

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ДОЧЕРНИЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ИЗ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНОВ КУДРЯВЫЙ И МЕНЬШИЙ БРАТ (КАЛЬДЕРА МЕДВЕЖЬЯ, О. ИТУРУП)

**И.Р. Низаметдинов¹, С.З. Смирнов¹, А.Я. Шевко¹, Д.В. Кузьмин¹, А.А. Котов²,
В.С. Секисова¹, Т.Ю. Тимина¹**

¹ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр-т Академика Коптюга 3,
г. Новосибирск, 630090, e-mail: inizametdinov@igm.nsc.ru

²Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Aza-Aoba 6-6-20, Aramaki, Aoba, Sendai 980-8579, Japan

Поступила в редакцию 15 июня 2023 г.

Впервые высокоглиноземистые ассоциации минералов, включающих редкие минералы рёнит-куртитовой серии обнаружены в посткальдерных лавовых потоках вулканов Кудрявый и Меньший Брат (Курильские острова). Эти потоки сложены оливинсодержащими базальтами и андезибазальтами известково-щелочной серии. Частично раскристаллизованные расплавные включения в оливине из этих пород содержат высокоглиноземистые дочерние фазы. Обнаружены остаточное стекло с содержанием Al_2O_3 до 25 мас. %, Al-пироксены, шпинель с минералом подгруппы рёнита. Минерал рёнит-куртитовой серии характеризуется сильными вариациями Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Si, а также очень низкими содержаниями Ti, что позволяет назвать его низкотитанистым Fe^{2+} аналогом рёнита с формулой $(Ca, Mg, Na)_4(Mg, Fe, Fe, Al, Ti, Mn)_{12}O_4[Si_{8.2}Al_{3.8}O_{36}] - (Ca, Na, Mg)_4(Fe, Mg, Al, Fe, Ti)_{12}O_4[Si_{6.78}Al_{5.22}O_{36}]$. Предполагается, что образование высокоглиноземистых дочерних фаз в расплавных включениях в оливине достигается за счет накопления воды в захваченных расплавах во время кристаллизации оливина-хозяина на стенках включений. Высокое содержание воды в расплавах может препятствовать ранней кристаллизации плагиоклаза, что способствует обогащению остаточного расплава Al_2O_3 .

Ключевые слова: рёнит, расплавные включения, оливин, базальты, вулкан Кудрявый, Курильские острова.

ВВЕДЕНИЕ

Происхождение высокоглиноземистых (более 16.5 мас. % Al_2O_3 [39]) расплавов в областях островодужного вулканизма является предметом обширных дискуссий. С одной стороны, они могут представлять собой первичные расплавы, образованные при частичном плавлении материала погружающейся океанической коры [25, 28, 37]. С другой, они могут являться дифференциатами примитивных высокомагнезиальных магм [5, 14, 50, 53].

В пользу второго механизма свидетельствует тот факт, что в строении некоторых вулканических центров высокомагнезиальные и высокоглиноземистые базальты пространственно ассоциируют друг с другом. Примерами таких вулканов служат Ключевской [2, 19, 48], вулканы Макушина и Окмок (Алеутская дуга) [33, 47].

Высокая глиноземистость расплавов в этом случае достигается при кристаллизации безглиноземистых Fe-Mg минералов из высокомагнезиального первичного расплава, а кристаллизация плагиоклаза может быть успешно подавлена в водонасыщенных [2, 30, 48], а реже в сухих [33] расплавах.

При детальном исследовании дочерних фаз в частично раскристаллизованных расплавных включениях во вкрапленниках оливина из голоценовых тефр и лавовых потоков андезибазальтов и базальтов вулканов Кудрявый и Меньший Брат, расположенных в северной части острова Итуруп, обнаружены высокоглиноземистые стекла (до 25 мас. % Al_2O_3) в ассоциации с глиноземистыми шпинелью, пироксенами и минералами подгруппы рёнита [13, 24]. В данной работе будут детально охарактеризованы составы этих фаз и рассмотрены условия их образования. Особое внимание будет уделено минералам рёнит-куртитовой

вой серии, являющимся редкостью в породах известково-щелочной серии.

Рёнит – цепочечный силикат из супергруппы сапфирина, в подгруппу которого входит собственно рёнит $(\text{Ca}_4(\text{Mg}_8\text{Fe}_2^{3+}\text{Ti}_2)\text{O}_4[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{36}])$, куратит $(\text{Ca}_4(\text{Fe}_{10}^{2+}\text{Ti}_2)\text{O}_4[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{36}])$, доррит $(\text{Ca}_4(\text{Mg}_3\text{Fe}_9^{3+})\text{O}_4[\text{Si}_3\text{Al}_8\text{Fe}^{3+}\text{O}_{36}])$ и ряд других минералов.

Впервые рёнит был описан в щелочных базальтах массива Рён, Германия [54]. Позднее минералы супергруппы сапфирина были обнаружены в виде самостоятельных вкрапленников или продуктов замещения амфибола в щелочных базальтах многих районов мира. В виде фенокристов или минералов основной массы он обнаружен в щелочных породах основного состава – тефритах, фонолитах, лимбургитах, щелочных габбро Германии [31, 40, 41, 54], России – Удоканское плато, Северо-Минусинская впадина и др. [22]; Франции [43, 44]; Гавайских островов [36] и др. Рёнит, как продукт реакции распада амфибола, был найден в расплавных включениях в авгите из образцов лунного грунта, доставленных аппаратом Луна 24 [56], а также в щелочных базальтах Новой Зеландии [42], Японии [45], Франции [44]. Обзор минералов рёнит-куратитовой серии и находки рёнита в паралавах Нилгинского комплекса представлены в [49]. Общей закономерностью, объясняющей появление рёнита в этих породах, является сравнительно высокая глиноземистость расплавов, определяющая миаскитовый характер их щелочности, тогда как при агпайтовом характере щелочности будет образовываться натровый и безглиноземистый энигматит $(\text{Na}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti})_{12}\text{O}_4[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}])$ [22].

В отличие от пород повышенной щелочности, находки минералов подгруппы рёнита в известково-щелочных вулканиках островодужных обстановок редки. Его находки описаны в ассоциации с клинопироксеном, Al-шпинелью и кислым остаточным стеклом среди дочерних фаз в расплавных включениях в оливине из алливалитов вулкана Семячик и базальтов Ключевского вулкана на Камчатке [1].

Исследование высокоглиноземистых минералов в парагенезисах дочерних фаз расплавных включений дает дополнительный ключ к пониманию генезиса высокоглиноземистых основных расплавов в островодужных обстановках.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Образцы для исследования были отобраны на вулканах Кудрявый и Меньший Брат, расположенных в кальдере Медвежьей на северо-востоке острова Итуруп. В последние десятилетия интерес к кальдере Медвежьей и вулкану Кудрявый обусловлен от-

крытием уникальной минерализации редких (Re, W, Mo), цветных (Pb, Cu, Zn), а также благородных (Au) металлов в современных высокотемпературных fumarолах вулкана Кудрявый [8, 16, 21, 38]. Посткальдерная вулканическая активность кальдеры выражена в возникновении ряда разновозрастных центров, где в голоцене происходили излияния андезитовых, андезибазальтовых и базальтовых лав (вулканы Медвежий, Средний, Кудрявый, Меньший Брат) (рис. 1). Слившиеся основания постройки вулканов Медвежий, Средний и Кудрявый образуют линейный субширотный хребет в восточной части кальдеры. Вулкан Меньший Брат находится в центре кальдеры и расположен обособлено от первых трех. Подробное описание вулканических построек дано в [4, 6]. В настоящее время вулканическая активность в кальдере Медвежьей проявлена только на вулкане Кудрявом.

Для данного исследования были выбраны наиболее молодые продукты посткальдерных извержений – базальт-андезибазальтовые потоки вулкана Меньший Брат (потоки кратеров Коротышка и Восток) и поток Черныш на северо-западном склоне вулкана Кудрявый, сложенный андезибазальтами и андезитами (рис. 1). Поток Черныш вулкана Кудрявый образовался в результате извержения в 1833 году [6]. Считается, что излияние лав из кратеров Коротышка и Восток вулкана Меньший Брат происходило 400–500 лет назад [6].

Отличительной особенностью лав вулкана Меньший Брат является сравнительно высокое для Курильской островной дуги содержание MgO (до 10 мас. %), а также присутствие вкрапленников оливина с содержанием Fo от 84 до 90 мол. %, что предполагает наименее фракционированную, исходно мантийную природу расплавов, из которых они образовались [9].

Валовый состав пород потока Черныш более кремнистый (SiO_2 до 61 мас. %) по сравнению с базальтами лав вулкана Меньший Брат при более низких содержаниях MgO (до 5 мас. %). Более подробно описание пород и петрохимические особенности вулканитов кальдеры Медвежьей представлены в [17].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы лав вулкана Меньший Брат были отобраны из лавовых потоков кратера Коротышка. Из продуктов извержения кратера Восток были взяты для исследования образцы тефры. В средней части потока Черныш были отобраны оливин-плагноклазовые сферолиты и образцы лавы вулкана Кудрявый.

Для проведения исследований образцы были раздроблены. Часть проб была разделена на фракции по размеру на ситах. Из фракции +0.5–1.0 были

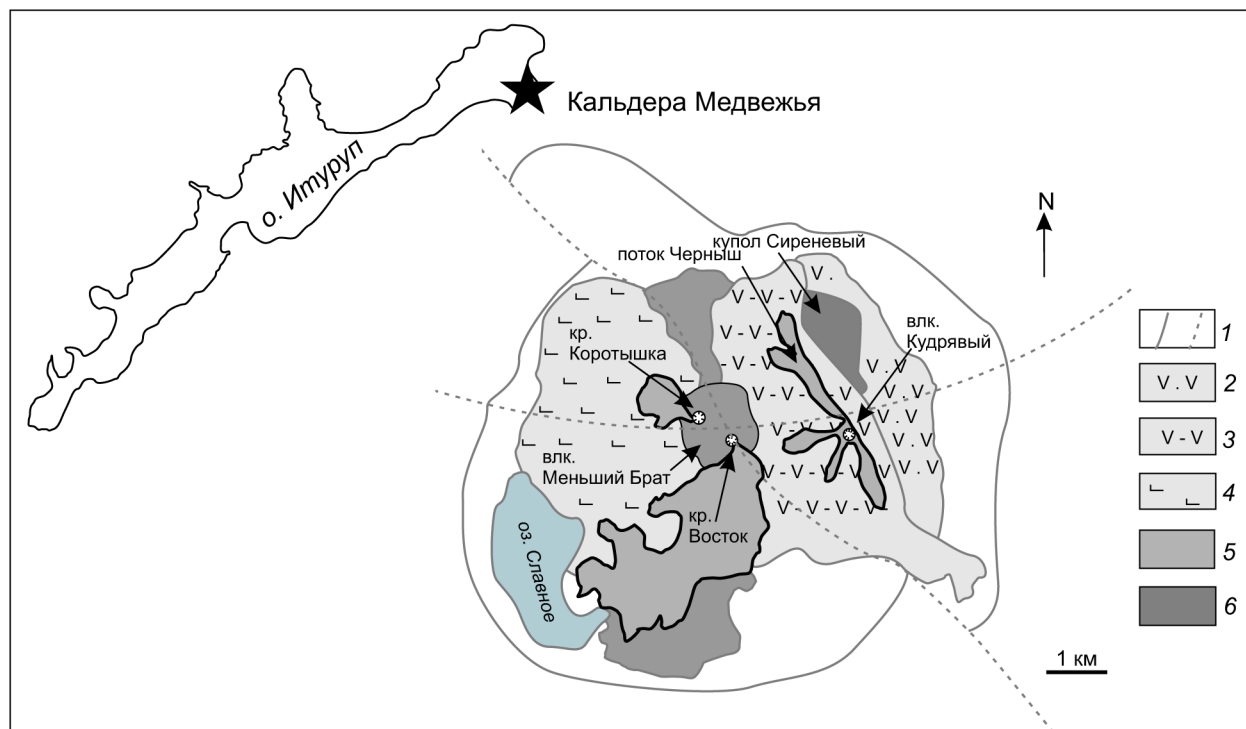


Рис. 1. Схема геологического строения вулканов Меньший Брат и Кудрявый.

1 – основные разломы: сплошная линия – кольцевые разломы, пунктиром показаны основные внутрикальдерные разломы; 2 – вулкан Средний (базальты); 3 – вулкан Кудрявый (андеизобазальты, андезиты); 4 – нерасчлененный эффузивно-экструзивный комплекс (лавы и туфы среднего и основного состава); 5 – голоценовые базальт-андеизобазальтовые потоки (потоки кратеров Коротышка и Восток и поток Черныш); 6 – крупные экструзии вулканов Меньший Брат, Сиреневый и поле распространения мелких экструзивных тел (андезиты, дациты). Составлено на основе [17].

отобраны зерна оливина. Зерна были смонтированы в пашки из эпоксидной смолы. Для изучения включений зерна в пашках были сточены на абразиве до экспозиции включений на поверхности и отполированы на алмазных пастах. Эти же препараты были использованы для проведения микроаналитических исследований. Для проведения микротермометрических экспериментов по прогреву и закалке расплавных включений из отобранных зерен оливина изготавливались двусторонне полированные пластинки.

Перед проведением микроаналитических исследований зерна, содержащие включения, и сами включения были изучены методами оптической (поляризационный микроскоп OLYMPUS BX-51 с цифровой HD фотокамерой) и электронной (сканирующий электронный микроскоп Mira 3LMU (Tescan Ltd) с полевой эмиссией электронов) микроскопии.

Определение содержания главных элементов в оливине-хозяине, минералах-узниках и стеклах расплавных включений проводилось на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU с использованием системы микроанализа INCA Energy 450 + XMax 50 (Oxford Instruments Ltd) методом энерго-

дисперсионной спектроскопии (СЭМ ЭДС) в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ) ИГМ СО РАН. Измерение состава минералов происходило при ускоряющем напряжении 20 kV, токе 1 nA, времени счета 60 секунд, размере области анализа – от 2 до 20 мкм, в зависимости от размера исследуемой фазы. При систематическом отклонении суммы анализов больше чем на 1 отн. % от 100 % при измерении минералов со стабильной структурой и без 3-х валентных элементов вводилась необходимая коррекция [11]. Случайная погрешность при определении главных компонентов (концентрации > 10 мас. %) не превышает 0.9 отн. %, при определении второстепенных компонентов (1–10 мас. %) и примесей (0.3–1 мас. %) не превышает 3 и 13 отн. %, соответственно [10].

