

## Экспериментальная оценка коэффициентов распределения мелилит–расплав TR, Ni, Mn

А. М. Асавин, Д. А. Тюрин, В. Г. Сенин

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

[aalex06@inbox.ru](mailto:aalex06@inbox.ru)

Измерены коэффициенты распределения пироксен-расплав, мелилит-расплав редких элементов полученные при экспериментальном плавлении мелилит-содержащих расплавов. Полученные данные по распределению Zr, Hf, TR, Ni, Co Mn сопоставляются с оценками коэффициентов распределения в природных порфиридных мелилит-содержащих вулканитах. Сопоставление полученных данных и анализ литературных источников показывают возможность изменения соотношений Zr/Hf, Th/U, Ni/Co при фракционировании мелилита и пироксена в высококальциевых расплавах за счет выявленной значительной разницы в величине их коэффициентов распределения.

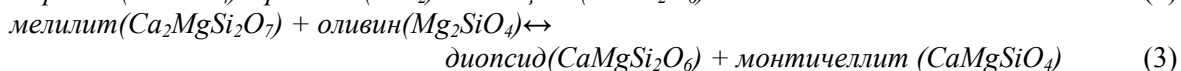
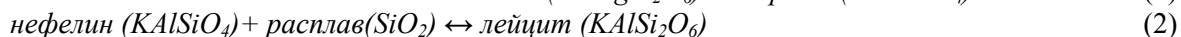
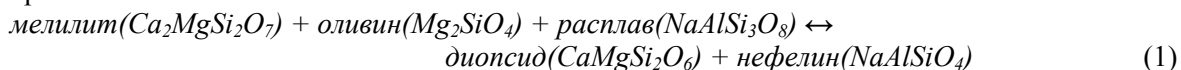
*Ключевые слова:* коэффициент распределения редких элементов, мелилит, дифференциация щелочных расплавов.

**Ссылка:** Асавин, А.М., Д. А. Тюрин, В. Г. Сенин (2012), Экспериментальная оценка коэффициентов распределения мелилит–расплав TR, Ni, Mn, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG

Одной из фундаментальных проблем геохимии является генезис и условия формирования ларнит нормативных расплавов. Интерес к этому типу магм обусловлен тем, что с ними связан ряд крупных редкоэлементных месторождений (Ковдор, Гулинская интрузия, Африканда). В парагенезисе с ними наблюдаются карбонатитовые комплексы. Вулканиты такого состава довольно редкие породы, наиболее известные регионы где они широко распространены это Африканская провинция центральных рифтов [Герасимовский & Поляков, 1974; Bailey et al., 2005] и Маймеча Котуйская провинция [Жук-Почекутов и др., 1975; Бутакова & Егоров, 1962; Егоров, 1969; Rass, 2008], Кольская провинция [Ivanikov et al., 1998; Beard et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Арзамасцев и др., 2009], Рейнский грабен [Hegner et al., 1996; Wilson et al., 1995; Dunworth & Wilson, 1998; Ulianov et al., 2007]. Эти же породы относятся к фойдитовому типу первичных магм океанических островов. Они представлены на о-вах Триндади, Зеленого Мыса, Фернандо де Норонья, Гавайи, Гран Канария. Оценка коэффициенты распределения редких элементов (Кр) для этих расплавов представляет значительный интерес как для понимания процессов фракционирования редких элементов, так и для оценки влияния высокой щелочности расплава на вариации Кр.

Мы исследовали несколько природных образцов порфиридных мелилитов (с порфирированными вкраплениями пироксена и мелилита) и кроме того провели несколько изотермических опытов с расплавом близким к турьяиту из Маймеча Котуйской провинции и мелилитовому нефелиниту из Африканской провинции (обр. 11073).

Сложность оценки трендов фракционирования мелилитовых расплавов объясняется наличием перетектических реакций [Schairer et al., 1962; Yoder, 1967; Gee & Sack, 1988] в фазовой системе описывающей кристаллизацию высококальциевых недосыщенных кремнеземом магм:



Кроме того главные фазы кристаллизующиеся – мелилит и пироксен, характеризуются переменным составом, широкой смесимостью компонентов, что увеличивает неопределенность в оценке состава остаточных расплавов при фракционировании (табл.2).

# АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

**Таблица 1.** Составы пород (val), основных масс (om) и стекол из микровключений (Liq) порфиридных вкрапленников

| Образец | фаза | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO   | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Сумма  |
|---------|------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------|
| 87_50   | val  | 36.52            | 1.77             | 12.07                          | 10.14 | 0.143 | 8.65  | 20.57 | 5.24              | 2.09             | 0.44                          | 98.96  |
| 87_51   | val  | 34.97            | 2.47             | 8.78                           | 10.31 | 0.234 | 25.86 | 11.17 | 3.83              | 0.349            | 0.416                         | 99.08  |
| 87_51   | om   | 36.24            | 2.46             | 9.75                           | 10.77 | 0.27  | 24.68 | 10.68 | 2.485             | 0.92             | 0.045                         | 98.58  |
| 87_51   | om   | 35.85            | 2.92             | 9.06                           | 10.43 | 0.265 | 26.78 | 11.78 | 1.25              | 0.87             | 0.028                         | 99.51  |
| 87_49   | val  | 39               | 1.94             | 11.94                          | 8.696 | 0.11  | 9.19  | 16.61 | 5.58              | 1.526            | 0.178                         | 98.43  |
| 87_49   | om   | 38.07            | 2.18             | 11.49                          | 9.42  | 0.114 | 9.4   | 21.16 | 4.52              | 1.37             | 0.084                         | 99.26  |
| 87_49   | Liq  | 36.2             | 3.5              | 2.62                           | 23.41 | 0.085 | 0.64  | 33.5  | 0.011             | 0.018            |                               | 99.83  |
| 87_49   | Liq  | 33.5             | 8.76             | 2.71                           | 20.18 | 0.069 | 1.39  | 33.3  | 0.0237            | 0.007            |                               | 101.42 |
| 87_48   | val  | 37.25            | 2.24             | 10.88                          | 10.29 | 0.13  | 8.65  | 20.37 | 4.18              | 1.55             | 0.13                          | 101.42 |
| 87_48   | om   | 44.11            | 0.015            | 8.716                          | 2.564 | 0.1   | 7.66  | 33.32 | 3.426             | 0.081            |                               | 98.98  |
| 87_48   | om   | 43.93            | 0.018            | 8.283                          | 2.46  | 0.099 | 8.13  | 33.89 | 3.04              | 0.089            |                               | 100.39 |
| 87_48   | Liq  | 40.62            | 5.237            | 16.05                          | 6.31  | 0.009 | 16.74 | 9.72  | 1.928             | 2.87             |                               | 100.21 |
| 87_48   | Liq  | 40.73            | 5.202            | 15.58                          | 6.69  | 0.04  | 15.44 | 12.32 | 1.914             | 1.66             |                               | 101.49 |
| 87_48   | Liq  | 40.89            | 5.015            | 15.33                          | 6.51  | 0.044 | 15.93 | 12.48 | 1.94              | 1.56             |                               | 99.43  |
| 87_48   | Liq  | 51.96            | 0.415            | 7.75                           | 4.86  | 0.11  | 17.23 | 16.3  | 0.986             | 0.077            |                               | 100    |
| 0014    | om   | 41.18            | 3.16             | 6.94                           | 12.7  | 0.167 | 12.15 | 10.94 | 3.4               | 2.17             | 0.56                          | 98.07  |
| 0014    | val  | 39.08            | 1.896            | 6.82                           | 12.49 | 0.146 | 15.6  | 15.2  | 3.48              | 2.05             | 0.67                          | 99.93  |
| 0014    | val  | 38.88            | 1.857            | 6.69                           | 12.46 | 0.156 | 15.75 | 15.12 | 3.47              | 2.02             | 0.656                         | 99.56  |
| турьяит | val  | 41.84            | 3.18             | 7.4                            | 13.03 | 0.21  | 14.64 | 15.34 | 2.25              | 2.07             |                               | 99.96  |
| 11073   | val  | 41.14            | 9.697            | 3.25                           | 10.93 | 0.132 | 9.88  | 11.44 | 1.93              | 4.901            | 0.96                          | 97.93  |
| 11073   | om   | 39.22            | 8.54             | 1.79                           | 13.58 | 0.18  | 16.11 | 14.54 | 2.24              | 1.82             |                               | 98.02  |
| 11512   | val  | 34.86            | 7.05             | 4.034                          | 12.3  | 0.191 | 15.07 | 16.12 | 1.44              | 4.07             | 1.028                         | 98.78  |
| 11512   | om   | 40.53            | 9.21             | 3.41                           | 11.32 | 0.141 | 9.89  | 11.81 | 2.24              | 5.345            | 1.147                         | 97.83  |
| 11511   | val  | 35.8             | 6.87             | 4.079                          | 12.13 | 0.187 | 14.32 | 16.5  | 1.5               | 3.5              | 1.014                         | 99.31  |
| 11515   | val  | 36.31            | 7.25             | 3.827                          | 11.84 | 0.183 | 15.53 | 15.59 | 1.27              | 3.76             | 0.986                         | 100.07 |
| M6538   | val  | 40.58            | 9.72             | 2.59                           | 0.057 | 11.6  | 0.126 | 10.39 | 14.61             | 3.74             | 1.186                         | 98.66  |

