–1.5 см, и оливина до 0.5 см, в межзерновом пространстве находится черная основная масса, занимающая по отношению к кристаллам небольшой объем.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Ввиду того, что включения шпинели непосредственно в кристаллах плагиоклаза встречались весьма редко и прямое их изучение на микрозонде встретило значительные трудности, была отобрана проба кристаллов плагиоклаза (вулкана Мутновский) весом приблизительно в 100 г и растворена в плавиковой кислоте по методике, опубликованной в работах [Neuerburg, 1961, 1975]. Сравнимое количество плагиоклаза было отобрано из грубозернистых алливалитов вулканов Ксудач и Головнина и обработано аналогично. В результате, в первом случае было выделено около 200 зерен, а во втором и третьем — приблизительно по 30–40 зерен шпинели. Зерна, как правило, имели форму октаэдров со слегка скругленными ребрами размером 0.03–0.1 мм, редко — до 0.4 мм. Шпинели из алливалитов вулкана Малый Семячик изучались непосредственно в кристаллах плагиоклаза.

Анализ минералов проводился автором на микрозонде Camebax (ИВиС ДВО РАН). Концентрации вычислялись с помощью стандартного математического обеспечения. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 40 нА. Эталоны: Fe — ильменит; Mn — родонит; Ni — синтетическая Ni-Fe шпинель; Zn — синтетический ZnO; Al, Mg, Cr — хромовая шпинель. Содержание Ni и Zn во всех шпинелях практически нулевое, поэтому в анализах не отображается. Количество Fe<sup>+3</sup> вычислено в соответствии со стехиометрией шпинели.

### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Исследуемые шпинели представлены серией твердых растворов с большими вариациями в соотношениях герцинитового, плеонастового, магнетитового и ульвошпинелевого минералов (табл. 1). За исключением одного зерна неправильной формы, представляющего обломок более крупного кри-

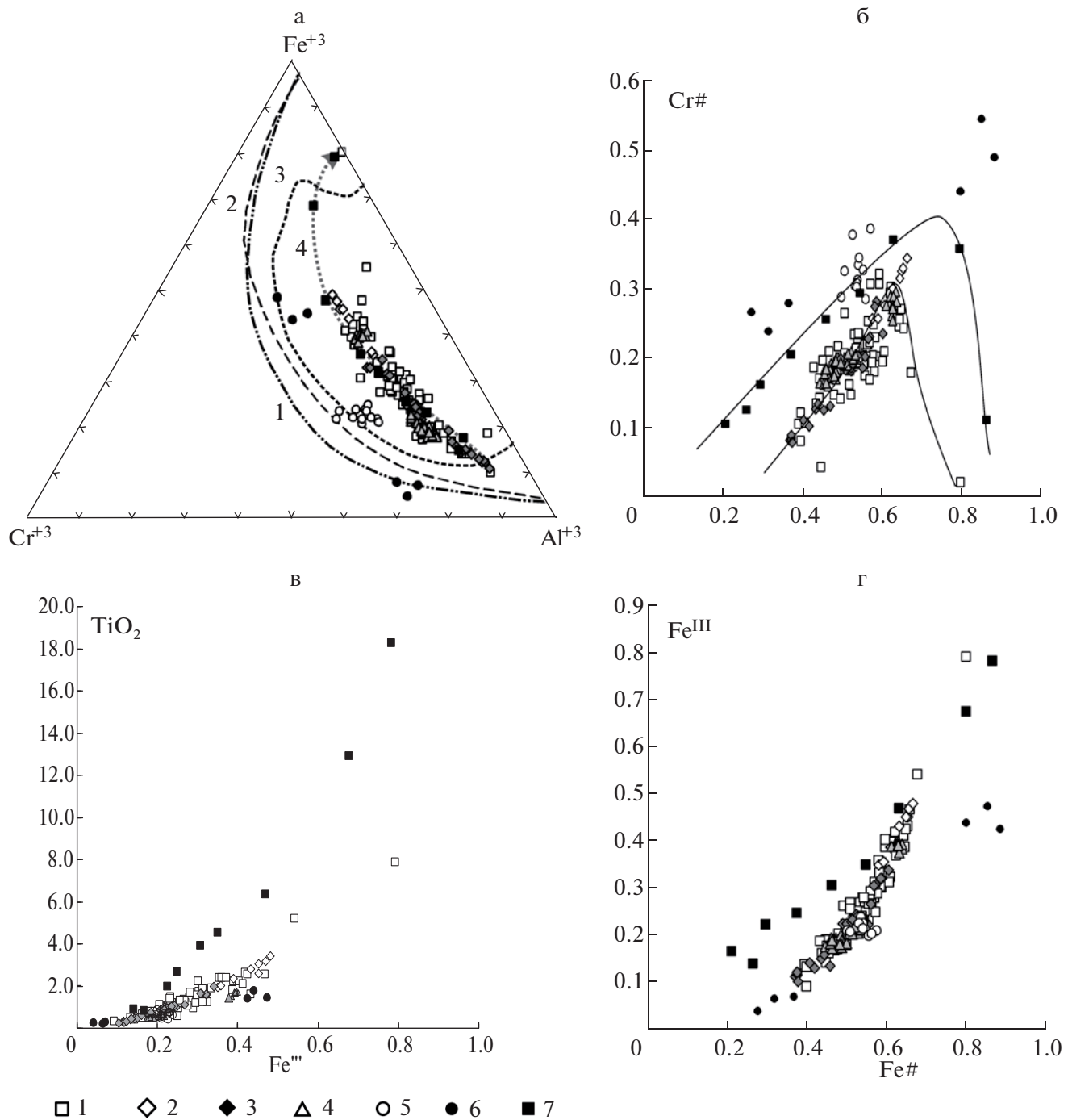
сталла (табл. 2), признаки зональности в шпинелях не установлены. Связи между размером зерен шпинели и ее составом не обнаружено. В одном кристалле плагиоклаза могут находиться зерна шпинели со значительными вариациями состава (см. табл. 1, ан. 4, 8). Среди шпинелей из плагиоклаза алливалитов вулкана Малый Семячик выявлено присутствие разностей в структурах распада твердого раствора. В отдельных кристаллах шпинели встречаются отдельные включения, представленные стеклом, содержащим иногда минералы-узники — высокоглиноземистые клинопироксен и роговую обманку.