Микротермометрические исследования расплавных включений в оливине производились с помощью комплекса ТК-1500, включающего термокамеру конструкции Томиленко–Осоргина [15]. Расплавные включения в оливине прогревались в атмосфере аргона с целью исключить окисление железа на поверхности пластинки. Закалка проводилась со скоростью

порядка 100 °C/сек от 1300 до 700 °C. Время, затрачиваемое на прогрев и закалку включений в одном вкрапленнике оливина, не превышало 15 минут.

Подтверждение идентификации минералов подгруппы рёнита и наличия воды в стеклах расплавных включений выполнялись методом Рамановской спектроскопии в ИГМ СО РАН на приборе Horiba LabRAM HR 800. Позиционирование лазерного луча на анализируемом включении производилось с помощью встроенного поляризационного микроскопа Olympus BX-41. В ходе работы использовался твердотельный Nd:YAG лазер с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 50 мВт. Регистрация проводилась с помощью CCD детектора с рабочей температурой -70 °C, охлаждаемого по методу Пельтье. Анализ проводился в геометрии обратного рассеяния. Для сбора рассеянного света использовался объектив 100х с высокой числовой апертурой. Спектры получены в диапазоне 100–1200 см⁻¹ и 2900–3900 см⁻¹. Размер конфокальной диафрагмы и время накопления спектра устанавливались в зависимости от размера исследуемой фазы.

РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНОВ МЕНЬШИЙ БРАТ И КУДРЯВЫЙ

Первичные, частично раскристаллизованные, расплавные включения были обнаружены повсеместно в оливине из всех изученных образцов.

Включения в оливине из оливин-анортитовых сферолитов потока Черныш [23] и базальтов вулкана Меньший Брат [9,12] имеют округлую или овальную форму и размер от 15 до 75 мкм (рис. 2). В исследуемых оливинах расплавные включения располагаются как поодиночке, так и в виде групп. Как правило, в пределах группы могут встречаться как частично-раскристаллизованные, так и полностью стекловатые расплавные включения.

Частично-раскристаллизованные включения при комнатной температуре содержат стекло, газовый или усадочный пузырек и агрегат дочерних кристаллов (рис. 2, 3). Доля стекла может варьировать от 10 до 90 %. Дочерние кристаллы обычно хорошо образованы и часто имеют кристаллографические очертания. Стекловатые включения при комнатной температуре содержат гомогенное прозрачное стекло коричневатого оттенка и газовый или усадочный пузырек.

В обоих типах включений часто встречаются бурые просвечивающие кристаллы хромистой шпинели. Точно такие же кристаллы обнаружены в виде самостоятельных включений в оливине. Опираясь на это, мы рассматриваем их как продукты совместного захвата расплава и шпинели. А сами кристаллы хро-

мистой шпинели в расплавных включениях – как кристаллы-узники.

Закономерной приуроченности групп и отдельных включений к конкретным краевым или центральным зонам вкрапленников не установлено. Не обнаружено такой закономерности и в распределении включений с различной степенью раскристаллизованности. Включения с дочерними минералами встречаются как в центральных, так и в краевых частях зерен оливина.

Эксперименты по прогреву частично раскристаллизованных расплавных включений проводились только для оливина из образцов лав Меньшего Брата. Размягчение стекла, сопровождающееся его потемнением, происходит при температурах 1050–1150 °C. Первые кристаллические фазы начинают плавиться при достижении температуры 1200–1250 °C. При 1300–1320 °C плавятся последние дочерние фазы. После плавления всех твердых фаз в расплаве остается пузырек, который не растворяется в расплаве до максимальных температур микротермометрических экспериментов, достигавших 1340 °C и выше. Полной гомогенизации включений достичь не удалось. Вероятно, это связано с диффузионной потерей воды включениями после их захвата либо в процессе транспорта вкрапленника магмой к поверхности, либо уже в ходе микротермометрических экспериментов [52].

ПАРАГЕНЕЗИС ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ

Исследования методом СЭМ ЭДС показали, что в качестве дочерних фаз во включениях присутствуют пироксены, шпинелиды и минералы, относящиеся к подгруппе рёнита.

Пироксены. Как правило, во включениях присутствуют только кристаллы клинопироксена (рис 2, 3), реже дочерний клинопироксен встречается совместно с ортопироксеном (рис. 2, е, з). Пироксены доминируют среди дочерних кристаллов во включениях. Часто кристаллы клинопироксена занимают большую часть их объема.

Состав клинопироксена варьирует в широких пределах (рис. 4, табл. 1). Подавляющее большинство составов этих минералов группируется в полях состава диопсида и высококальциевого авгита. Достаточно большое количество составов располагается выше линии, связывающей составы диопсида и геденбергита, что характерно для высокоглиноземистых клинопироксенов, например, [49], в связи с тем, что при пересчетах не учитывается доля Са молекулы Чермака (CaAl₂SiO₆), что приводит к завышению волластонитового минала. Характерной особенностью

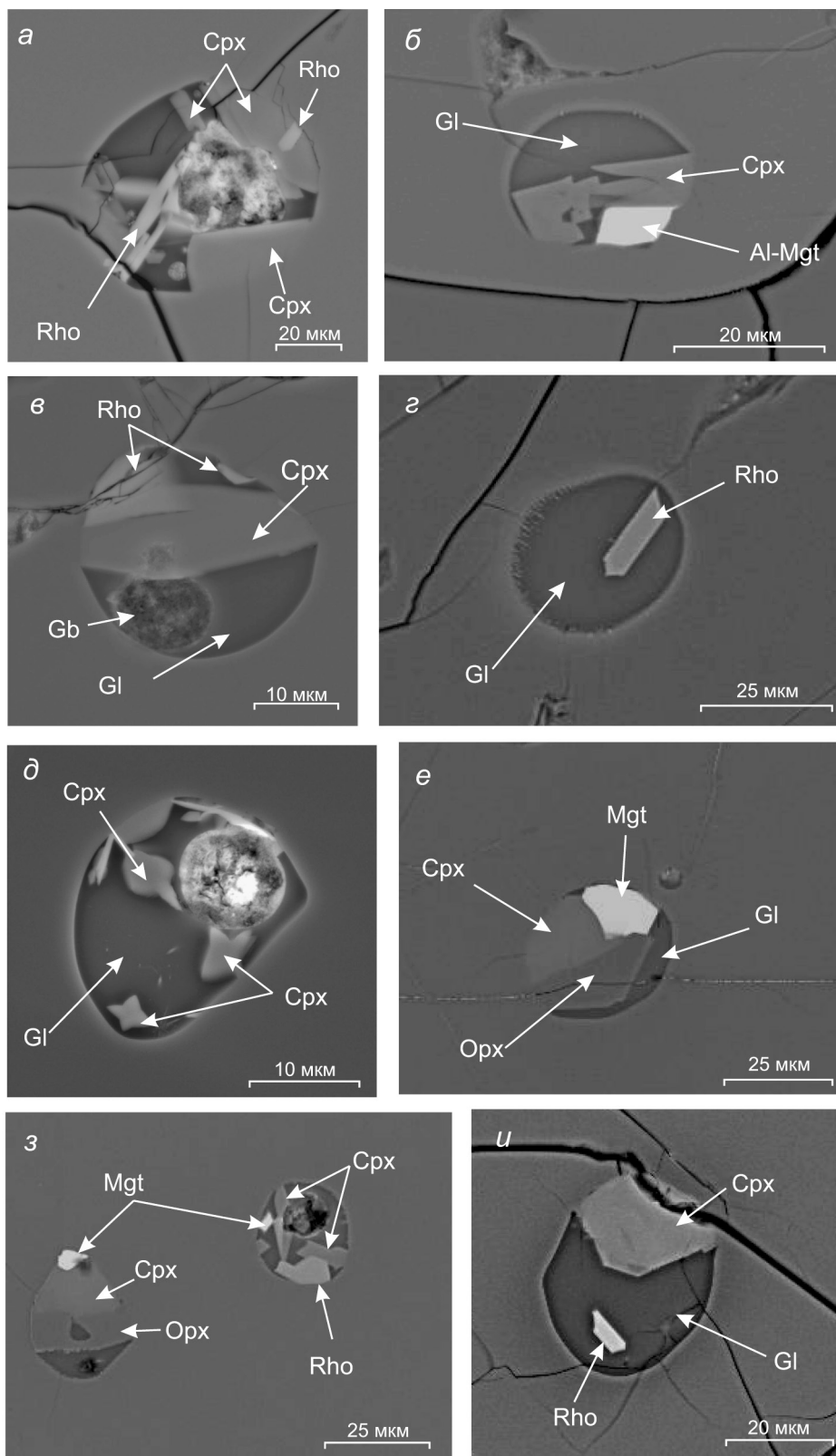


Рис. 2. Частично раскристаллизованные расплавные включения в оливине из оливин-анортитовых сферолитов вулкана Кудрявый (поток Черныш) в обратнорассеянных электронах.

Принятые сокращения: Rho – рёнит, Cpx – клинопироксен, Opx – ортопироксен, Mgt – магнетит, Gl – остаточное стекло, Gb – газовый пузырек.

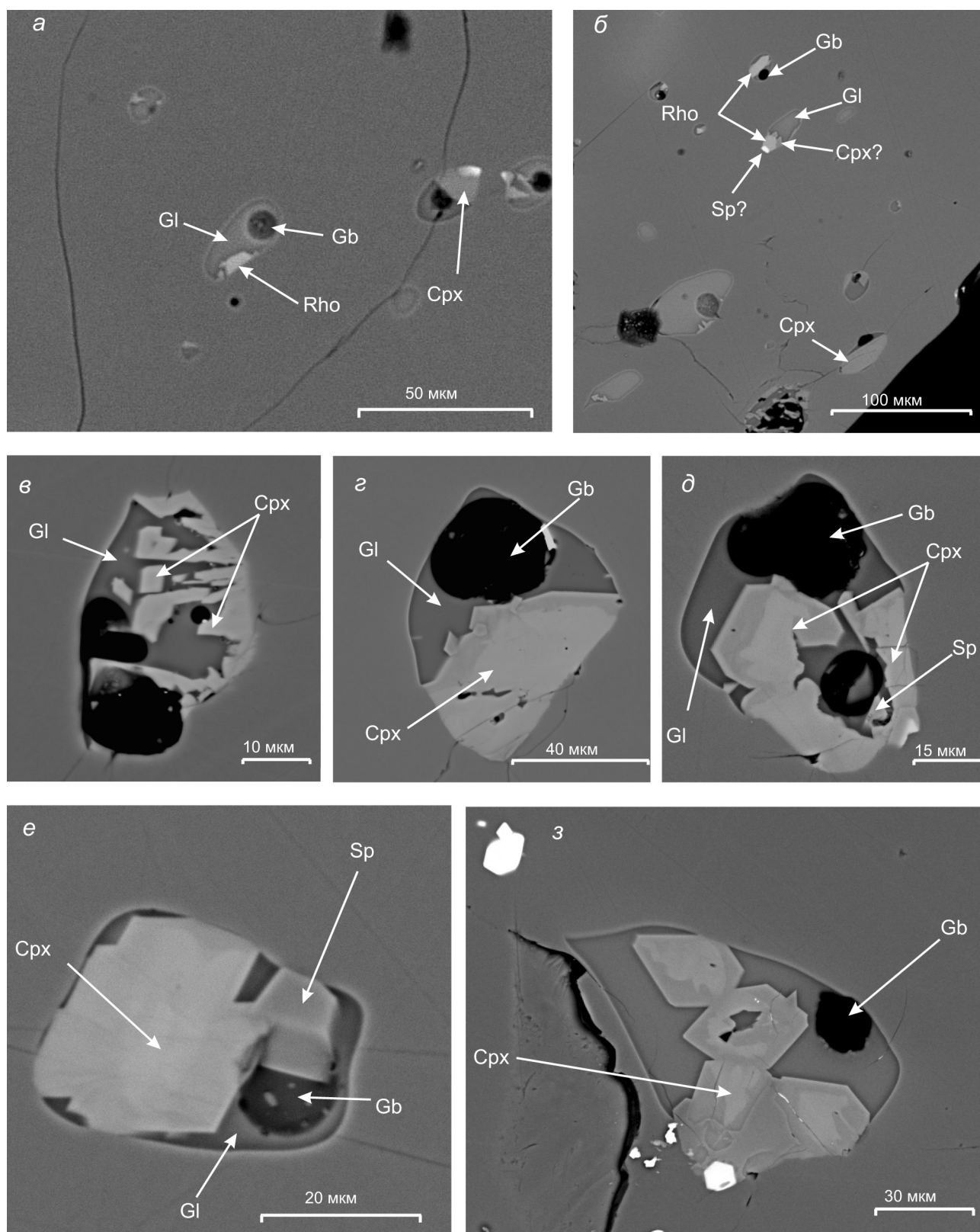


Рис. 3. Частично раскристаллизованные расплавные включения в оливине из базальтов вулкана Меньший Брат в обратнорассеянных электронах.

Принятые сокращения: Rho – рёнит, Cpx – клинопироксен, Sp – шпинель, Gl – остаточное стекло, Gb – газовый пузырь.

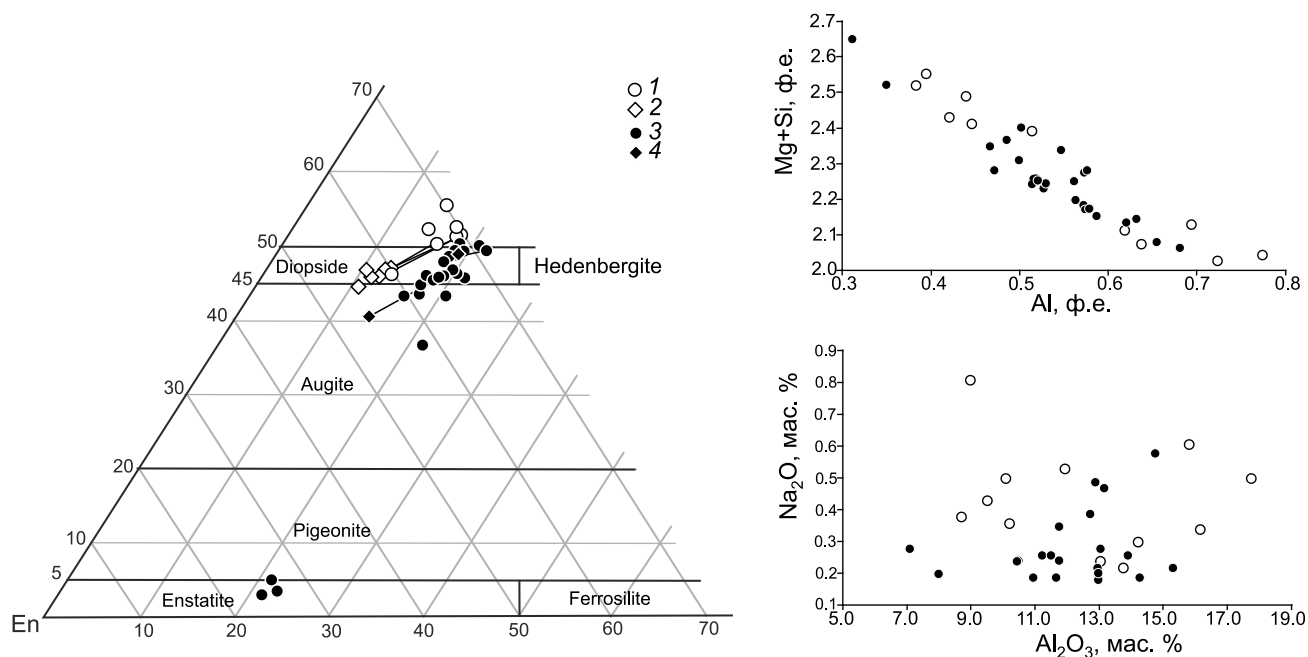


Рис. 4. Составы дочерних пироксенов из расплавных включений в оливине. Классификация по [46].