**Таблица 2.** Составы (вес. %) минералов-вкрапленников в мелилититах

| Минерал                        | Клинопироксен (Срх) |        |        |        | Мелилит (Mell) |        |        |        |        |
|--------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|
|                                | 11073               | 87_48  |        |        |                |        |        |        |        |
| SiO <sub>2</sub>               | 51.5                | 39.04  | 38.49  | 37.87  | 38.96          | 44.97  | 45.06  | 44.23  | 44.59  |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.5                 | 0.06   | 0.09   | 0.04   | 0.10           | 0.00   | 0.03   | 0.01   | 0.00   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.5                 | 14.85  | 11.71  | 16.98  | 16.59          | 8.34   | 8.35   | 8.59   | 8.08   |
| FeO                            | 4.51                | 5.70   | 13.71  | 3.91   | 4.37           | 1.66   | 2.60   | 2.69   | 2.37   |
| MnO                            | 0.1                 | 0.01   | 0.12   | 0.07   | 0.07           | 0.06   | 0.04   | 0.05   | 0.04   |
| MgO                            | 15.5                | 3.74   | 0.21   | 3.84   | 3.47           | 8.27   | 7.61   | 7.70   | 7.98   |
| CaO                            | 23.5                | 36.48  | 35.56  | 37.00  | 36.38          | 33.25  | 32.91  | 33.31  | 33.61  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.5                 | 0.04   | 0.04   | 0.08   | 0.06           | 3.39   | 3.33   | 3.34   | 3.27   |
| K <sub>2</sub> O               |                     | 0.03   | 0.03   | 0.18   | 0.00           | 0.04   | 0.08   | 0.09   | 0.07   |
| NiO                            |                     | 0.026  | 0.028  | 0.041  | 0              | 0.03   | 0      | 0      | 0      |
| Total                          | 100.6               | 100.57 | 101.35 | 100.33 | 100.41         | 100.09 | 100.25 | 100.24 | 100.22 |
| xAk                            |                     |        |        |        |                | 59.9   | 55.5   | 54.9   | 58.5   |
| xGe                            |                     |        |        |        |                | 8.5    | 8.9    | 9.6    | 8.3    |
| xNaGe                          |                     |        |        |        |                | 34.3   | 34.1   | 33.8   | 32.9   |
| xFeAk                          |                     |        |        |        |                | 7.3    | 11.5   | 11.8   | 10.3   |
| Summ cation                    |                     |        |        |        |                | 5.2    | 5.2    | 5.2    | 5.2    |