Плагиоклазы из туфов вулкана Мутновский и алливалитов имеют состав An<sub>92–96</sub> и не зональны. На границе кристалла с основной массой (для образцов алливалитов) может появляться узкая, около 100 мк, оторочка, где состав плагиоклаза равномерно изменяется приблизительно до An<sub>60</sub> и сопровождается повышением содержания FeO до 2–3%. В плагиоклазах туфов редко встречаются мелкие (до 0.3 мм), неправильной формы включения хромдиоксида (табл. 3). В составе алливалитов присутствуют также оливин Fo<sub>75–81</sub>, реже клинопироксен.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

Проблеме типоморфизма минералов группы шпинели посвящено значительное количество научных работ. Это связано с тем, что шпинели образуют непрерывные (за некоторым исключением) серии твердых растворов, составы которых контролируются температурой, фугитивностью кислорода, общим давлением и составом исходного расплава. Изменение любого из факторов (или их группы) в магматической системе приводит к определенным изменениям в химическом составе шпинели. К настоящему времени выделены определенные тренды и поля составов шпинелей, принадлежащие к разным типам пород и разным геологическим объектам. Многие из данных построений базируются или находят подтверждение в экспериментальных исследованиях [Hill, Roeder, 1974; Muan, 1975; Sack, Ghiorso, 1991]. Перечислить в данной статье все работы, на основании которых проводились подобные построения, невозможно ввиду их многочисленности. Поэтому, при анализе наших данных будем, в основном, ссылаться на работу [Barnes, Roeder, 2001], в которой, на основании большой выборки анализов (более 21000) и обобщения материалов многих авторов, выделены в определенных системах координат поля и тренды, определяющие типоморфизм шпинелей для разных типов пород и геологических процессов.

При рассмотрении составов шпинелей в координатах Fe<sup>+3</sup>–Cr<sup>+3</sup>–Al<sup>+3</sup> (формульные единицы) на тройной диаграмме (рис. 1а) можно отметить,



**Рис. 1.** Фигуративные точки составов шпинелей по результатам данной работы, нанесенные на диаграммы в соответствии с [Barnes, Roeder, 2001].

1 – вулкан Мутновский; 2 – вулкан Мутновский, зональная шпинель (см. табл. 2); 3 – вулкан Ксудач; 4 – вулкан Головинина; 5 – вулкан Малый Семячик; 6 – составы из зоны распада шпинели вулкана Малый Семячик; 7 – зональная шпинель Sr157 [Ridley, 1977].

Цифрами обозначены (тройная диаграмма): 1 – линия сольвуса для хромшпинелидов расслоенного перидотит-габбрового комплекса Старе Ранско (Stare Ransko) [Van der Veen, 1995], 2 – линия сольвуса для хромшпинелидов Уктусского и Кытлымского массивов [Пушкарев, 2000], 3 – обобщенная линия сольвуса для хромшпинелидов мафических пород [Barnes, Roeder, 2001], 4 – тренд зональной шпинели Sr157 [Ridley, 1977].

$Fe\# = Fe^{+2} / (Fe^{+2} + Mg^{+2})$ ;  $Cr\# = Cr^{+3} / (Cr^{+3} + Al^{+3})$ ;  $Fe^{III} = Fe^{+3} / (Fe^{+3} + Al^{+3} + Cr^{+3})$ ;  $TiO_2$  – весовые проценты.

Таблица 1. Репрезентативные анализы шпинели

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
№ обр.	M10-25	M12-12	M12-3	M12-9	M10-19	M10-15	M15-20	M14-803	K14-5	K15-5	K15-9	K15-11	G-11	G-36	G-47	G-18	S-2114	S-124	S-176	SS-6	SS-8
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.64	0.88	1.30	1.75	2.23	5.18	7.89	0.28	0.79	0.93	1.61	0.46	0.54	0.54	1.66	0.35	0.88	0.75	0.30	1.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.79	42.52	34.94	30.73	27.94	21.12	16.53	7.79	49.34	35.64	33.96	25.09	39.92	36.18	33.96	21.54	37.98	28.58	25.23	39.30	10.90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.90	10.08	13.04	12.19	12.69	14.17	5.51	0.30	6.85	12.55	12.91	14.90	11.97	13.02	13.45	13.26	14.95	19.46	23.89	23.08	19.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.79	14.95	19.27	22.64	24.89	30.47	37.56	47.70	10.98	18.78	19.60	26.10	15.71	17.97	18.87	31.26	14.87	19.39	18.35	6.41	33.97
FeO	17.10	18.35	20.82	21.47	23.05	23.07	26.97	32.53	15.85	21.04	19.86	22.76	19.00	20.63	20.28	23.57	17.09	21.30	20.50	15.13	29.47
MnO	0.15	0.19	0.25	0.25	0.31	0.27	0.25	0.26	0.15	0.18	0.25	0.27	0.22	0.21	0.19	0.27	0.30	0.26	0.31	0.42	0.07
MgO	14.76	13.50	11.20	10.22	9.35	8.95	7.43	4.76	15.40	11.05	11.45	9.16	12.60	11.14	10.81	8.22	13.33	10.14	10.02	14.85	2.99
Сумма	98.80	100.23	100.40	98.80	99.98	100.28	99.43	101.23	98.85	100.03	98.96	99.89	99.88	99.69	98.10	99.78	98.87	100.01	99.05	99.49	98.53