Белым обозначен пироксен из расплавных включений во вкрапленниках оливина из базальтов влк. Меньший Брат (1 – центры, 2 – края); черным – пироксены из расплавных включений в оливине из сферолитов влк. Кудрявый (3 – центры, 4 – края).

составов дочерних клинопироксенов в изученных включениях является высокое содержание глинозема, которое варьирует от 8.7 до 17.8 мас. % Al_2O_3 во включениях в оливине вулкана Меньший Брат и от 7.1 до 15.3 мас. % – в оливине вулкана Кудрявый. Количество формульных единиц алюминия не коррелирует с содержанием натрия, но обратно коррелирует с суммарным содержанием магния и кремния.

На изображениях, снятых в режиме обратнорассеянных электронов (BSE) (рис. 2, 3), видно, что кристаллы клинопироксена в расплавных включениях в оливине обладают концентрической зональностью. От центра к периферии кристаллов повышается содержание MgO и снижаются концентрации CaO и TiO_2 . Содержание Al_2O_3 , как правило, снижается, но у некоторых кристаллов остается постоянным. Содержание FeO снижается в клинопироксенах из включений в оливине вулкана Меньший Брат, но растет от центра к периферии кристаллов из включений в оливине вулкана Кудрявый. Составы эволюционируют от диопсидов к высококальциевым авгитам. В некоторых дочерних кристаллах из включений в оливине вулкана Кудрявый содержание CaO падает до состава, близкого к пижониту (рис. 4), или появляется кайма ортопироксена.

Составы ортопироксена попадают в поле бронзита ($Mg\#$ 76–78) с необычно высоким содержанием

Al_2O_3 , которое может варьировать в широких пределах (5.4–12.3 мас. %). Размер выделений ортопироксена во включениях не позволяет получить достаточное количество анализов хорошего качества, поэтому более детальную характеристику составов ортопироксена мы привести не можем.

Группа шпинели. Дочерние кристаллы шпинелидов во включениях в оливине имеют правильные кристаллографические очертания, если окружены стеклом. Чаще всего они срastaются с дочерним пироксеном или образуют включения в нем. Визуально доля шпинелидов среди дочерних фаз меньше, чем у пироксенов. Как правило, в одном включении может быть только один кристаллик, в то время как пироксены обычно образуют несколько кристаллов.

Также, как и у пироксенов, отличительной чертой составов дочерних шпинелидов является высокое содержание Al_2O_3 . По соотношению долей Fe^{2+} и Fe^{3+} среди двух- и трёхвалентных катионов, соответственно, эти минералы в расплавных включениях в оливине вулкана Меньший Брат относятся к алюмошпинелям (рис. 5) с различным соотношением $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$. Их составы попадают в поля шпинели и плеонаста по классификации [29] с содержаниями Al_2O_3 54.2–61.5 мас. %.

Таблица 1. Состав (мас. %) дочерних пироксенов в расплавных включениях в оливине по данным SEM EDS.

Образец	вулкан Меньший Брат											
	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6
SiO ₂	42.51	46.98	42.23	40.07	46.02	45.29	40.46	47.58	41.23	46.70	41.87	45.61
TiO ₂	1.64	0.88	0.73	2.02	1.42	1.10	1.60	0.72	1.60	0.98	1.50	1.00
Al ₂ O ₃	15.81	10.09	17.76	16.17	11.94	9.52	14.23	8.99	13.77	8.71	13.06	10.22
FeO*	7.62	6.11	7.65	9.11	7.23	7.78	10.00	6.36	9.80	6.92	9.31	7.67
MgO	9.82	13.68	8.71	9.00	12.98	13.13	9.47	14.11	9.54	13.95	10.66	13.12
CaO	21.33	20.78	22.46	21.52	20.43	21.00	22.14	19.49	21.90	20.69	22.11	21.42
Na ₂ O	0.61	0.50	0.50	0.34	0.53	0.43	0.30	0.81	0.22	0.38	0.24	0.36
Сумма	99.35	99.02	100.04	98.23	100.55	98.25	98.20	98.06	98.06	98.33	98.75	99.40
Формульные единицы на 6 атомов кислорода												
Si	1.58	1.74	1.56	1.52	1.68	1.70	1.54	1.77	1.57	1.74	1.58	1.69
Ti	0.05	0.02	0.02	0.06	0.04	0.03	0.05	0.02	0.05	0.03	0.04	0.03
Al	0.69	0.44	0.77	0.72	0.51	0.42	0.64	0.39	0.62	0.38	0.58	0.45
Fe	0.24	0.19	0.24	0.29	0.22	0.24	0.32	0.20	0.31	0.22	0.29	0.24
Mg	0.55	0.75	0.48	0.51	0.71	0.73	0.54	0.78	0.54	0.78	0.60	0.72
Ca	0.85	0.82	0.89	0.88	0.80	0.84	0.90	0.78	0.89	0.83	0.89	0.85
Na	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03
O	5.95	5.96	5.95	5.93	5.96	5.92	5.89	5.96	5.92	5.95	5.90	5.93
Al ^{IV}	0.42	0.26	0.44	0.48	0.32	0.30	0.46	0.23	0.43	0.26	0.42	0.31
Al ^{VI}	0.28	0.17	0.34	0.24	0.20	0.12	0.18	0.16	0.19	0.13	0.16	0.13
Mg#	0.70	0.80	0.67	0.64	0.76	0.75	0.63	0.80	0.63	0.78	0.67	0.75
Wo	52.10	46.61	55.39	52.29	46.29	46.32	51.34	44.21	51.14	45.47	50.01	46.91
En	33.37	42.69	29.89	30.43	40.92	40.29	30.56	44.53	31.00	42.66	33.55	39.98
Fs	14.53	10.70	14.73	17.28	12.79	13.39	18.10	11.26	17.86	11.87	16.44	13.11

Шпинели из расплавных включений в оливине из оливин-плагиоклазовых сферолитов образуют прерывистый ряд от плеонаста к магнетиту (рис. 5, табл. 2) с содержаниями Al₂O₃, варьирующими от 9.2 до 59.9 мас. %. При этом содержания Al₂O₃ в магнетите достигают 29.7 мас. %, что позволяет называть этот минерал алюмомагнетитом.

Наиболее ранние шпинели во включениях в оливине оливин-плагиоклазовых сферолитов вулкана Кудрявый имеют состав Al-магнетита, а более поздние – ферриплеонаста и плеонаста, демонстрируя увеличение доли Al³⁺ среди трехвалентных элементов и Mg²⁺ – среди двухвалентных по мере постзахватной кристаллизации во включениях (рис. 5).

Минералы подгруппы рёнита. Впервые для вулканических пород Курильских островов во вклю-

чениях в оливине из пород вулканов Меньший Брат и Кудрявый были обнаружены минералы, состав и стехиометрия которых отвечает минералам подгруппы рёнита в соответствии с номенклатурой, предложенной в [32]. В изученных включениях эти минералы образуют удлиненные, хорошо образованные кристаллы (рис. 2, 3), которые в проходящем свете обладают плеохроизмом в коричневых и зеленых тонах. Как правило, они идиоморфны и находятся либо непосредственно в стекле, либо могут быть включены в дочерние кристаллы клинопироксена.

Общую формулу этих минералов можно записать как A₄B₁₂O₄[T₁₂O₃₆], где А отвечает структурным позициям М8-9 и занята преимущественно Са с подчиненными количествами Na и Mg; В – структурным позициям М1-7 и занята преимущественно Mg, Fe и

Таблица 1. (Продолжение).

Образец	вулкан Кудрявый														
	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42
SiO ₂	42.98	45.85	42.7	43.88	43.3	44.8	42.27	45.08	43.17	42.62	42.81	48.01	43.3	41.91	41.67
TiO ₂	1.03	0.55	1.35	0.68	0.82	0.38	1.07	0.85	0.95	1.58	1.7	0.7	0.57	1.17	1.05
Al ₂ O ₃	11.49	12.89	11.75	10.49	12.98	10.96	13.91	13.17	12.68	12.96	14.76	7.99	11.26	14.28	15.32
FeO*	10.85	10.74	10.55	11.37	10.92	10.14	10.33	11.45	10.65	10.61	11.64	9.75	12.8	11.87	11.39
MgO	10.90	9.75	10.66	10.71	10.17	12.19	9.54	10.99	10.18	10.23	8.37	13.42	13.60	10.28	8.81
CaO	20.86	18.78	20.79	20.64	21.60	19.92	21.35	18.27	21.66	21.34	19.97	19.90	16.61	19.94	20.96
Na ₂ O	-	0.49	0.24	0.24	0.18	0.19	0.26	0.47	0.00	0.22	0.58	0.20	-	0.19	0.22
Сумма	98.11	99.05	98.04	98.01	99.97	98.58	98.73	100.28	99.29	99.56	99.83	99.97	98.14	99.64	99.42
Формульные единицы на 6 атомов кислорода															
Si	1.64	1.73	1.63	1.67	1.62	1.68	1.60	1.67	1.63	1.60	1.61	1.78	1.64	1.57	1.57
Ti	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.02	0.02	0.03	0.03
Al	0.52	0.57	0.53	0.47	0.57	0.49	0.62	0.58	0.56	0.57	0.66	0.35	0.50	0.63	0.68
Fe	0.35	0.34	0.34	0.36	0.34	0.32	0.33	0.36	0.34	0.33	0.37	0.30	0.40	0.37	0.36
Mg	0.62	0.55	0.61	0.61	0.57	0.68	0.54	0.61	0.57	0.57	0.47	0.74	0.77	0.58	0.50
Ca	0.85	0.76	0.85	0.84	0.87	0.80	0.87	0.73	0.87	0.86	0.81	0.79	0.67	0.80	0.85
Na	0.00	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.04	0.01	0.00	0.01	0.02
O	5.93	6.01	5.92	5.92	5.92	5.93	5.93	5.97	5.94	5.92	5.97	5.97	5.90	5.91	5.93
Al ^{IV}	0.36	0.27	0.37	0.33	0.38	0.32	0.40	0.33	0.37	0.40	0.39	0.22	0.36	0.43	0.43
Al ^{VI}	0.15	0.30	0.15	0.15	0.19	0.17	0.22	0.25	0.19	0.17	0.27	0.13	0.14	0.20	0.25
Mg [#]	76-78	0.62	0.64	0.63	0.62	0.68	0.62	0.63	0.63	0.63	0.56	0.71	0.65	0.61	0.58
Wo	46.88	46.11	47.40	46.47	48.79	44.47	50.02	42.99	49.07	48.66	49.07	43.09	36.49	45.83	49.78
En	34.08	33.31	33.82	33.55	31.96	37.86	31.10	35.98	32.09	32.46	28.61	40.43	41.57	32.87	29.11
Fs	19.03	20.58	18.78	19.98	19.25	17.67	18.89	21.03	18.83	18.88	22.32	16.48	21.95	21.29	21.11

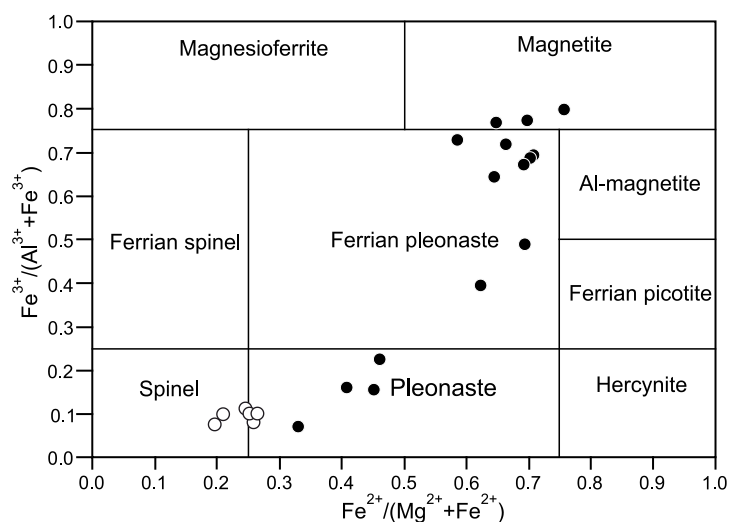


Рис. 5. Соотношение двухвалентных и трёхвалентных катионов в минералах группы шпинели. Границы и названия полей по [29, 3].

1 – шпинели из расплавных включений в оливине из сферолитов влк. Кудрявый; 2 – шпинели из расплавных включений во вкрапленниках оливина из базальтов влк. Меньший Брат.

Таблица 1. (Окончание).