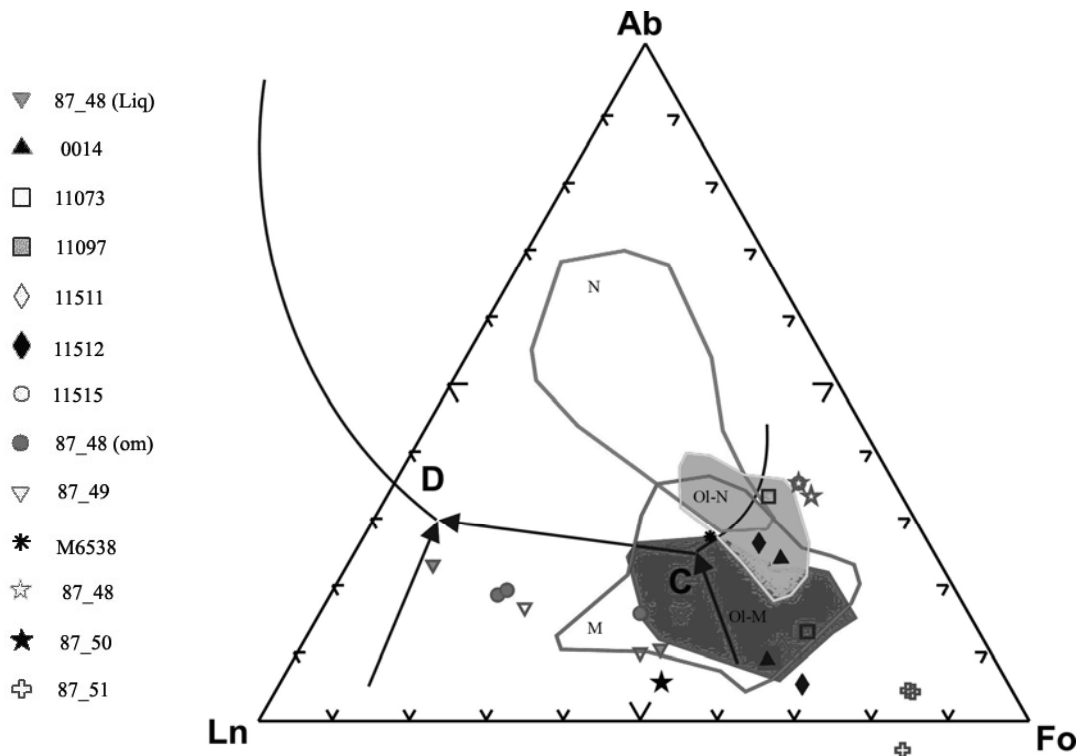
Состав мелилита рассчитывался на 5 катионов и 7 кислорода. Обозначение миналов: xAk – акерманит xGe – геленит, xNaGe – Na-мелилит, xFeAk –железистый акерманит)

На диаграмме Ln–Fo–An составы исследованных нами природных вулканитов располагаются вблизи от линий перетектической реакции (1) и котектик Ol–Mell и Срх–Ol (рис.1).

В точке С расплав насыщенный мелилитом и оливином начинает реагировать с образованием пироксена и в процессе исчерпывания оливина движется в направлении к точки

## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

D. В районе точки C проходит температурный барьер (Ab–Di перетектика) разделяющий мелилит-пироксеновые расплавы от нефелин-пироксеновых. Положение этой точки пока не очень определено (примерные температуры в модельных системах 1140С). Принципиально важно, что в зависимости от условий и первичного состава расплава дифференциация может пойти по разным направлениям в сторону более высококальциевых и калиевых расплавов с воластонитом и мелилитом (точка D), или в сторону менее щелочных фонолитовых дериватов с полевошпатовым окончанием. Интересно отметить, что исследованные африканские образцы располагаются справа от точки и следовательно фракционируют к фонолитовой эвтектике, тогда как образцы Маймеча Котуйской провинции дают более щелочной и недосыщенный тренд.