## Формульные единицы на 32 атома кислорода

Ti	0.05	0.11	0.16	0.24	0.33	0.43	1.04	1.66	0.05	0.14	0.17	0.31	0.08	0.10	0.10	0.32	0.06	0.16	0.14	0.05	0.31
Al	13.23	11.41	9.79	8.94	8.19	6.38	5.20	2.57	12.88	9.99	9.65	7.46	10.91	10.14	9.75	6.56	10.49	8.29	7.49	10.61	3.66
Cr	1.21	1.81	2.45	2.38	2.50	2.87	1.16	0.07	1.20	2.36	2.46	2.97	2.19	2.45	2.59	2.71	2.77	3.79	4.75	4.18	4.43
Fe <sup>+3</sup>	1.46	2.56	3.45	4.20	4.66	5.88	7.55	10.04	1.83	3.36	3.56	4.96	2.74	3.22	3.46	6.08	2.62	3.59	3.48	1.11	7.28
Fe <sub>+2</sub>	3.16	3.49	4.14	4.43	4.80	4.95	6.03	7.61	2.93	4.19	4.00	4.80	3.68	4.10	4.13	5.10	3.35	4.39	4.32	2.90	7.02
Mn	0.03	0.04	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.05	0.07	0.08	0.02
Mg	4.86	4.58	3.97	3.76	3.47	3.42	2.96	1.99	5.08	3.92	4.11	3.45	4.35	3.95	3.93	3.17	4.66	3.72	3.76	5.07	1.27
Сумма	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00

## Миналы

Fe#	0.39	0.43	0.51	0.54	0.58	0.59	0.67	0.79	0.37	0.52	0.49	0.58	0.46	0.51	0.51	0.62	0.42	0.54	0.53	0.36	0.85
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.08	0.11	0.15	0.15	0.16	0.15	0.03	0.00	0.08	0.15	0.15	0.19	0.14	0.15	0.16	0.17	0.17	0.24	0.30	0.26	0.28
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.61	0.57	0.50	0.47	0.43	0.40	0.33	0.16	0.64	0.49	0.51	0.43	0.54	0.49	0.49	0.40	0.58	0.47	0.47	0.63	0.16
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.22	0.14	0.12	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.17	0.13	0.09	0.04	0.14	0.14	0.12	0.01	0.07	0.05	0.00	0.03	0.07
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.09	0.16	0.21	0.26	0.28	0.36	0.46	0.54	0.11	0.21	0.22	0.30	0.17	0.20	0.21	0.37	0.16	0.22	0.21	0.06	0.45
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.13	0.21	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00

Примечание. 1–8 – вулкан Мутновский; 9–12 – вулкан Ксудач; 13–16 – вулкан Головнина; 17–19 – шпинель без структур распада, 20–21 – шпинель со структурой распада, вулкан Малый Семячик.

**Таблица 2.** Репрезентативные анализы зональной шпинели

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
№ обр.	M13-7a	M13-25a	M13-21a	M13-5a	M13-22a	M13-23a	M13-6a	M13-24a
TiO <sub>2</sub>	1.95	2.02	2.37	2.60	2.79	3.05	3.19	3.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.70	24.10	21.82	17.68	19.14	17.80	16.82	15.73
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.97	12.71	12.63	12.90	12.51	12.46	12.53	12.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.24	28.45	30.21	33.98	32.79	33.83	35.07	35.12
FeO	22.63	22.99	23.49	24.70	24.27	24.95	25.35	25.58
MnO	0.27	0.24	0.29	0.29	0.30	0.26	0.30	0.23
MgO	9.45	9.08	8.65	7.59	8.19	7.81	7.65	7.38
Сумма	100.21	99.59	99.46	99.74	99.99	100.16	100.91	99.99

## Формульные единицы на 32 атома кислорода

Ti	0.37	0.39	0.46	0.52	0.55	0.60	0.63	0.69
Al	7.33	7.23	6.64	5.51	5.89	5.51	5.21	4.94
Cr	2.58	2.56	2.58	2.70	2.58	2.59	2.60	2.64
Fe <sup>+3</sup>	5.35	5.45	5.87	6.76	6.44	6.69	6.93	7.05
Fe <sup>+2</sup>	4.76	4.89	5.07	5.46	5.30	5.48	5.57	5.70
Mn	0.06	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.05
Mg	3.55	3.44	3.33	2.99	3.19	3.06	3.00	2.93
Сумма	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00

## Миналы

Fe#	0.57	0.59	0.60	0.65	0.62	0.64	0.65	0.66
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.16	0.16	0.16	0.14	0.13	0.12	0.11	0.11
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.44	0.43	0.41	0.34	0.37	0.34	0.33	0.31
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.33	0.33	0.36	0.41	0.39	0.41	0.42	0.43
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.09
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