Образец	вулкан Кудрявый													
	MD-30-42	MD-30-42	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-40 A	MD-40 A	MD-40 A	MD-40 A	MD-24-2	MD-39-5	MD-40 A
SiO ₂	43.99	43.19	43.99	43.13	42.21	44.61	43.02	44.05	42.70	48.91	44.88	48.44	46.45	52.03
TiO ₂	0.88	0.98	1.22	1.05	1.05	1.08	1.27	0.88	1.47	0.82	1.08	0.27	0.27	-
Al ₂ O ₃	11.22	11.83	11.51	11.66	13.06	12.47	11.77	12.72	12.98	7.09	10.47	8.75	12.34	5.40
FeO*	10.47	10.76	10.32	11.13	10.90	10.25	10.96	10.54	10.82	8.43	10.32	13.5	13.87	13.66
MgO	11.61	10.70	10.22	11.23	9.57	12.27	11.46	10.85	9.93	14.94	11.56	26.32	24.74	25.89
CaO	20.13	20.96	21.20	20.58	21.03	19.16	20.41	19.94	20.97	18.37	20.02	1.36	1.58	2.32
Na ₂ O	0.26	-	0.26	0.19	0.28	-	0.35	0.39	0.20	0.28	0.24	-	-	-
Сумма	98.56	98.42	98.72	98.97	98.10	99.84	99.24	99.37	99.07	98.84	98.57	98.64	99.25	99.30
Формульные единицы на 6 атомов кислорода														
Si	1.66	1.64	1.67	1.63	1.61	1.66	1.61	1.65	1.61	1.82	1.70	1.75	1.67	1.88
Ti	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00
Al	0.50	0.53	0.51	0.52	0.59	0.55	0.52	0.56	0.58	0.31	0.47	0.37	0.52	0.23
Fe	0.33	0.34	0.33	0.35	0.35	0.32	0.34	0.33	0.34	0.26	0.33	0.41	0.42	0.41
Mg	0.65	0.61	0.58	0.63	0.54	0.68	0.64	0.61	0.56	0.83	0.65	1.41	1.32	1.39
Ca	0.81	0.85	0.86	0.83	0.86	0.76	0.82	0.80	0.85	0.73	0.81	0.05	0.06	0.09
Na	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
O	5.92	5.93	5.95	5.91	5.92	5.96	5.90	5.94	5.94	5.99	5.95	5.94	5.94	5.99
Al ^{IV}	0.34	0.36	0.33	0.37	0.39	0.34	0.39	0.35	0.39	0.18	0.30	0.25	0.33	0.12
Al ^{VI}	0.16	0.17	0.18	0.14	0.20	0.21	0.13	0.21	0.19	0.13	0.16	0.12	0.19	0.11
Mg#	0.66	0.64	0.64	0.64	0.61	0.68	0.65	0.65	0.62	0.76	0.67	0.78	0.76	0.77
Wo	45.28	47.37	48.76	45.84	49.07	43.32	45.45	46.09	48.51	40.16	45.34	2.80	3.37	4.73
En	36.34	33.65	32.71	34.81	31.07	38.60	35.50	34.89	31.96	45.45	36.42	75.48	73.51	73.51
Fs	18.38	18.98	18.53	19.35	19.85	18.09	19.05	19.02	19.54	14.39	18.24	21.72	23.12	21.76

Примечание. "-" – ниже предела обнаружения.

Al с подчинённым количеством Ti; T – структурной позиции T, занятой Si и Al. Составы кристаллов этих минералов представлены в таблице 3, а наименование структурных позиций даны по [27].

Составы дочерних кристаллов, обнаруженных нами в изученных расплавных включениях, не могут быть сопоставлены ни одному из минералов, которые были предложены в номенклатуре [32]. Отличительными чертами обнаруженных минералов является крайне низкое содержание TiO₂ (не более 0.65 ф.е. на 40 ат. кислорода), высокое содержание Fe³⁺ (до 4.9 ф.е. на 40 ат. кислорода при Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) до 0.73) и Al (5.5–7.8 ф.е. на 40 ат. кислорода при ⁶Al 3.8–5.8 ф.е.). Позиция A занята преимущественно Ca,

что характерно для подгруппы рёнита. Именно поэтому мы считаем эти минералы относящимися к подгруппе рёнита. В целом по стехиометрическим соотношениям элементов эти минералы следует отнести к низкотитанистым аналогам ренита, обогащенных Fe²⁺ и Al³⁺.

Составы кристаллов из расплавных включений в оливине базальтов вулканов Меньший Брат и Кудрявый близки друг к другу.

Для минералов из расплавных включений в оливине из сферолитов вулкана Кудрявый установлены более широкие вариации по составу. Наиболее магнезиальные составы близки к рёнитам вулкана Меньший Брат (табл. 3) и по соотношению Fe²⁺–Mg²⁺

Таблица 2. Состав (мас. %) и формульные единицы дочерних минералов группы шинсели в расплавах включенных в оливин по данным SEM EDS.

Образец	вулкан Кудрявый															
	вкл. Меньший Брат															
	MD-6	MD-6	MD-6	MD-18	MD-18	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-40 A
SiO ₂	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	0.53	0.98	0.32	0.26	-	0.28	1.50
TiO ₂	0.25	-	0.18	0.15	0.12	0.7	1.22	1.32	0.7	2.55	2.02	0.32	1.95	1.67	1.27	0.35
Al ₂ O ₃	56.40	55.68	61.54	54.23	57.61	13.3	15.4	9.16	48.07	23.39	13.91	16.8	10.37	10.81	49.37	14.70
FeO	21.25	20.51	20.01	20.08	18.72	71.3	69.88	76.51	31.94	60.4	70.72	67.61	74.5	73.63	32.07	69.78
MgO	18.62	17.84	19.65	18.01	20.07	6.78	6.19	4.68	13.08	7.03	6.17	7.69	6.12	7.13	15.04	5.85
CaO	1.13	-	-	0.11	-	0.13	-	0.20	0.41	0.13	0.20	0.18	-	0.13	0.41	0.17
Сумма	97.65	94.03	101.38	92.58	96.52	92.89	92.69	91.87	94.73	94.48	93.34	94.49	92.66	93.25	98.74	91.62
Формульные единицы на 4 атома кислорода																
Si						0.03			0.02	0.03	0.01	0.01		0.01	0.04	0.01
Ti						0.02	0.03	0.04	0.02	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01	0.03
Al	1.76	1.80	1.83	1.78	1.79	0.54	0.62	0.39	1.62	0.89	0.56	0.66	0.43	0.44	1.59	0.60
Fe ³⁺	0.23	0.20	0.16	0.21	0.20	1.35	1.27	1.50	0.30	0.84	1.25	1.17	1.43	1.43	0.30	1.30
Fe ²⁺	0.24	0.27	0.27	0.26	0.21	0.70	0.74	0.80	0.47	0.79	0.77	0.70	0.75	0.69	0.43	0.74
Mg	0.73	0.73	0.74	0.75	0.79	0.35	0.32	0.25	0.56	0.34	0.31	0.38	0.32	0.37	0.61	0.30
Ca	0.03							0.01	0.01		0.01	0.01			0.01	0.01

Примечание. Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано по стехиометрии; "-" – ниже предела обнаружения.

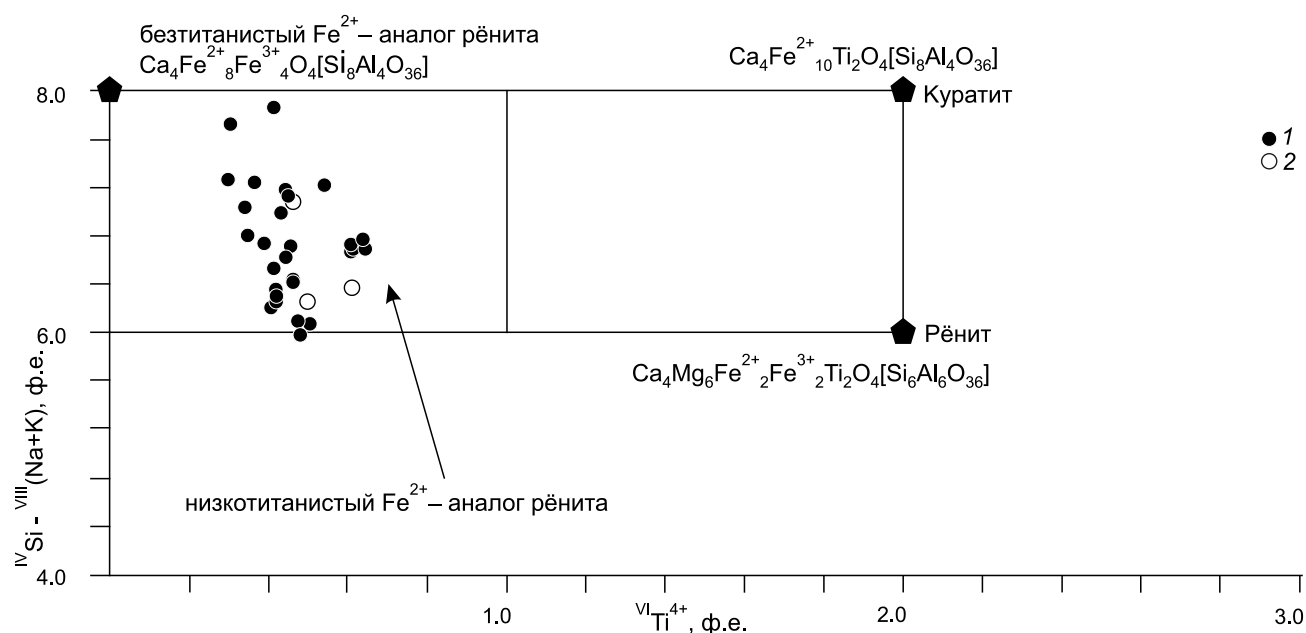


Рис. 6. Соотношение (IV)Si-(VIII)(Na+K) – (VI)Ti⁴⁺ (рассчитаны на 28 катионов и 40 атомов кислорода) в обнаруженных минералах рёнит-куртитовой серии.

1 – рёнит из расплавных включений в оливине из сферолитов влк. Кудрявый; 2 – рёнит из расплавных включений во вкрапленниках оливина из базальтов влк. Меньший Брат. Названия полей из [49].

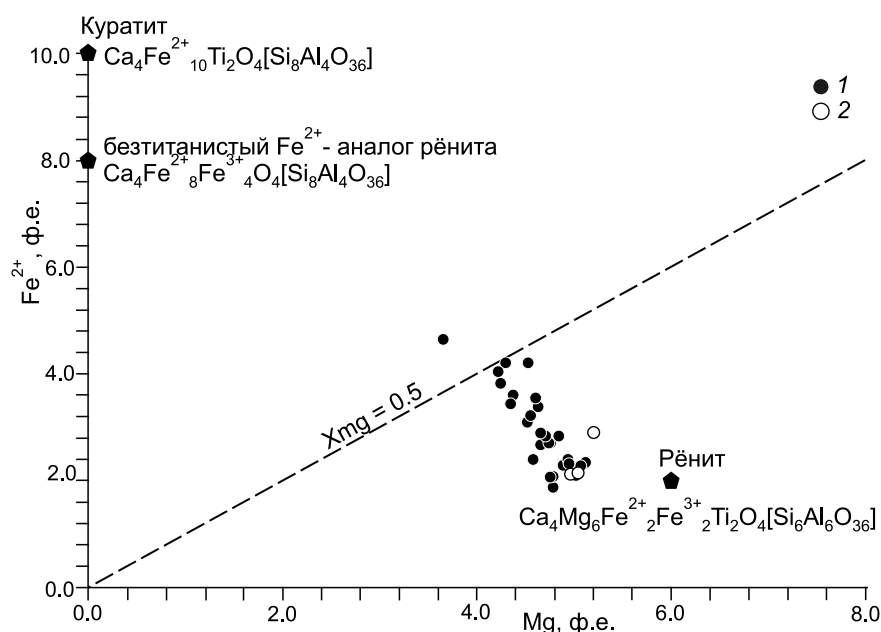


Рис. 7. Соотношение Fe²⁺ – Mg (рассчитаны на 28 катионов и 40 атомов кислорода) в обнаруженных минералах рёнит-куртитовой серии.

1 – рёнит из расплавных включений в оливине из сферолитов влк. Кудрявый; 2 – рёнит из расплавных включений во вкрапленниках оливина из базальтов влк. Меньший Брат.

попадают в поле рёнита (рис. 6), в то время как наиболее железистые – в поле куратита на рис 6. Однако от куратита они отличаются низким содержанием Ti и очень высоким – Fe³⁺ и Al³⁺. Если учесть вхождение щелочей для компенсации избытка положительного заряда в позиции В, они образуют ряд от составов, близких к безтитановому Fe²⁺ аналогу рёнита в ряду

безтитановый Fe²⁺ аналог рёнита – куратит, к наиболее низкотитанистым составам рёнита, обогащенным Fe²⁺ (рис. 7). В целом минералы подгруппы рёнита из расплавных включений в оливине сферолитов вулкана Кудрявый характеризуются более высокими содержаниями Fe, чем в оливине базальтов вулкана Меньший Брат (табл. 3).

Таблица 3. Состав (мас. %) и формульные единицы дочерних минералов подгруппы рёнта в расплавах включений в оливине по данным SEM EDS.

Образец	вкл. Меньший Брат			вулкан Кудрявый											
	MD-18	MD-18	MD-18	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42
SiO ₂	24.74	24.18	28.51	24.80	24.99	26.16	26.44	26.89	26.07	26.09	29.07	27.94	27.40	26.10	30.66
TiO ₂	3.08	2.52	2.42	2.07	2.16	3.22	3.09	3.31	3.07	3.12	2.75	2.28	2.27	2.30	1.55
Al ₂ O ₃	19.57	20.00	20.37	18.08	18.68	20.12	19.59	20.17	19.53	19.55	19.46	20.13	18.84	19.22	21.03
FeO	25.89	27.69	24.31	29.38	30.57	24.46	25.58	25.57	26.03	25.75	25.03	28.69	27.78	28.17	23.60
MnO	0.12	-	-	-	0.14	-	0.16	0.14	0.14	0.13	0.14	0.17	0.16	-	-
MgO	12.78	12.65	13.59	11.59	12.59	11.77	11.98	12.60	12.05	12.13	10.77	10.84	11.01	11.43	9.20
CaO	12.50	12.50	11.95	11.99	12.29	12.27	12.50	12.66	12.54	12.66	11.34	11.11	11.70	11.50	11.24
Na ₂ O	0.44	0.31	0.52	0.40	0.40	0.61	0.56	0.46	0.50	0.46	1.00	0.39	0.44	0.55	1.02
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.02	0.04	0.02	-	0.13
Сумма	99.12	99.85	101.68	98.31	101.83	98.61	99.90	101.80	99.93	99.89	99.58	101.60	99.62	99.27	98.30
Формульные единицы на 28 катионов и 40 атомов кислорода															
Ca	3.56	3.55	3.30	3.49	3.44	3.52	3.55	3.52	3.56	3.59	3.23	3.13	3.36	3.30	3.24
Na	0.23	0.16	0.26	0.21	0.20	0.32	0.29	0.23	0.26	0.23	0.52	0.20	0.23	0.29	0.53
Mg	0.21	0.29	0.44	0.30	0.35	0.17	0.16	0.25	0.18	0.17	0.25	0.66	0.41	0.41	0.23
K											0.01	0.01	0.01		0.04
Mg	4.86	4.71	4.77	4.39	4.56	4.53	4.57	4.62	4.58	4.62	4.02	3.60	3.99	4.16	3.46
Fe ²⁺	2.08	2.05	2.78	2.56	2.17	2.80	2.72	2.74	2.65	2.64	3.70	3.96	3.54	3.02	4.57
Fe ³⁺	3.68	4.09	2.46	4.11	4.52	2.67	2.94	2.81	3.12	3.06	1.86	2.35	2.69	3.30	0.74
Al ^{VI}	0.73	0.65	1.52	0.52	0.30	1.35	1.12	1.15	1.01	1.02	1.83	1.60	1.29	1.07	2.92
Mn	0.03				0.03		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04		
Ti	0.62	0.50	0.47	0.42	0.43	0.65	0.62	0.65	0.61	0.62	0.55	0.45	0.46	0.46	0.31
Si	6.59	6.41	7.34	6.73	6.54	7.00	7.00	6.98	6.91	6.91	7.73	7.35	7.34	7.00	8.25
Al ^{IV}	5.41	5.59	4.66	5.27	5.46	5.00	5.00	5.02	5.09	5.09	4.27	4.65	4.66	5.00	3.75

Таблица 3. (Окончание).