**Рис. 1.** Составы исследованных мелилититов на диаграмме La–Ab–Fo [Peterson 1989] Линии ограничивают поля: М – мелилититы; Ol-N (светло-серое поле) – оливиновые нефелиниты (меланефелиниты); Ol-M (темно-серое поле) – оливиновые мелилититы. Наши составы см легенду. Черные линии показаны псевдо котектические линии и перетектическая линия реакции: D-C (1)

Мы провели опыты с расплавом мелилитового нефелинита (образец 11073) и турьяита. Для опытов использовалась трубчатая изотермическая печь конструкции Л. Д. Кригмана. Порошки образцов помещали в платиновые капсулы диаметром 0.05 мм. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200мг. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Так как опыты проводились при неконтролируемой фугитивности кислорода – на воздухе, мы оцениваем ее на уровне буфера  $NNO+1$  (буфер  $Ni+O_2=NiO$ ). В мелилитовый нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 вес.%. Эти смеси плавил при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течение часа) после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации между минералами и жидкостью. Измерения профилей концентрации Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах показали гомогенное распределение вокруг кристаллов вкрапленников. В продуктах опыта для анализа были доступны клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq), в турьяите кроме того мелилит (Mell), бадделейт (Bd). В турьяите проводился расчет доли остаточного расплава на каждом из

## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

изотермальных сечений, для чего использовались решения по методу наименьших квадратов системы линейных уравнений построенных по содержаниям основных компонентов в минеральных фазах опыта и стекле. В мелилитовом нефелините количества стекла было достаточно велико даже при низкотемпературных опытах.

Результаты опытов анализировались на микрозонде, в том числе использовалась специально разработанная нами методика для анализа при низких содержаниях Zr и Hf [Сенин и др., 1989]. Для анализа на TR продуктов опытов с турьяитом использовалась лазерная и искровая масс-спектрометрия (SMS) [Рамендик и др., 1989]. Опыты показали, что в сухих окислительных условиях мелилит в нефелинитовых расплавах не кристаллизуется. Только в более недосыщенных расплавах, таких как турьяит появляется мелилит. При понижении температуры расплав попадает в область перетектической реакции – мелилит исчезает, остается пироксен. Как будут меняться величины K<sub>p</sub> в этих условиях? Это должны были показать наши исследования.

### Равновесия пироксен-расплав

Мы выявили очень высокие значения K<sub>p</sub> для Zr и особенно для Hf в равновесиях пироксен–расплав в опытах с нефелинитом (рис.2).

**Таблица 3.** Условия и продукты экспериментов по плавлению

| № опыта                               | Время выдержки (часы) | T°С  | Фазовый состав       | % доля стекла в продукте закалки |
|---------------------------------------|-----------------------|------|----------------------|----------------------------------|
| Мелилитовый нефелинит (образец 11073) |                       |      |                      |                                  |
| 06                                    | 88                    | 1260 | Liq–Ol–Mgt           |                                  |
| 05                                    | 92                    | 1230 | Liq–Ol–Mgt           |                                  |
| 02                                    | 48                    | 1212 | Liq–Ol–Cpx–Mgt+Bd    |                                  |
| 04                                    | 94                    | 1180 | Liq–Ol–Cpx–Mgt+Bd    |                                  |
| 08                                    | 111                   | 1165 | Liq–Ol–Cpx–Mgt+Bd    |                                  |
| 03                                    | 157                   | 1150 | Liq–Ol–Cpx–Mgt+Bd    |                                  |
| Турьяит                               |                       |      |                      |                                  |
| 7,8                                   | 24                    | 1250 | Liq–Ol–Mgt           | 90                               |
| 13,16                                 | 48-72                 | 1220 | Liq–Ol–Mell–Mgt      | 40                               |
| 5,6                                   | 24                    | 1212 | Liq–Ol– Cpx–Mell–Mgt | 30                               |
| 12,17,18                              | 48-72                 | 1204 | Liq–Ol–Cpx–Mell–Mgt  | 40                               |
| 20                                    | 48                    | 1180 | Liq–Ol–Cpx–Mell–Mgt  | 10                               |
| 3                                     | 120                   | 1150 | Liq–Ol–Cpx–Mgt–?Ne   | 0                                |