что фигуративные точки образуют протяженный тренд, в который попадают составы шпинелей вулканов Мутновский, Ксудач и Головнина. Немного в стороне, обособленной группой, находятся шпинели вулкана Малый Семячик, отличающиеся несколько повышенной хромистостью (см. табл. 1, ан. 17–21). Шпинели вулкана Мутновский образуют наиболее протяженный тренд, причем анализы зональной шпинели (см. табл. 2) полностью соответствуют общему направлению тренда, продолжая его наиболее железистую часть. Тренд шпинелей вулкана Ксудач несколько короче тренда вулкана Мутновский и полностью с ним совпадает. Шпинели вулкана Головнина распадаются на две отдельные группы, которые также ложатся на два первых тренда. Общее положение всех групп шпинелей не соответствует ни одному из полей типоморфных составов, выделенных на тройной диаграмме в работе [Barnes,

Roeder, 2001] (рис. 2а), и попадает в поле сольвуса, или, как его называют авторы – spinel gap, т.е. область, где твердые растворы составов шпинелей не стабильны и ниже определенной температуры распадаются на составы, соответствующие координатам на линии сольвуса в точках ее пересечения конодой, проходящий через первоначальный состав шпинели. Подобные поля нестабильности твердых растворов шпинели получены как в экспериментальных работах [Muan, 1975; Sack, Ghiorso, 1991], так и выделены при изучении некоторых геологических объектов [Evans, Frost, 1975; Пушкарев, 2000; Tamura, Arai, 2004] (см. рис. 1а). На графике хромистость-железистость (Cr#–Fe#) общий тренд анализированных шпинелей также попадает в поле сольвуса (см. рис. 2б), не совпадая ни с одним из выделенных полей. На остальных двух диаграммах (см. рис. 2в, г) поле полученных составов шпинелей

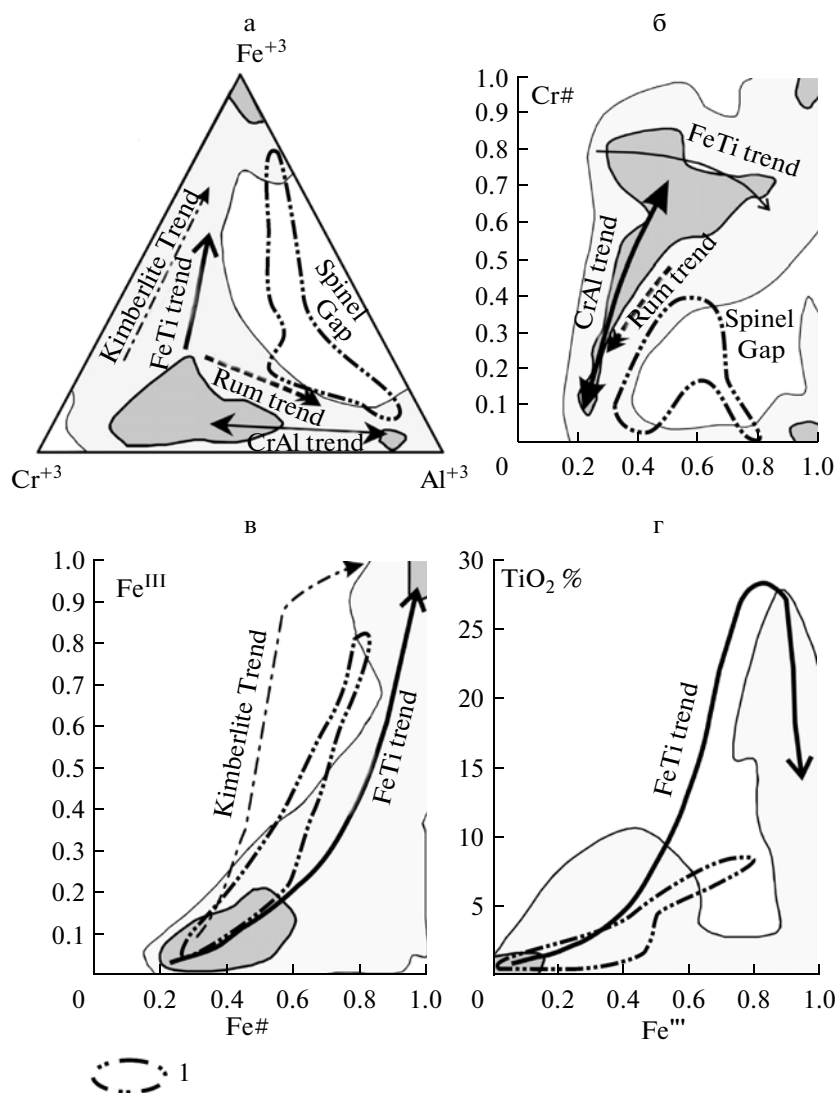
приблизительно соответствует выделенному в работе [Barnes, Roeder, 2001] Fe–Ti тренду, соответственно, с более быстрым накоплением  $Fe^{+3}$  и более медленным накоплением  $TiO_2$ . Тренд шпинели на тройной диаграмме (см. рис. 1а) характерен тем, что изменение состава шпинели, начиная от алюминиевого угла диаграммы, идет почти параллельно стороне  $Fe^{+3}-Al^{+3}$ , при незначительном увеличении содержания хрома, что может указывать на незначительные изменения содержания хрома в исходном расплаве в течение ее кристаллизации [Hill, Roeder, 1974]. В этом случае разброс отдельных значений концентраций хрома в шпинели можно объяснить его локальными колебаниями. Постепенное снижение доли алюминия в шпинели, вероятно, объясняется снижением его количества в исходном расплаве [Dick, Bullen, 1984]. При накоплении значительного количества  $Fe^{+3}$  (приблизительно до 50% относительных) начинает проявляться тенденция замещения Cr на  $Fe^{+3}$ . Подобное же поведение хрома можно видеть на диаграмме Cr#–Fe# (см. рис. 1б), с увеличением железистости, общая хромистость сначала нарастает, а потом испытывает резкий перелом, падая практически до нуля. Вероятно, это может объясняться резким увеличением фугитивности кислорода и падением температуры, что находится в согласии с данными работы [Hill, Roeder, 1974]. По мере увеличения общей железистости шпинелей растет содержание  $TiO_2$  (ульвошпинелевого минала) и  $Fe^{+3}$  (см. рис. 1в, г).