вулкан Кудрявый																
Образец	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-39-5	MD-40 A	MD-39-5	MD-39-6	MD-39-7
SiO ₂	28.54	28.33	29.07	27.13	25.72	25.07	23.11	23.08	23.19	23.94	25.18	25.95	27.45	25.18	25.07	27.45
TiO ₂	1.52	1.76	1.90	1.80	2.24	2.34	2.42	2.35	2.54	2.05	2.19	2.00	2.20	2.19	2.34	2.20
Al ₂ O ₃	24.88	20.01	20.55	20.94	17.87	18.25	19.05	18.69	18.95	19.08	18.89	17.65	19.42	18.89	18.25	19.42
FeO	22.38	27.34	25.87	27.25	28.15	28.22	29.80	29.70	29.89	30.61	31.46	28.23	27.96	31.44	28.20	27.96
MnO	0.15	0.18	0.21	-	-	0.19	0.19	0.18	0.13	0.14	0.21	-	-	-	-	-
MgO	10.95	11.96	11.92	11.67	13.00	12.72	12.11	11.86	12.06	11.57	12.82	12.93	11.09	12.82	12.72	11.09
CaO	9.49	10.75	10.95	11.14	12.03	12.30	12.49	12.42	12.49	12.23	11.43	12.96	11.99	11.43	12.30	11.99
Na ₂ O	0.58	0.74	0.69	0.65	0.44	0.51	0.42	0.31	0.32	0.38	0.51	0.31	0.55	0.51	0.51	0.55
K ₂ O	0.13	0.02	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	98.62	101.08	101.21	100.58	99.45	99.60	99.59	98.59	99.57	100.00	102.69	100.03	100.66	102.46	99.39	100.66
Формульные единицы на 28 катионов и 40 атомов кислорода																
Ca	2.70	3.01	3.06	3.14	3.43	3.51	3.58	3.60	3.58	3.50	3.18	3.68	3.40	3.18	3.51	3.40
Na	0.30	0.37	0.35	0.33	0.23	0.26	0.22	0.16	0.17	0.20	0.26	0.16	0.28	0.26	0.26	0.28
Mg	0.96	0.61	0.57	0.53	0.34	0.23	0.20	0.24	0.25	0.30	0.57	0.16	0.32	0.56	0.22	0.32
K	0.04	0.01	0.02													
Mg	3.36	4.06	4.06	4.04	4.82	4.82	4.62	4.55	4.57	4.31	4.39	4.95	4.06	4.41	4.83	4.06
Fe ²⁺	4.13	3.28	3.48	3.11	2.25	2.02	1.78	1.97	1.96	2.27	2.27	2.17	3.36	2.31	2.06	3.36
Fe ³⁺	0.84	2.70	2.16	2.87	4.02	4.26	4.88	4.75	4.73	4.57	4.56	4.09	2.82	4.52	4.23	2.82
Al ^{VI}	3.34	1.58	1.89	1.62	0.46	0.39	0.18	0.21	0.20	0.41	0.31	0.39	1.32	0.33	0.42	1.32
Mn	0.03	0.04	0.05			0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05					
Ti	0.30	0.35	0.37	0.36	0.45	0.47	0.49	0.48	0.51	0.41	0.43	0.40	0.44	0.43	0.47	0.44
Si	7.56	7.41	7.58	7.13	6.85	6.67	6.18	6.25	6.21	6.40	6.53	6.88	7.26	6.54	6.68	7.26
Al ^{IV}	4.44	4.59	4.42	4.87	5.15	5.33	5.82	5.75	5.79	5.60	5.47	5.12	4.74	5.46	5.32	4.74

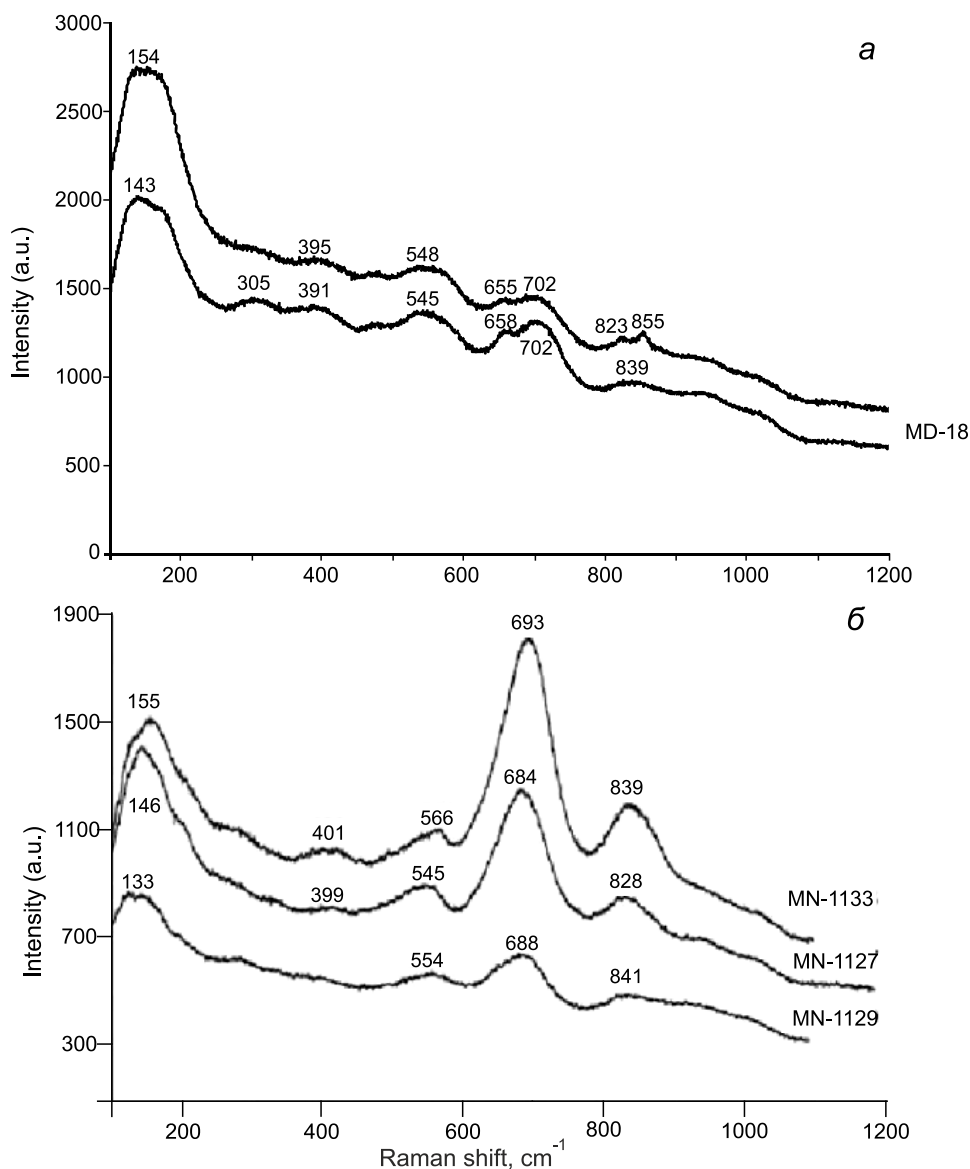


Рис. 8. Рамановские спектры минералов рёнит-куратитовой серии.

а – в расплавных включениях в оливине кальдеры Медвежья; *б* – в паралавах Нилгинского пирометаморфического комплекса [49].

Состав найденного нами рёнита отличается от идеального [32] более низкими содержаниями Ti, Mg и более высокими содержаниями Fe (табл. 3). Таким образом, исследованные нами минералы по составу близки к ряду рёнит – куратит [35]. Их особенностью является преобладание Si над Al в четверной координации и величина X_{Mg} 0.45–0.72. Однако чрезвычайно низкие содержания Ti в нем (< 1 ф.е. на 40 атомов кислорода (рис. 6)) позволяют называть этот минерал низкотитанистым Fe^{2+} аналогом рёнита с крайними формулами $(\text{Ca}_{3.47}\text{Mg}_{0.31}\text{Na}_{0.22})(\text{Mg}_{4.78}\text{Fe}_{3.41}^{3+}\text{Fe}_{2.30}^{2+}\text{Al}_{0.97}\text{Ti}_{0.53}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_4[\text{Si}_{6.78}\text{Al}_{5.22}\text{O}_{36}] - (\text{Ca}_{3.2}\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.2})(\text{Fe}_{4.6}^{2+}\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_{2.9}\text{Fe}_{0.7}^{3+}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_4[\text{Si}_{8.2}\text{Al}_{3.8}\text{O}_{36}]$.

Для уточнения диагностики рассматриваемых минералов они были исследованы методом Рамановской спектроскопии. Результаты этого исследования

показаны на рисунке 8, *а* для минералов подгруппы рёнита из расплавных включений в оливине базальтов вулкана Меньший Брат. Для сравнения показаны спектры минералов рёнит-куратитового ряда в паралавах Нилгинского пирометаморфического комплекса, Монголия [49]. В целом, положение линий на полученных нами спектрах (391–395 cm^{-1} , 545–548 cm^{-1} , 702 cm^{-1} , 839–855 cm^{-1}), похожи на таковые в спектре минерала рёнит-куратитовой образца паралавы MN-1129 (рис. 8, *б*), для которого отмечено крайне низкое содержание титана (< 1 ф.е. Ti на 40 атомов кислорода). Небольшие пики на полученных нами спектрах в области 655–658 cm^{-1} , вероятно, соответствуют шпинели, а в области 823 cm^{-1} – оливину-хозяину. Таким образом, сходство спектров показывает, что структура рассматриваемых дочерних минералов

отвечает минералам подгруппы рёнита, обладающим пониженным содержанием Ti.

Составы остаточных стекол расплавных включений

Так как в данной работе главной задачей являлось установление природы ассоциаций высокоглиноземистых дочерних минералов в расплавных включениях в оливине, акцент был сделан не на реконструкции захваченных составов, а на особенностях составов остаточных природно-закаленных стекол. В качестве оценки исходных составов расплавов нами были использованы данные предыдущих исследований [9]. Очевидно, что составы остаточных стекол будут отличаться в зависимости от степени закристаллизованности захваченного расплава, набора дочерних минералов и других постзахватных изменений, которые трудно учесть с большой точностью. В этой связи помимо оценок исходных составов расплавов, сделанных ранее, мы использовали составы природно-закаленных стекловатых расплавных включений, не содержащих дочерних кристаллических фаз.

Таблица 4 и рис. 9 отчетливо демонстрируют, что составы остаточных стекол природно-закаленных расплавных включений значительно отличаются от составов исходных расплавов, из которых кристаллизовался оливин. По содержанию SiO_2 составы остаточных стекол варьируют от базальтов (наименее раскристаллизованные) до дацитов. Все составы имеют нормальную щелочность, хотя с ростом SiO_2 увеличивается диапазон вариаций содержаний K_2O и Na_2O . В целом для обоих щелочных металлов характерно увеличение содержаний с ростом SiO_2 . По содержанию калия подавляющее большинство стекол остается в поле низкокалиевых составов. Некоторые относительно высококремнистые составы имеют существенно более высокое содержание этих петрогенных щелочей, попадая в поля трахиандезитов и трахидацитов и тем не менее обладая нормальной щелочностью. Эта особенность характерна для стекол включений обоих вулканов.

В отличие от щелочей, вариации содержаний глинозема, несмотря на свой большой размах, не коррелируют с содержанием SiO_2 , CaO и щелочами. Остаточные стекла включений в оливине обоих вулканов резко обогащены глиноземом, по сравнению с исходными или наименее раскристаллизованными расплавами, захваченными оливином (рис. 9). По сравнению с исходными расплавами вулкана Меньший Брат, находившимися в равновесии с наиболее ранним оливином с Fo_{90} по оценкам [9, 12], остаточные стекла включений в оливине на фоне обогащения

Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O и K_2O обеднены MgO , FeO , CaO , TiO_2 . Для остаточных стекол включений в оливине оливин-плагиоклазовых сферолитов вулкана Кудрявого характерно аналогичное обогащение глиноземом по сравнению с наименее раскристаллизованными включениями.

Составы остаточных стекол достаточно сильно варьируют от включения к включению. Стекла включений, содержащих минералы подгруппы рёнита, обогащены CaO , MgO , FeO при пониженном содержании SiO_2 , по сравнению с включениями без рёнита, в которых доминирует дочерний фассаит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение частичнораскристаллизованных включений в оливине из лав и оливин-плагиоклазовых сферолитов вулканов Кудрявый и Меньший Брат, расположенных в кальдере Медвежья, показало, что в них содержится парагенезис минералов, обладающих необычным составом. Для этого парагенезиса характерно присутствие минералов с высоким или даже аномально высоким содержанием Al_2O_3 . Минералы с такими особенностями составов не обнаружены среди вкрапленников в изученных образцах и не встречаются обычно в вулканических и плутонических породах известково-щелочной серии в островодужных обстановках. Наличие этих минералов во включениях в оливине позволяет рассмотреть вопрос о возможных механизмах накопления глинозема в основных островодужных магмах.

Как правило, постзахватная кристаллизация в расплавных включениях начинается с отложения на стенках включения вещества, родственного минералу-хозяину – оливину. Непосредственно на стенки включения нарастают кристаллы шпинелидов или клинопироксена. Во включениях в оливине Меньшего Брата шпинелиды – это, обычно, шпинель или наименее железистый плеонаст. Во включениях в оливине Кудрявого наиболее ранним шпинелидом является Al -магнетит, который впоследствии сменяется более железистым, чем во включениях Меньшего Брата, плеонастом или ферриплеонастом. Вероятно, эти различия связаны в первую очередь с исходными составами захваченных расплавов. Ранее было установлено, что включения в оливине из базальтов Меньшего Брата имели исходно состав высокомагнезиального базальта [9], в то время как в оливине Кудрявого были захвачены более фракционированные и окисленные расплавы с более высокими содержаниями железа.