В литературе подобные тренды шпинели почти не описаны. По данным [Barnes, Roeder, 2001] в зону сольвуса попадают отдельные шпинели из покровных и щелочных базальтов. В работе [Гриб, 2007] сходные шпинели описаны в анортитах из базальтовой дайки в борту кальдеры вулкана Карымский. Похожий, но несколько более хромистый тренд составов шпинели из даек оливиновых горнблендитов горы Косьва (массив Кытлын, Северный Урал) показан в работе [Krause et al., 2007]. Весьма интересны данные анализов [Ridley, 1977], полученные при изучении зерна шпинели, заключенной в кристалле оливина из промежуточных щелочных оливиновых базальтов острова Рам (образец SR-157). Профиль, построенный по составам шпинели от центра к краю, практически точно ложится на тренд наших шпинелей (см. рис. 1а). Единственным отличием здесь является то, что наш тренд получен совокупностью анализов большого количества зерен не зональной шпинели разного состава, а в случае образца SR-157 – на одном зерне, состав которого закономерно меняется от середины к краю. На остальных графиках оба тренда или параллельны друг другу (см. рис. 1б, в), или пересекаются (см. рис. 1г). Шпинели из плагиоклаза вулкана Малый Семячик образуют компактную группу, находящуюся

**Таблица 3.** Репрезентативные анализы мелких кристаллов клинопироксена в анортитах из туфов вулкана Мутновский

№ п/п	1	2
№ обр.	P_7V1	P_41E14
SiO <sub>2</sub>	49.69	50.34
TiO <sub>2</sub>	0.57	0.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.09	5.98
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.30
FeO	6.91	6.25
MnO	0.12	0.21
MgO	13.29	14.06
CaO	21.87	21.84
Na <sub>2</sub> O	0.24	0.16
Сумма	99.07	99.71
Формульные единицы на 6 атомов кислорода		
Si	1.8552	1.8600
Ti	0.0160	0.0158
Al	0.2680	0.2604
Cr	0.0086	0.0088
Fe	0.2158	0.1931
Mn	0.0038	0.0066
Mg	0.7397	0.7745
Ca	0.8749	0.8646
Na	0.0174	0.0115
Сумма	3.9994	3.9953
Fe#	0.2259	0.1996
WOLL	0.4780	0.4719
EN	0.4041	0.4227
FS	0.1179	0.1054

несколько в стороне от общего тренда, основное отличие этих шпинелей – это несколько повышенное содержание хрома и наличие в отдельных зернах структур распада твердого раствора (рис. 3). Как можно видеть, фигуративные точки анализов структур распада шпинели и не распавшихся шпинелей лежат на одной линии (коноде) и образуют достаточно компактные группы (см. рис. 1а). Отсутствие структур распада в шпинелях из других геологических объектов, вероятно, объясняется тем, что алливалиты и плагиоклазы вулканов Мутновский, Ксудач и Головина находились в пирокластических отложениях и остывали после извержения достаточно быстро, что привело к закалке метастабильного твердого раствора шпинели. Алливалиты же вулкана Малый Семячик находились в лавовом потоке [Селянгин, 1979] и процесс их остывания был достаточно

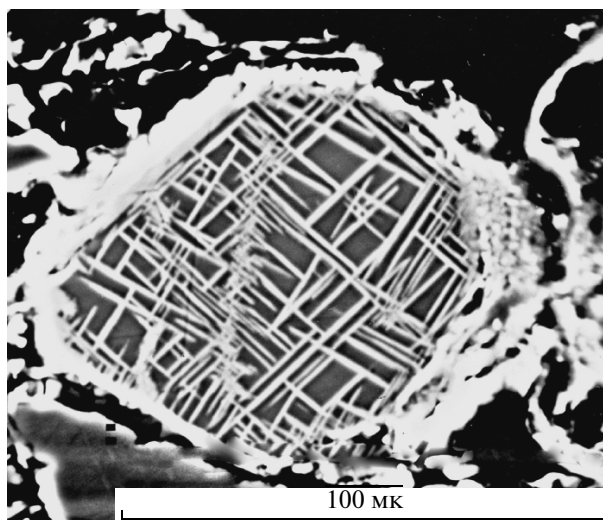


**Рис. 2.** Тренды и поля составов шпинелей, опубликованные в работе [Barnes, Roeder, 2001] и по результатам данной работы.

1 – поле составов шпинели, полученное в настоящей работе.

длительным, что привело к распаду твердого раствора шпинели путем твердофазной термодиффузии.