Вслед за ранним шпинелидом кристаллизуется пироксен. Это хорошо объясняется общей последовательностью кристаллизации известково-щелочных

Таблица 4. Состав (мас. %) остаточных стекол в расплавных включениях в оливине по данным SEM EDS.

Образец	вулкан. Меньший Брат														
	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-6	MD-18	MD-18	MD-18	MD-18	MD-18
SiO ₂	55.60	56.69	53.66	59.09	58.83	58.64	56.09	58.36	59.50	54.51	52.46	50.66	48.84	47.14	46.21
TiO ₂	0.23	0.35	0.48	0.43	0.47	0.52	0.58	0.47	0.40	0.60	0.75	0.73	0.73	0.84	0.97
Al ₂ O ₃	23.43	20.12	18.91	20.73	20.67	20.58	18.59	20.10	20.33	19.86	20.26	20.28	19.76	19.03	19.69
FeO. общ.	2.61	2.33	2.56	2.52	1.84	1.97	1.90	2.32	2.43	1.69	4.16	6.60	5.79	7.00	6.18
MgO	1.39	1.13	1.67	1.08	0.51	0.60	0.93	0.90	0.99	1.69	2.57	2.80	2.22	4.59	3.47
CaO	5.16	5.32	5.15	4.21	4.32	5.41	4.93	4.42	4.66	4.20	6.24	14.47	13.53	13.63	15.34
Na ₂ O	4.99	4.03	4.02	4.48	3.80	3.48	4.04	3.84	4.07	4.73	4.95	2.77	2.99	2.59	2.53
K ₂ O	1.08	0.66	0.67	0.83	0.96	0.86	0.88	0.72	0.69	1.19	0.82	0.34	0.39	0.28	0.33
Сумма	94.49	90.63	87.12	93.37	91.40	92.06	87.94	91.13	93.07	88.47	92.21	98.64	94.25	95.10	94.72

Образец	вулкан Кудрявый														
	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-24-2	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42	MD-30-42
SiO ₂	56.56	57.38	56.54	56.24	57.96	52.33	53.38	59.28	60.48	57.83	55.45	56.71	60.99	58.88	59.39
TiO ₂	0.42	0.35	0.37	0.55	0.75	0.9	0.7	0.22	0.22	0.00	0.48	0.43	0.35	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	18.61	20.43	18.88	20.22	20.92	24.66	21.71	20.09	21.71	21.84	22.41	21.33	22.26	19.16	22.62
FeO. общ.	5.34	4.76	4.14	6.15	4.52	4.89	7.1	2.74	2.84	3.99	5.24	4.67	3.18	4.3	2.11
MgO	5.37	1.99	2.04	1.86	1.59	1.09	2.02	1.43	0.98	1.29	1.67	2.49	1.59	4.10	1.06
CaO	4.73	9.51	5.93	9.68	6.44	10.89	8.65	7.18	7.50	8.35	8.44	8.48	6.73	5.72	6.81
Na ₂ O	4.81	3.03	4.72	2.29	4.97	3.10	3.15	3.75	3.76	3.22	3.34	3.36	3.98	3.36	3.71
K ₂ O	0.54	0.29	0.65	0.27	0.45	0.33	0.31	0.31	0.41	0.34	0.36	0.33	0.40	0.36	0.46
Сумма	96.38	97.74	93.27	97.26	97.60	98.19	97.02	95.00	97.90	96.86	97.39	97.80	99.48	95.88	96.16

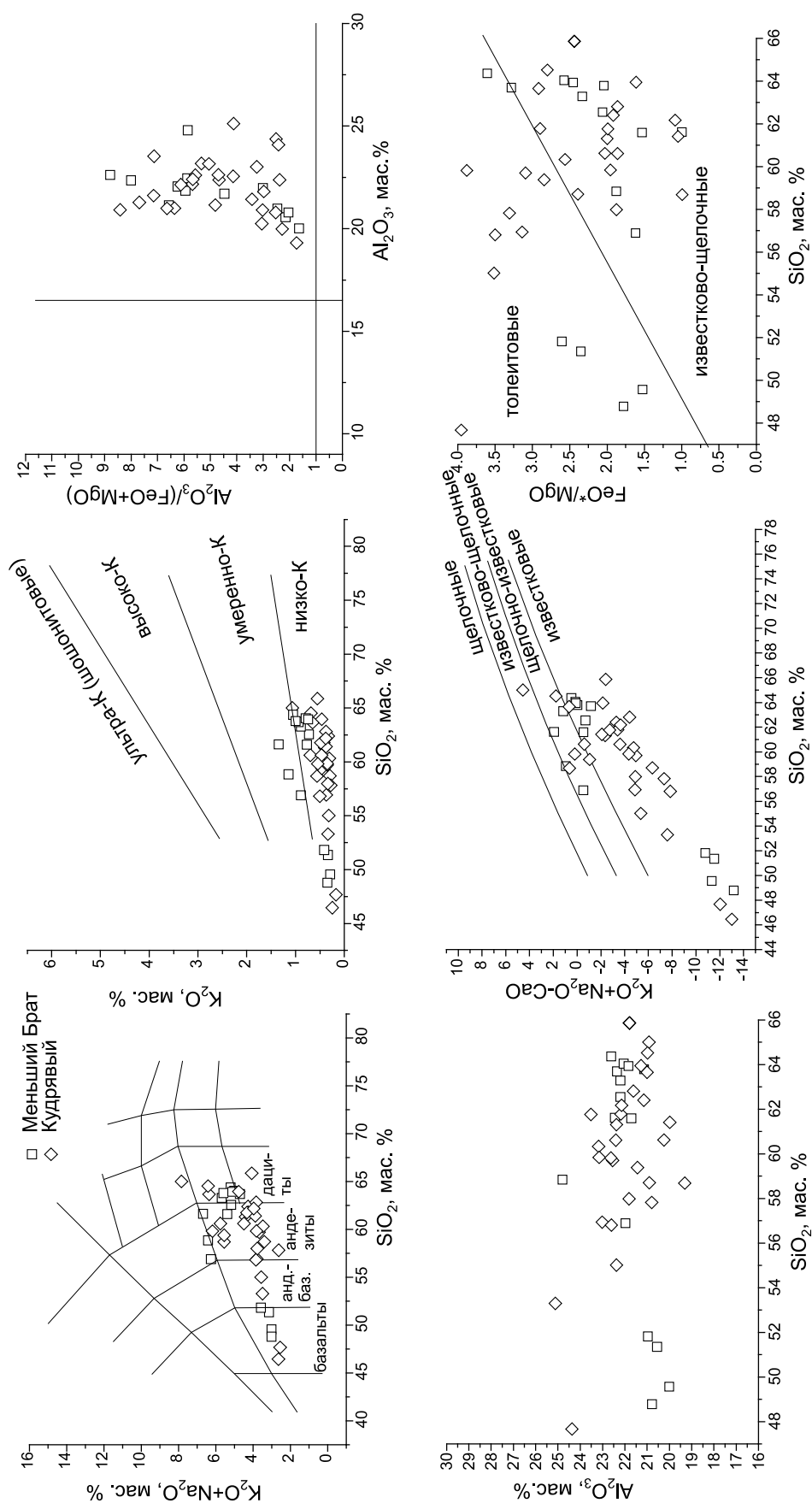


Рис. 9. Составы и петрохимические характеристики остаточных стекол расплавных включений в оливине.

фассаита высокоглиноземистым энстатитом с $Mg\#$ 76–78 (бронзитом). Высокие содержания глинозема в этих каймах отвечают замещению Mg молекулой Чермака ($MgAl_2SiO_6$), доля которой может достигать 0.3. Во включениях в оливине вулкана Кудрявый вслед за образованием низкокальциевого пироксена (фассаита или бронзита) образуется высокоглиноземистая железистая шпинель (плеонаст или ферриплеонаст).

Глиноземистость фассаитов по мере кристаллизации во включениях, как правило, уменьшается, хотя иногда в оливинах вулкана Кудрявый она остается постоянной. Не исключено, что снижение глиноземистости связано с появлением другого высокоглиноземистого минерала. Мы полагаем, что таким минералом является рёнит, а во включениях в оливине вулкана Кудрявый к нему присоединяется плеонаст и ферриплеонаст.

Подобно магнетитам и пироксенам, минералы подгруппы рёнита также обладают необычными составами и отличаются высоким содержанием элементов с зарядом $3+$ (Al и Fe). Их составы можно отнести к серии низкотитанистый Fe^{2+} аналог рёнита – рёнит–куратит. Отражая более примитивный состав захваченного расплава, эти минералы во включениях в оливине вулкана Меньший Брат имеют более магнезиальные и сравнительно высокотитанистые составы. Соответственно, во включениях в оливине Кудрявого эти минералы более железистые и менее титанистые.

Временные взаимоотношения минералов подгруппы рёнита с остальными дочерними минералами во включениях в оливине вулкана Кудрявого неоднозначно. В некоторых включениях он заключен в более ранние клинопироксены, в то время как в других окружен стеклом или является единственным во включении. Во включениях в оливине вулкана Меньший Брат рёнит обрастает кристаллы шпинели, но сам может быть захвачен дочерним клинопироксеном.

Описанные выше наблюдения позволяют предположить, что главные кристаллические фазы в расплавных включениях в оливине вулкана Кудрявый образуются в следующей последовательности: магнетит – клинопироксен – ортопироксен – плеонаст (ферриплеонаст). При этом минералы подгруппы рёнита могут выделяться как первыми, так и после магнетита, и после клинопироксена. В расплавных включениях в оливине Меньшего Брата последовательность кристаллизации дочерних фаз выглядит так: шпинель – минералы подгруппы рёнита – клинопироксен, и очень похожа на последовательность образования минералов при кристаллизации щелочных базальтов [22].

Последовательность кристаллизации и особенности составов ассоциаций дочерних минералов во включениях в оливине вулканов Меньший Брат и Кудрявый приводят к заключению, что наблюдаемые особенности связаны с различием в составах захваченных оливином расплавов. Исходя из составов изученных пород (Mg базальты и андезибазальты и оливин-плагноклазовые сферолиты) можно утверждать, что оливин является ликвидусным минералом и захваченные расплавы должны быть близки по составу к материнским. Как показал подробный анализ включений в ликвидусном оливине вулкана Меньший Брат, расплавы его магм относились к магнезиальным базальтам известково-щелочной серии с исходно высокими содержаниями воды и пониженной глиноземистостью [9, 12]. Исходя из того, что во включениях в оливине вулкана Кудрявый первой фазой является магнетит, а силикаты проявляют тенденцию к повышению железистости, можно предположить, что исходные расплавы были более железистыми и, вероятно, окисленными.

Тот факт, что во включениях первыми, вслед за оливином, кристаллизовались максимально глиноземистые минералы (шпинель, Al -магнетит и фассаит), говорит о том, что уже на этом этапе расплавы были достаточно высоко глиноземистыми.

Образование рёнита связывают обычно именно с высокой глиноземистостью исходных расплавов. Как правило, это щелочные расплавы основного состава. Кроме этого минералы, среди которых были низкотитанистые Fe^{2+} аналоги рёнита и минералы ряда рёнит–куратит, были обнаружены в составе пирометаморфических паралав Нилгинской депрессии в Монголии [49], где для расплавов были также определены высокая щелочность и глиноземистость. Из этого следует, что образование таких минералов при кристаллизации известково-щелочных расплавов нормальной щелочности и исходно пониженной глиноземистости необычно.

Предыдущие экспериментальные исследования рёнитсодержащих ассоциаций из щелочных базальтов показывают, что параметры устойчивости рёнита ограничены по температуре в пределах 840–1200 °C и по давлению ниже 5.0 кбар [25, 37, 38]. В расплавных включениях в оливине щелочных базальтов миаскитового ряда, однако, рёнит устойчив в гораздо более узком интервале температур – 1180–1260 °C [22].

Приведенные выше рассуждения позволяют сделать вывод о том, что образование рёнита во включениях в оливине вулканов Меньший Брат и Кудрявый не является следствием того, что оливин захватил высокоглиноземистый щелочной расплав. Оно, а также

кристаллизация фассаита, высоко-Al бронзита, Al-магнетита и железистых алюмошпинелидов, является следствием экстремального обогащения захваченного расплава глиноземом после захвата в относительно малоглубинных (коровых) промежуточных камерах.

Сильное обогащение остаточных стекол расплавных включений алюминием до ~25 мас. % Al_2O_3 (рис. 9) по сравнению с исходными расплавами от 15 мас. % и 11 мас. % Al_2O_3 включений в оливине вулкана Меньший Брат и вулкана Кудрявый, соответственно, – не является типичным для базальтовых расплавов известково-щелочной серии. Проблема образования высокоглиноземистых рёнитсодержащих ассоциаций в расплавных включениях в оливине была поднята в предыдущих исследованиях [1, 22] и до сих пор остается дискуссионной. С одной стороны, это связывается с постзахватной кристаллизацией оливина на стенках включения, а с другой – с возможностью образования рёнита за счет дегидратации и распада чермакитового амфибола [56].

Образование рёнита при разложении амфибола в присутствии ортопироксена, предложенное в [56], может объяснить накопление кремнезема и воды в остаточных расплавах включений, но не предполагает увеличения в них содержания Al_2O_3 . Кроме этого, дегидратация амфибола в расплаве может произойти либо при повышении температуры, либо при практически изотермической декомпрессии, что выглядит нереалистично для постзахватных преобразований расплавных включений. Нам не удалось обнаружить признаков разложения амфибола и замещения его рёнитом в исследованных включениях. Более того, при подъеме магм с вкрапленниками оливина, содержащими расплавные включения, островодужная адиабата проходит выше поля стабильности амфибола по температуре.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что высокая глиноземистость остаточных расплавов должна являться следствием накопления этого элемента при осаждении на стенках включений вещества, родственного оливину, благодаря тому, что по отношению к этому минералу алюминий ведет себя как несовместимый элемент. Однако здесь возникает другой вопрос: почему из таких высокоглиноземистых расплавов, содержащих достаточное количество щелочей, кальция и кремния, не кристаллизуется плагиоклаз? Как известно, именно этот минерал в состоянии компенсировать накопление глинозема в базитовом расплаве, возникающее при кристаллизации фемических минералов. Как будет показано далее, мы считаем, что ведущую роль здесь сыграло высокое содержание воды в захваченных расплавах.

Составы природно-закаленных остаточных стекол во включениях имеют большие дефициты суммы, которые варьируют в широких пределах от 1 до 12–13 мас. % (табл. 4). Так как определение состава проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа, можно предположить, что дефицит суммы вызван наличием в стеклах легких элементов: C, N, B, и, в первую очередь, воды, которые не определяются этим методом. Как уже было показано в [9, 12], содержание воды в исходных расплавах базальтов вулкана Меньший Брат могло достигать и даже превышать 5.5 мас. %. Если учесть кристаллизацию оливина-хозяина на стенках включения и кристаллизацию дочерних высокоглиноземистых минералов, для которых вода является несовместимым компонентом, то можно предположить, что по мере уменьшения объема остаточного стекла доля воды в нем будет возрастать. При этом, если исключить диффузионную потерю воды, типичную при постзахватной эволюции включения в оливине [52], то количество воды в остаточном стекле может увеличиться в несколько раз, что и должно привести к наблюдаемому недостатку суммы анализов. Еще одной причиной дефицита суммы могут быть погрешности в измерении других элементов, содержащихся в стекле.

Для проверки достоверности полученных данных мы воспользуемся сопоставлением дефицита сумм, который нами относится к содержанию воды в стекле, с концентрациями другого настолько же несовместимого для кристаллизующейся ассоциации дочерних минералов элемента – калия. В результате отложения оливина на стенках включений и кристаллизации безводных дочерних фаз в расплаве ожидается рост содержания воды одновременно с содержанием калия, который в состав дочерних минералов и оливина не входит. В случае влияния случайных ошибок в определении элементов методом рентгеноспектрального микроанализа, не должно наблюдаться закономерных вариаций.

Как показано на рисунке 10, между содержанием K_2O в остаточных стеклах расплавных включений и суммой оксидов имеется обратная корреляция. Анализы с наибольшими содержаниями калия характеризуются наибольшими дефицитами сумм оксидов, что и подтверждает наше предположение, что недостаток суммы определяется влиянием воды, а не является артефактом.

Наличие воды в остаточных стеклах изученных расплавных включений подтверждается методом Рамановской спектроскопии (рис. 10). В высокочастотной области спектра ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) присутствует широкая асимметричная полоса, отвечающая колебаниям связей O – H в молекуле H_2O и группах OH [7].

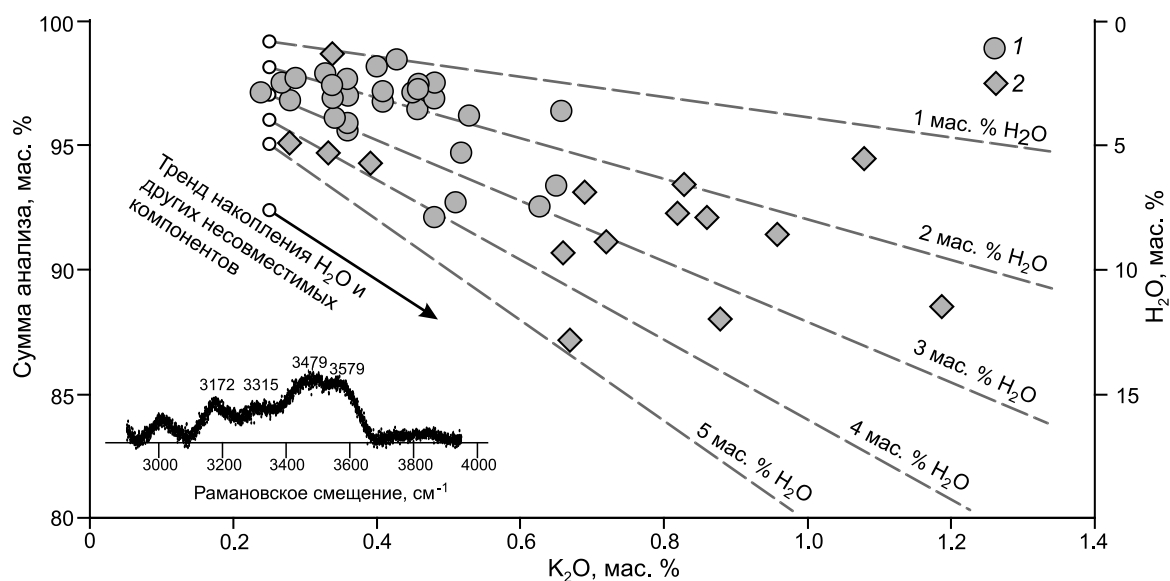


Рис. 10. Зависимость суммы оксидов в составе стекол расплавных включений в оливине от степени закристаллизованности включений.

1 – вулкан Кудрявый; 2 – вулкан Меньший Брат. Пунктирные линии – расчетное накопление H_2O по мере кристаллизации оливина на стенках и дочерних фаз с различными начальными концентрациями от 1 до 5 мас. %. На врезке – высокочастотная часть спектра комбинационного рассеяния остаточного стекла включений с характерными пиками в области 3172–3579 cm^{-1} , характеризующими наличие воды в стекле.

На основании баланса масс можно рассчитать изменение концентраций K_2O и H_2O по мере уменьшения количества остаточного расплава при кристаллизации дочерних минералов. Это количество получается путем вычитания из исходной массы расплава их суммарной массы. Стартовое содержание K_2O было принято 0.25 мас. % и отвечает содержанию этого элемента в исходных расплавах вулкана Меньший Брат [9, 12]. Содержание H_2O бралось от 1 до 5 мас. % через 1 мас. %. Результаты расчетов нанесены в виде изолиний с равным содержанием воды на рис. 10. На рисунке видно, что содержания воды в остаточных стеклах включений в оливинах вулкана Меньший Брат могут достигать 10 мас. % при исходных содержаниях от 2.5 до 4.9 мас. % H_2O , что хорошо согласуется с оценками исходных содержаний воды в расплавах, равновесных с оливином вулкана Меньший Брат [9, 12].

Можно отметить, что остаточные стекла расплавных включений в оливине в. Кудрявый в целом отвечают более низким исходным содержаниям воды в исходных расплавах. Это может объясняться разными причинами. Возможна диффузионная потеря воды из включений из-за более медленного охлаждения лавового потока Черныш по сравнению с тefрами кратера Восток вулкана Меньший Брат.

Так как на содержание воды в остаточных стеклах одновременно действуют два обратонаправлен-

ных процесса: накопление воды как несовместимого компонента при кристаллизации безводных фаз и диффузионная потеря воды, размах вариаций ее содержаний во включениях, оцененный по дефициту сумм рентгеноспектрального микроанализа, по-видимому, является следствием различного вклада этих процессов в формирование составов разных индивидуальных включений.

Высокое содержание воды в базитовых расплавах, так же как и повышение общего давления, ведет к подавлению кристаллизации плагиоклаза [2]. В результате накопление глинозема не может быть скомпенсировано этим процессом и будет лавинообразно нарастать по мере кристаллизации феррических минералов, приводя к необычным для условий магматической кристаллизации изменениям их составов. Из этого следует, что экстремальное увеличение содержания глинозема в остаточных расплавах включений в оливине обусловлено высоким содержанием воды, которая, вероятно, недостаточно эффективно удалялась из включений в результате диффузионного обмена между включением и минералом-хозяином.

Проблема происхождения высокоглиноземистых базальтов островных дуг

Проявления высокоглиноземистых расплавов (16.5 мас. % Al_2O_3 и более) – нередкое явление для

островодужных обстановок. Совместное нахождение высокомагнезиальных и высокоглиноземистых базальтов наблюдается, например, в продуктах извержений вулканов Ключевского [14, 19] и Толбачик [18]. В пределах соммы кальдеры Медвежья также обнаружены высокоглиноземистые базальты [17], которые по времени образования отвечают докальдерной постройке, однако среди продуктов посткальдерных извержений подобных пород не выявлено. Образование высокоглиноземистых расплавов и дочерних минералов в расплавных включениях в оливине дает возможность предложить один из вариантов образования высокоглиноземистых магм в островодужных обстановках при фракционировании высокомагнезиальных базальтов.

Обычно рост содержаний глинозема в базитовых расплавах объясняется фракционной кристаллизацией оливин-пироксенового парагенезиса при высоких давлениях в магматических резервуарах, отвечающих окрестностям границы МОХО в островодужных обстановках [25]. Похожий механизм образования высокоглиноземистых расплавов рассматривался, например, в [30]. Для объяснения природы высокоглиноземистых магм Ключевского вулкана предлагается модель декомпрессионного фракционирования исходно высокомагнезиальных расплавов [2]. Показано, что при кристаллизации магнезиальных оливина и клинопироксена (+шпинель) при 20 кбар (+ортопироксен при 15 кбар) из расплава с MgO 11.5 мас. % и Al_2O_3 13.9 мас. % глинозем в расплаве может накапливаться до 18 мас. %. Накопление Al_2O_3 прекращается при появлении на ликвидусе плагиоклаза при давлениях порядка 7 кбар. Данные расчеты приведены для водосодержащих расплавов, где накопление воды с ~2 до 3 мас. %, возможно, было одним из факторов, задерживающих появление плагиоклаза на ликвидусе [2]. Однако, как показывают расчеты на примере Ключевского вулкана, даже незначительное накопление воды будет сдерживать кристаллизацию плагиоклаза до давлений около 7 кбар, т.е. насыщение плагиоклазом произойдет за пределами поля стабильности рёнита, находящегося при более низких давлениях (< 5 кбар), и он образоваться уже не сможет. Вероятно, именно с этим связано то, что при кристаллизации известково-щелочных магм рёнит, как правило, не образуется.

В работе [20] на примерах прорывов Билюкай, Заварицкого и Пийпа на вулкане Ключевском показано, что фракционирование исходно магнезиальных расплавов может привести к образованию высокоглиноземистых расплавов и при более низких давлениях в промежуточной камере, которая по петрологическим и геофизическим оценкам расположена на глубинах менее 5 км, т.е. при давлениях ~1.5 кбар. По

данным, изложенным в цитируемой работе, составы вкрапленников и стекол расплавных включений в них указывают, что эволюция состава расплава в этой камере приводила к росту концентраций глинозема от 14 до 18.5 мас. %. Это заставляет задуматься о том, что высокая глиноземистость расплавов далеко не всегда является следствием глубинных процессов, протекающих при высоких давлениях. В этом случае нам следует предположить, что в малоглубинных камерах парциальное давление воды было настолько высоким, что привело к блокировке кристаллизации плагиоклаза.

Известно, что в общем случае эволюция расплава в микровключениях в магматических минералах не может быть адекватной моделью эволюции расплава в магматическом очаге. Тем не менее, в нашем конкретном случае на примере включений мы можем охарактеризовать условия, при которых в малоглубинных очагах возможно образование высокоглиноземистых дериватов при фракционировании высокомагнезиальных расплавов.

Кристаллизация плагиоклаза может быть успешно подавлена ростом парциального давления воды. Однако в малоглубинных камерах растворимость воды и других летучих компонентов в базальтовых расплавах невелика, и магмы активно дегазируют. Для увеличения концентрации воды необходимо, чтобы эволюция расплава происходила в закрытых условиях. Если в этом случае расплав будет распределен между магнезиально-железистыми минералами (оливин, ортопироксен, клинопироксен), то их кристаллизация приведет к накоплению воды в остаточных фракциях расплава и подавлению кристаллизации плагиоклаза. А это в свою очередь вызовет накопление глинозема в расплаве. Такая эволюция вполне может привести к образованию экзотических высокоглиноземистых минералов, таких как Fe-Al шпинели, высокоглиноземистые пироксены и минералы подгруппы рёнита.

Ранее уже было показано, что дегазация базальтовых расплавов, содержащих в среднем 5.5 мас. % H_2O , начинается на глубинах, отвечающих примерно 8 кбар [9, 51]. Быстрый подъем таких расплавов и их локализация в закрытых системах в малых промежуточных камерах на меньших глубинах вполне может привести к образованию высокоглиноземистых расплавов.

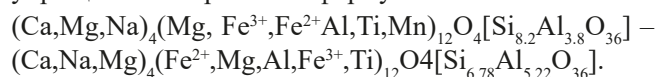
Как показали результаты нашего исследования, в этих условиях содержания глинозема могут подниматься до величин, превышающих 25 мас. %, при условии, что сохранение герметичности магматической камеры, подобно включению в оливине, препят-

ствуется дегазации магмы и потере воды во вмещающие породы. Очевидно, что сохранять герметичность в течение длительного времени субвулканические камеры в пределах поясов активного вулканизма не могут. Вероятно, этим можно было бы объяснить тот факт, что породы с содержаниями глинозема, аналогичными в изученных нами включениях, не зафиксированы среди островодужных магматических и вулканических комплексов.

ВЫВОДЫ

Впервые в ассоциациях дочерних минералов расплавных включений в оливине из базальтов и андезибазальтов лавовых потоков и тефры голоценовых вулканов кальдеры Медвежьей была обнаружена высокоглиноземистая ассоциация минералов, содержащая минералы подгруппы рёнита. Эта находка подтверждает, что минералы подгруппы рёнита могут кристаллизоваться из расплавов, возникших при эволюции базитовых магм известково-щелочной серии.

Обнаруженный в виде дочерней фазы минерал подгруппы рёнита близок к рёнит-куртитовой серии. Его отличительной особенностью является пониженное содержание титана и более высокое содержание железа в степени окисления $2+$. В целом, их можно называть низкотитанистыми Fe^{2+} аналогами рёнита с упрощенными крайними формулами



Составы дочерних пироксенов соответствуют ферридиопсиду, ферриавгиту и бронзиту, высокая глиноземистость которых обусловлена высоким содержанием Ca и Mg молекулами Чермака, что является экзотическим явлением для известково-щелочных расплавов.

Дочерние минералы в расплавных включениях в оливине вулкана Кудрявый образуются в последовательности: магнетит – клинопироксен – ортопироксен – плеонаст (ферриплеонаст), а в расплавных включениях в оливине вулкана Меньший Брат – шпинель – минералы подгруппы рёнита – клинопироксен. Отличия минерального состава дочерних фаз расплавных включений в оливине вулканов Кудрявый и Меньший Брат связаны с составом захваченных расплавов. Оливин в базальтах вулкана Меньший Брат захватывал наиболее примитивные первичные базитовые расплавы, в то время как поток Черныш вулкана Кудрявый представлен андезибазальтом, в котором оливин захватывал более дифференцированные порции расплава.