Ридли (Ridley) [Ridley, 1977] объясняет появление зональности в шпинелях как результат их взаимодействия с эволюционирующим базальтовым расплавом, что приводит к образованию серии определенных катионных замещений, вызванных изменением состава остаточной жидкости вследствие выпадения кристаллов минералов, изменения  $f_{O_2}$  и структуры расплава. С другой сто-



**Рис. 3.** Шпинель с ламелями распада твердого раствора из плагиоклаза Ol-An нодулей вулкана Малый Семейчик (микронзонд, обратно рассеянные электроны).

**Таблица 4.** Репрезентативные анализы нераскристаллизованных расплавных включений и вмещающих их шпинелей

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Район	вулкан Мутновский						вулкан Ксудач	
№ обр.	2MU02GL	2MU02/14	MU016GL	MU01/7	G_353714	G_03/12	KS3	KS7
Минерал	Gl	Sp	Gl	Sp	Gl	Sp	Gl	Sp
SiO <sub>2</sub>	48.42	—	51.34	—	50.76	—	50.26	—
TiO <sub>2</sub>	0.96	1.70	0.84	2.37	1.00	1.20	0.73	0.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.17	27.24	17.44	19.29	18.95	35.14	18.58	35.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	13.08	0.00	12.15	0.00	9.19	0.00	11.70
FeO	8.35	27.04	9.49	33.42	9.13	21.62	8.85	20.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	22.03	0.00	23.43	0.00	21.44	0.00	20.45
MnO	0.19	0.26	0.21	0.27	0.17	0.23	0.16	0.25
MgO	4.68	10.27	5.43	8.38	4.21	10.84	4.53	11.41
CaO	10.35	—	9.64	—	9.46	—	10.00	—
Na <sub>2</sub> O	2.50	—	2.00	—	2.61	—	2.91	—
K <sub>2</sub> O	0.91	—	0.27	—	0.34	—	0.27	—
Сумма	93.53	101.62	96.66	99.31	96.61	99.66	96.29	100.31
Формульные единицы на 8 и 32 атома кислорода для Gl и Sp, соответственно								
Si	2.4697	—	2.5132	—	2.4844	—	2.475	—
Ti	0.0368	0.3130	0.0309	0.4675	0.0366	0.2168	0.027	0.1561
Al	1.0324	7.8612	1.0062	5.9577	1.0930	9.9258	1.078	9.8023
Cr	0.0000	2.5313	0.0000	2.5164	0.0000	1.7420	0.000	2.1976
Fe <sup>+2</sup>	0.3560	4.9816	0.3885	6.5908	0.3736	3.8987	0.364	3.6879
Fe <sup>+3</sup>	—	4.5106	—	5.1341	—	4.2979	—	4.0630
Mn	0.0080	0.0544	0.0087	0.0591	0.0069	0.0465	0.007	0.0502
Mg	0.3560	3.7480	0.3963	3.2744	0.3073	3.8724	0.333	4.0428
Ca	0.5654	—	0.5056	—	0.4963	—	0.528	—
Na	0.2469	—	0.1898	—	0.2477	—	0.278	—
K	0.0590	—	0.0169	—	0.0213	—	0.017	—
Сумма	5.1302	24.0000	5.0561	24.0000	5.0670	24.0000	5.1067	24.0000
Fe#	0.5000	0.5462	0.4950	0.6106	0.5487	0.5260	0.5226	0.5012
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	0.1582	—	0.0369	—	0.1089	—	0.1374
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	0.4685	—	0.1203	—	0.4840	—	0.5054
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	0.0228	—	0.3724	—	0.1363	—	0.1073
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	0.3045	—	0.4045	—	0.2379	—	0.2242
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	—	0.0391	—	0.0584	—	0.0271	—	0.0195
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	0.0068	—	0.0074	—	0.0058	—	0.0063

роны, можно представить появление зональности в шпинели как последовательное обрастание неравновесных краевых зон равновесными с расплавом шпинелевыми оболочками [Плаксенко, 1989], что, в свою очередь, подкрепляется существованием тренда гомогенных, не зональных шпинелей.

Можно попытаться приблизительно оценить состав первоначального расплава, из которого

кристаллизовалась шпинель, исходя из состава нераскристаллизованных расплавных включений в этом минерале. Так как у автора не было возможности гомогенизировать расплавные включения, то для подобной оценки были отобраны анализы с наилучшими суммами и наименьшими потерями натрия (связанные с особенностями микрозондового анализа этого элемента в стеклах). Как видно из табл. 4, составы стекла приблизительно



соответствуют составу низкокалийевого высокоглиноземистого базальта. Подобные составы стекла получены нами ранее [Ананьев, Шнырев, 1984; Ананьев, 1985] для расплавных включений в оливинах вулкана Ксудач. Сходные данные получены и другими авторами [Плечов и др., 2008; Шишкина и др., 2009] по результатам гомогенизации расплавных включений в оливине на тех же геологических объектах. Дефицит суммы в анализах стекол, вероятно, объясняется присутствием в стекле летучих компонентов, в основном, воды. В работе [Ананьев, Максимов, 1989] авторами была произведена экспериментальная проверка корреляции дефицита суммы микронзондового анализа и количества воды в синтетических стеклах, полученных плавлением природного материала с добавлением определенных количеств  $H_2O$ . Результаты показали практически линейную зависимость и хорошее совпадение данных анализа и концентраций, в интервале 0–9%  $H_2O$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование полученного тренда шпинели в зоне сольвуса твердого раствора можно объяснить, как было сказано выше, ранним захватом зерен шпинели растущими кристаллами плагиоклаза и быстрым их остыванием после извержения, что привело к закалке метастабильного раствора. Отсутствие зональности в зернах шпинели должно указывать на равновесные условия в течение роста отдельного кристалла. Сформированный незональный кристалл не должен попадать в неравновесные условия, которые бы приводили к появлению зональности. Подобное может быть осуществлено путем консервации зерна шпинели в кристалле плагиоклаза. С другой стороны, не исключено, что первоначально зерна шпинели имели определенную зональность, соответствующую выделенному тренду, но при заключении в кристалл плагиоклаза и отсутствии контакта с расплавом произошло уравнивание, усреднение состава за счет термодиффузии компонентов, что привело к появлению незональных кристаллов. Подобный процесс представляется вполне возможным, учитывая малые размеры зерен шпинели и высокую температуру кристаллизации плагиоклаза, оцениваемую в работе [Фролова, Плечов, 2001] в 1050–1100°C. Находка одного зерна (обломок зерна неправильной формы) шпинели с выраженной зональностью (см. табл. 2) косвенно подтверждает это предположение. Вероятно, в данном случае кристалл был заключен в плагиоклаз в течение короткого времени или не полностью, и его состав не успел усредниться, поэтому его краевые зоны находятся в наиболее железистых частях тренда. Разнообра-

зие (или зональность) составов шпинели, в свою очередь, может объясняться локальными и достаточно долгоживущими изменениями исходного состава расплава, связанными с кристаллизацией плагиоклаза. С этих позиций представляется, что имела место равновесная кристаллизация и рост плагиоклаза в спокойных условиях, что подтверждается постоянством состава, совершенными формами и большими размерами кристаллов анортита (вулкан Мутновский). Кристаллы же шпинели могли зарождаться и расти в зонах кристаллизационных двориков (двориков вычерпывания) [Воробьев, 1990; Соболев, 2009] плагиоклаза, и впоследствии им захватываться. Так как размеры кристаллов плагиоклаза и зерен шпинели отличаются на порядки, и объем шпинелей по отношению к объему плагиоклазов ничтожен, подобный процесс представляется вполне возможным. Это частично подтверждается тем, что шпинели, которые анализировались непосредственно в плагиоклазах из туфов, заключены, как правило, в краевых частях кристаллов. Состав расплава кристаллизационных двориков крупных кристаллов анортита должны обедняться Al и Ca, и, соответственно, обогащаться остальными элементами исходного расплава, в частности, железом и летучими (водой). Фугитивность кислорода в этих зонах также должна повышаться. Изменение количества хрома не будет столь же значительным, как макроэлементов, ввиду его весьма небольшой концентрации в исходной жидкости. Процесс образования кристаллизационных двориков у растущих в силикатном расплаве кристаллов достаточно не изучен, но для водных растворов, у которых вязкость существенно ниже, он может достигать размеров самого кристалла. Состав кристаллизационного дворика, прилегающего к различным кристаллографическим граням, может различаться [Воробьев, 1990; Соболев, 2009]. Так как состав расплава дворика подчинен единой тенденции в накоплении элементов, но в значительной мере остается стохастическим, то и составы шпинели, кристаллизующейся в данных зонах, будут различными, но образующими единый, генетически связанный тренд. Вероятно, что и мелкие включения хромдиоксида (см. табл. 3) в анортитах туфов вулкана Мутновский имеют ту же природу. К сожалению, последнее предположение о генезисе подобного тренда пока не находит подтверждения при изучении состава нераскристаллизованных расплавных включений в шпинелях и встречает затруднения при описании подобного явления для плагиоклазов алливалитовых нодул. Возможно, разнообразие составов шпинели может так же объясняться и некоторой неоднородностью состава исходного расплава, порожденной местны-