Образование высокоглиноземистых расплавов и ассоциаций высокоглиноземистых дочерних мине-

ралов связано с накоплением воды в закрытых системах расплавных включений по мере кристаллизации безводных дочерних минералов при температурах, превышающих температуру стабильности амфибола. Высокие содержания воды в расплавах включений могут подавлять кристаллизацию плагиоклаза, что способствует обогащению остаточного расплава Al_2O_3 . Предполагается, что подобный механизм с преимущественной массовой кристаллизацией оливина и клинопироксена из водосодержащих базитовых расплавов может быть причиной возникновения экстремально обогащенных глиноземом магм в малоглубинных камерах в областях островодужного вулканизма при условии быстрого подъема водосодержащих базитовых расплавов с мантийных глубин и их дальнейшей эволюции в закрытых условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-27- 00216).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьев В.В., Селянгин О.Б. Ренит в расплавных включениях из оливина алливалитовых нодулей вулкана Малый Семячик и базальтов вулкана Ключевской (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2011. № 5. С. 1–7.
2. Аriskин А.А., Бармина Г.С., Озеров А.Ю., Нильсен Р.Л. Генезис высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана // Петрология. 1995. Т. 3, № 5. С. 42–67.
3. Дир У.А., Зусман Дж., Хауи Р.А. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М.: МИР. 1965. 406 с.
4. Ермаков В.А., Штейнберг Г.С. Вулкан Кудрявый и эволюция кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 1999. № 3. С. 19–40.
5. Кадик А.А., Розенхауэр М., Луканин О.А. Экспериментальное исследование влияния давления на кристаллизацию магнезиальных и глиноземистых базальтов Камчатки // Геохимия. 1989. № 12. С. 1748–1762.
6. Коваленко В.И., Наумов В.Б., Толстых М.Л., Царева Г.М., Кононкова Н.Н. Состав и источники магм кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Южные Курилы) по данным изучения расплавных включений // Геохимия. 2004. № 5. С. 467–487.
7. Котов А.А., Смирнов С.З., Плечов П.Ю., Персиков Э.С., Черткова Н.В., Максимович И.А., Карманов Н.С., Бухтияров П.Г. Методика определения содержания воды в природных расплавах риолитового состава методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового микроанализа // Петрология. 2021. Т. 29, № 4. С. 429–448.
8. Кременецкий А.А., Чаплыгин И.В. Содержания рения и других металлов в газах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова) // Докл. АН. 2010. Т. 3, № 430. С. 365–370.
9. Кузьмин Д.В., Низаметдинов И.Р., Смирнов С.З., Тимина Т.Ю., Шевко А.Я., Гора М.П., Рыбин А.В. Магнезиальные базальты кальдеры Медвежья: Основные магмы и их источники на примере вулкана Меньший Брат // Петрология. 2023. Т. 31, № 3. С. 238–263.
10. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализа-

- тор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 8. С. 1473–1482.
11. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. К вопросу об учете матричного эффекта при рентгено-спектральном микроанализе породообразующих минералов // Журн. аналитической химии. 2018. Т. 73. С. 28–36.
 12. Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З., Рыбин А.В., Кулаков И.Ю. Вода в родоначальных базальтовых магмах вулкана Меньший Брат (о. Итуруп, Курильские острова) // Докл. АН. 2019. Т. 484, № 1. С. 93–97.
 13. Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З., Секисова В.С. Рёнит-содержащая ассоциация из расплавных включений как индикатор эволюции магнезиальных базальтов вулкана Меньший Брат (о. Итуруп) // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. Всерос. конф., посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого акад. Д.С. Коржинского, г. Москва, 7–9 октября 2019 г.: Материалы конф. М.: ИГЕМ РАН, 2019. С. 130–132.
 14. Озеров А.Ю., Арискин А.А., Бармина Г.С. К проблеме генетических взаимоотношений высокоглиноземистых и высокомагнезиальных базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // Докл. АН. 1996. Т. 350, № 1, С. 104–107.
 15. Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А. Микротермокамера / Авт. Свидетельство № 1562816 СССР от 07.05.1990.
 16. Остапенко В.Ф. Геологическое строение кальдер Медвежья и Заварицкого и связь с ними полезных ископаемых: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1969.
 17. Рыбин А.В., Чибисова М.В., Смирнов С.З., Мартынов Ю.А., Дегтерев А.В. Петрохимические особенности вулканических комплексов кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Курильские острова) // Геосистемы переходных зон. 2018. Т. 4, № 2. С. 377–385.
 18. Федотов С.А., Флеров Г.Б., Чирков А.М. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976. М.: Изд-во Наука, 1984. 637 с.
 19. Хубуная С.А., Богоявленский С.О., Новгородцева Т.Ю., Округина А.И. Минералогические особенности магнезиальных базальтов как отражение фракционирования в магматической камере Ключевского вулкана // Вулканология и сейсмология. 1993. № 3. С. 46–68.
 20. Хубуная С.А., Гонтовая Л.И., Москалёва С.В., Соболев А.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В., Кузьмина О.В. Оливины и пироксены магнезиальных и высокоглинозёмистых базальтов и андезитбазальтов вулкана Ключевской – показатели процессов фракционной кристаллизации в малоглубинном периферическом очаге: Материалы конф., посвящённой Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2012. С. 1–10.
 21. Чугаев А.В., Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В., Еремина А.В., Источники рудообразующего флюида фумарол вулкана Кудрявый (Курильские острова): изотопный состав свинца в газовых конденсатах и минералах сублиматов // Докл. АН. 2007, Т. 412, № 5. С. 685–688.
 22. Шарыгин В.В., Котай К., Сабо Ч., Тимина Т.Ю., Тёрёк К., Вапник Е., Кузьмин Д.В. Рёнит в щелочных базальтах: включения расплава в фенокристах оливина // Геология и геофизика. 2011. Т. 52, № 5, С. 1695–1717.
 23. Шевко А.Я., Гора М.П., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З., Тимина Т.Ю. Оливин-анортитовые сферолиты вулкана Кудрявый (о. Итуруп) // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит: Материалы Третьей Всерос. конф. с междунар. участием, г. Владивосток, 20–23 сентября 2016 г. Владивосток, 2016. С. 262–265.
 24. Шевко А.Я., Смирнов С.З., Гора М.П., Кузьмин Д.В., Тимина Т.Ю. Низкотитанистый аналог рёнита в расплавных включениях из оливин-анортитовых сферолитов вулкана Кудрявый (о. Итуруп): Материалы XVII Всерос. конф. по термобарогеохимии, посвященной 80-летию со дня рождения д-ра геол.-минер. наук Феликса Григорьевича Рейфа (1936–2008), г. Улан-Удэ, 12–17 сентября 2016 г. Улан-Удэ: ГИН СО РАН, 2016. С. 186–188.
 25. Baker D.R., Eggler D.H. Fractionation paths of Aleutians high-alumina basalts: Constraints from phase relations // J. Volcanology and Geothermal Research. 1983. N 18. P. 387–404.
 26. Boivin P. Données expérimentales préliminaires sur la stabilité de la rhönite à 1 atmosphère. Application aux gisements naturels // Bull. de Minéralogie. 1980. N 103. P. 491–502.
 27. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M. Rhönite: structural and microstructural features, crystal chemistry and polysomatic relationships // European Journ. Mineralogy. 1990. V. 2, N 2. P. 203–218.
 28. Brophy J.G., Marsh B.D. On the origin of high-alumina basalt and the mechanics of melt extraction // J. Petrology. 1986. V. 27, N 4. P. 763–789.
 29. Deer W.A., Howie R.A., Zussman, J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals // Longman Scientific & Technical, Harlow, UK, 1992.
 30. Draper D.S., Johnston A.D. Anhydrous PT phase relations of an Aleutian high-MgO basalt: an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1992. N 112. P. 501–519.
 31. Grapes R., Keller J., Fe²⁺-dominant rhonite in undersaturated alkaline basaltic rocks, Kaiserstuhl volcanic complex, Upper Rhine Graben, SW Germany // European Journ. Mineralogy. 2010. V. 22, N 2. P. 285–292.
 32. Grew E.S., Halenius U., Pasero M., Barbier J. Recommended nomenclature for the sapphirine and surinamite groups (sapphirine supergroup) // Mineralogical Magazine. 2008. V. 72, N 4. P. 839–876.
 33. Gust D.A., Perfit M.R. Phase relations of a high-MgO basalt from the Aleutians Island Arc: Implications for primary island arc basalts and high-Al basalts // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 97, N 1. P. 7–18.
 34. Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle. Spinel mineral group. // Oxide minerals: Petrologic and magnetic significance (D.H. Lindsley, editor). Reviews in mineralogy // Mineralogical society of America. 1991. V. 25. P. 355–416.
 35. Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Varela M.E., Iizuka, Y. Kuratite, Ca₄(Fe²⁺10Ti₂)O₄[Si₈Al₄O₃₆], the Fe²⁺-analogue of rhönite, a new mineral from the D’Orbigny angrite meteorite // Mineralogical Magazine. 2016. N 80. P. 1067–1076.
 36. Johnston A.D., Stout J.H. Compositional variation of naturally occurring rhoenite // American Mineralogist. 1985. N 70 (11–12). P. 1211–1216.
 37. Johnston A.D. Anhydrous P-T phase relations of near-

- primary high-alumina basalt from the South Sandwich Islands: Implications for the origin of island arcs and tonalite-trondjemite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1986. V. 92, N 1. P. 24–38.
38. Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I., Taran Y.A., Steinberg G.S. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudryavy volcano // *Nature*. 1994. N 369. P. 51–52.
 39. Kuno H. High-alumina basalt // *J. Petrology*. 1960. V. 1, N 2. P. 121–145.
 40. Kunzmann T. Mineralchemie, Paragenese und Stabilität in alkali basaltischen Vulkaniten, Ein Beitrag zur Mineralogenese der Rhönit-Änimagnit-Mischkristallgruppe // *Dissertation Universität München*. 1989. P. 151.
 41. Kunzmann T. The aenigmatite-rhönite mineral group // *European Journ. Mineralogy*. 1999. N 11 (4). P. 743–756.
 42. Kyle P., Price R. Occurrences of Rhiinite in Alkaline Lavas of the McMurdo Volcanic Group, Antarctica, and Dunedin Volcano, New Zealand // *American Mineralogist*. 1975. N 60. P. 722–725.
 43. Lacroix M.A. Sur la rhö du Puy de Barneire à Saint-Sandoux // *Bull. de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*. 1909. V. 32. P. 325–331.
 44. Magonthier M.C., Velde D. Mineralogy and petrology of some Tertiary leucite-rhönite basanites from central France // *Mineralogical Magazine*. 1976. V. 40, N 316. P. 817–826.
 45. Monkawa A., Mikouchi T., Matsuyama F., Koizumi E., Miyamoto M., Ohsumi K. Multiple micro-area analyses of rhönite at the opacite rims of kaersutites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003. V. 18, N 67. P. 301–350.
 46. Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // *Canadian Mineralogist*. 1989. N 27. P. 143–156.
 47. Nye C.J., Reid M.R. Geochemistry of primary and least fractionated lavas from Okmok volcano, Central Aleutians: Implications for arc magmagenesis // *J. Geophysical Research*. 1986. V. 91, N B10. P. 10271–10287.
 48. Ozerov A.Y. The evolution of high-alumina basalts of the Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia, based on microprobe analyses of mineral inclusions // *J. Volcanology and Geothermal Research*. 2000. V. 95, N 1. P. 65–76.
 49. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of the rhönite-kuratite series in paralavas from a new combustion metamorphic complex in the Choir-Nyalga basin (Central Mongolia): composition, mineral assemblages and formation conditions // *Mineralogical Magazine*. 2017. V. 81, N 4. P. 949–974.
 50. Perfit M.R., Gust D.A., Bence A.E., Arculus R.J., Taylor S.R. Chemical characteristics of island-arc basalts: Implications for magma sources // *Chemical Geology*. 1980. V. 30, N 3. P. 227–256.
 51. Plank T., Kelley K.A., Zimmer M.M., Hauri E.H., Wallace P.J. Why do mafic magmas contain ~4 wt. % water on average? // *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. N 364. P. 168–179.
 52. Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 3-4, N 272. P. 541–552.
 53. Schiano P., Clocchintti R., Boivin P., Medard E. The nature of melt inclusions inside minerals in an ultramafic cumulate from Adak volcanic center, Aleutian arc: Implications for the origin of high-Al basalts // *Chemical Geology*. 2004. V. 203, N 1-2. P. 169–179.
 54. Soellner J. Über Rhönite, ein neues aenigmatitähnliches Mineral und über die Verbreitung desselben in basaltischen Gesteinen 24 // *Neues Jahrbuch Für Mineralogie Abhandlungen*. 1907. N 24. P. 475–547.
 55. Thompson R.N. Some high-pressure pyroxenes // *Mineralogical Magazine*. 1974. V. 39, N 307. P. 768–787.
 56. Treiman A.H. Rhönite in Luna 24 pyroxenes: First find from the Moon, and implications for volatiles in planetary magmas // *American Mineralogist*. 2008. V. 2-3, N 93. P. 488–491.

Рекомендована к печати Ю.А. Мартыновым

после доработки 26.02.2024 г.

принята к печати 14.03.2024 г.

I.R. Nizametdinov, S.Z. Smirnov, A.Ya. Shevko, D.V. Kuzmin, A.A. Kotov, V.S. Sekisova, T.Yu. Timina

High-alumina daughter parageneses from melt inclusions in olivine of Kudryavy and Menshiy Brat volcanoes (Medvezhya caldera, Iturup Island)

For the first time, high-alumina mineral associations including rare minerals of the rhönite-kuratite series were found in post-caldera lava flows of the Kudryavy and Menshiy Brat volcanoes (Kuril Islands). These lava flows are composed of olivine-bearing basalts and andesite-basalts of the calc-alkaline series. Partially crystallized olivine-hosted melt inclusions in these rocks contain high-alumina daughter phases. Residual glass with up to 25 wt% Al_2O_3 , Al-pyroxenes and spinel with minerals of the rhönite subgroup were identified. The rhönite-kuratite series minerals are characterized by strong variations in Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Si, as well as very low Ti, which makes it possible to name it a low-Ti Fe^{2+} analogue of rhönite with the formula $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_4(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn})_{12}\text{O}_4[\text{Si}_{8.2}\text{Al}_{3.8}\text{O}_{36}] - (\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_4(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_{12}\text{O}_4[\text{Si}_{6.78}\text{Al}_{5.22}\text{O}_{36}]$. It is assumed that high-alumina daughter phases form in olivine-hosted melt inclusions through water accumulation in the trapped melts during crystallization of the host olivine on the walls of melt inclusions. Water-rich melts can inhibit early crystallization of plagioclase, which promotes enrichment of the residual melt in Al_2O_3 .

Key words: rhönite, melt inclusions, olivine, basalts, Kudryavy Volcano, Kuril Islands.