ми флюктуациями состава флюидной фазы, связанными с наличием каких-то локальных ее источников.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ананьев В.В.* Происхождение ОI-Ап-Срх сегрегаций в вулканиках по результатам изучения шпинелей и расплавных включений // Тезисы докладов VI Всесоюзного вулканологического совещания. Петропавловск-Камчатский, 1985. Вып. 2. С. 124–126.
- Ананьев В.В., Шнырев Г.Д.* Гранат в расплавных включениях из оливина ОI-Ап сегрегаций (вулкан Ксудач, Камчатка) // ДАН. 1984. Т. 274. № 2. С. 402–406.
- Ананьев В.В., Максимов А.П.* Косвенное определение H<sub>2</sub>O в силикатных стеклах на микрозонде: экспериментальная проверка // I Всесоюзная школа-семинар “Микрозонд и прогресс в геологии”. Расширенные тезисы докладов 21–28 апреля 1989 г. Суздаль: ВИМС, 1989. С. 81–82.
- Воробьев В.К.* Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука, 1990. 184 с.
- Вольнец О.Н., Шека С.А., Дубик Ю.М.* Оливин-анортитовые включения вулканов Камчатки и Курил // Включения в вулканических породах Курило-Камчатской островной дуги. М.: Наука, 1978. С. 124–168.
- Гриб Е.Н.* Минералогические особенности оливинсодержащих базальтов Карымского вулканического центра // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 2. Вып. 10. С. 17–33.
- Гриб Е.Н.* Шпинели Карымского вулканического центра: петрогенетическая интерпретация // Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога, 27–29 марта 2008 г. Петропавловск-Камчатский, 2008. С. 71–80.
- Плаксенко А.Н.* Типоморфизм акцессорных хромшпинелидов ультрамафит-мафитовых магматических формаций. Воронеж: И-во Воронежского университета, 1989. 222 с.
- Плечов П.Ю., Шишкина Т.А., Ермаков В.А., Портнягин М.В.* Условия формирования алливалитов – оливин-анортитовых кристаллических включений – в вулканиках Курило-Камчатской островной дуги // Петрология. 2008. Т. 16. № 3. С. 1–30.
- Приходько В.С., Бехтольд А.Ф., Романенко И.М.* Хромшпинелиды алливалитовых включений и их петрологическое значение // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 918–920.
- Пушкарев Е.В.* Петрология Уктусского дунит-клинопироксен-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: ООО “ИРА УТК”, 2000. 295 с.
- Селянгин О.Б.* Непрерывно-дифференцированные потоки лав с включениями и вероятное устройство области дифференциации магмы под вулканом // Бюл. вулканол. станций. 1979. № 57. С. 39–52.
- Селянгин О.Б.* Петрогенезис базальт-дацитово-серии в связи с эволюцией вулканоструктур. М.: Наука, 1987. 152 с.
- Соболев Р.Н.* Физико-химический анализ процессов, происходящих при остывании расплава. Статья 2. Диаграммы состояния, формы кристаллов и формирование структур горных пород // Бюл. Моск. общества испытателей природы. 2009. Т. 84. Вып. 6. С. 28–35.
- Фролова Т.И., Плечов П.Ю., Тихомиров П.Л., Чураков С.В.* Расплавные включения в минералах алливалитов Курило-Камчатской островной дуги // Геохимия. 2001. Т. 39. № 4. С. 336–346.
- Шишкина Т.А., Плечов П.Ю., Портнягин М.В.* Условия формирования оливин-плагиоклазовых кумулятов вулкана Ксудач (Камчатка) // Геология и разведка. 2009. № 1. С. 8–17.
- Barnes S.J., Roeder P.L.* The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks // J. Petrology. 2001. V. 42. № 12. P. 2279–2302.
- Dick H.J.B., Bullen T.* Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 54–76.
- Evans B.W., Frost B.R.* Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. P. 959–972.
- Henderson P.* Reaction trends shown by chrome-spinels of the Rhum layered intrusion // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. P. 1035–1044.
- Hill R., Roeder P.* The crystallization of spinels from basaltic liquids as a function of oxygen fugacity // J. Geology. 1974. V. 82. T. 6. P. 709–729.
- Krause J., Brüggmann G.E., Pushkarev E.V.* Accessory and rock forming minerals monitoring the evolution of zoned mafic-ultramafic complexes in the Central Ural Mountains // Lithos. 2007. V. 95. P. 19–42.
- Muan A.* Phase relations in chromian oxide-containing systems at elevated temperatures // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. P. 781–803.
- Neuerburg G.J.* A method of mineral separation using hydrofluoric acid // Amer. Miner. 1961. V. 46. № 11–12. P. 1498–1501.
- Neuerburg G.J.* A procedure, using hydrofluoric acid, for quantitative mineral separation from silicate rocks // U.S. Geol. Survey. 1975. № 3. P. 377–378.
- Ridley W.I.* The crystallisation trends of spinels in tertiary basalts from Rhum and Muck and their petrogenetic significance // Contrib. Mineral. Petrol. 1977. V. 64. P. 243–255.
- Roeder P.L.* Cromite: from the fiery rain of chondrulest of the Kilauea Iki lava lake // The Canadian Mineralogist. 1994. V. 32. P. 729–746.
- Sack R.O., Ghiorso M.S.* Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications // Amer. Miner. 1991. V. 76. P. 827–847.
- Van der Veen A.H., Maaskant P.* Chromian spinel mineralogy of the Stare Ransko gabbro-peridotite, Czech Republic, and its implications for sulfide mineralization // Mineral. Deposita. 1995. V. 30. P. 397–407.
- Tamura A., Arai S.* Inhomogeneous spinel in chromitite from the Iwanai-dake peridotite complex, Hokkaido, Japan: variations of spinel unmixing texture and chemical composition // Science Reports of the Kanazawa University. 2004. V. 48. T. 1, 2. P. 473–480.

## Compositions of Spinel from Cumulative Anorthites of the Mutnovskii, Ksudach, Golovnina, and Malyi Semyachik Volcanoes, in Kamchatka

© 2011 г. V. V. Anan'ev

*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Science, Bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006 Russia*

*e-mail: avv@kscnet.ru*

**Abstract**—Microprobe studies of unzoned plagioclases ( $An_{92-96}$ ) from crystal tuff of Mutnovskii Volcano and allivalite nodules of rocks from the Ksudach, Malyi Semyachik, and Golovnina Volcanoes revealed small inclusions of a dark-colored mineral that was later identified as spinel. Microprobe analyses showed that the grains are unzoned and spinel inclusions of different chemical compositions may occur in one plagioclase crystal. The spinel compositions form a clear extended single trend corresponding to the solvus zone of a solid solution that has not been described in the literature. The existence of this spinel trend in the solvus zone might have been due to early capturing of spinel grains by growing plagioclase crystals and their rapid cooling soon after eruption, resulting in hardening of the metastable solution. These spinels are supposed to form synchronously with plagioclase crystallization. The diversity of spinel compositions is explained by thermo diffusive equalizing of originally zonal spinel crystals after they were captured by plagioclase crystals or by their growth in crystallization haloes of anorthite.