(Mgt– магнетит; Bd –бадделлит; Ne – нефелин)

Экспериментально K<sub>p</sub> пироксена в мелилититовых расплавах практически не исследовались. Из экспериментальных данных можно упомянуть работы [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] в которых показано возрастание K<sub>p</sub> редкоземельных элементов при росте содержания в пироксене минала Чермака в высоко кальциевых расплавах. Величины Zr и Hf полученные в работе [Hill et al., 2000] также очень велики, сохраняется и большая разница в значениях (почти на порядок величин) между ними. Кроме того опубликовано несколько работ по исследованию равновесий в недосыщенных кремнеземом расплавах. Например, в работах [Green et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995; Blundy & Dalton, 2000; Adam & Green, 2001] проводилось исследование распределение редких элементов пироксена с карбонатитовыми расплавами которые также можно рассматривать как некий аналог высоко кальциевых щелочных магм. В работе [Hill et al., 2000] исследован модельный кимберлитовый расплав. За исключением работы [Klemme et al., 1995] в этих равновесиях также наблюдается большая разница между K<sub>p</sub> Zr и Hf и значения K<sub>p</sub> выше чем в расплавах нормальной щелочности.

Также очень мало данных по K<sub>p</sub> пироксена в природных мелилитовых расплавах. Мы определили K<sub>p</sub> для пироксена в природном мелилитовом-нефелините обр.11073. На рис.3.

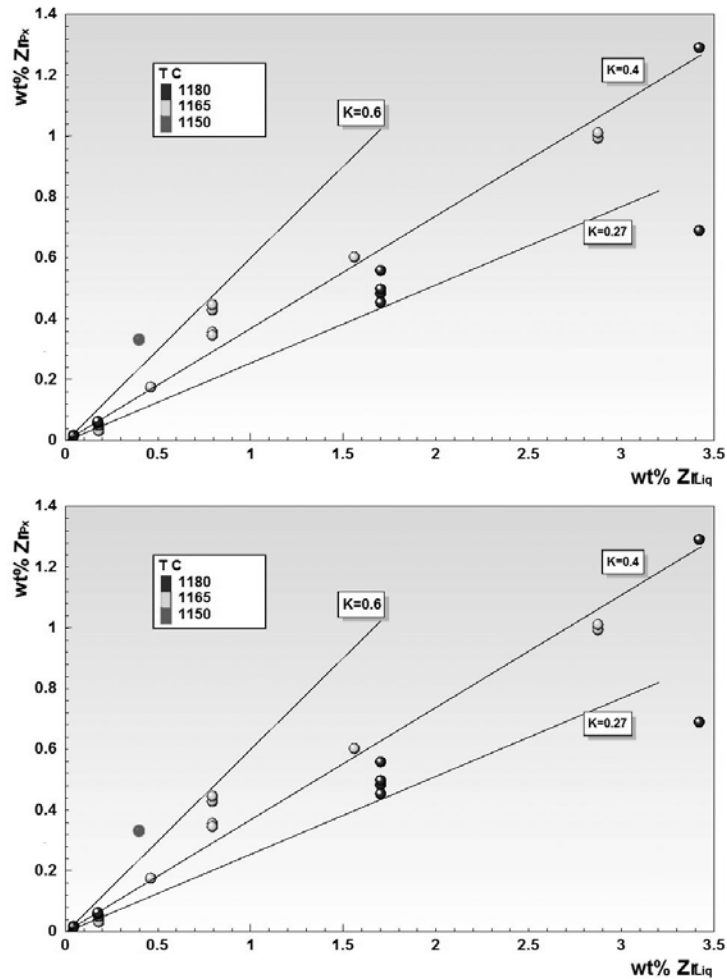
## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

приведены наши данные по Кр и литературные данные в аналогичных высоко кальциевых расплавах с мелилитом. Видно, что величины Кр колеблются в широких пределах.

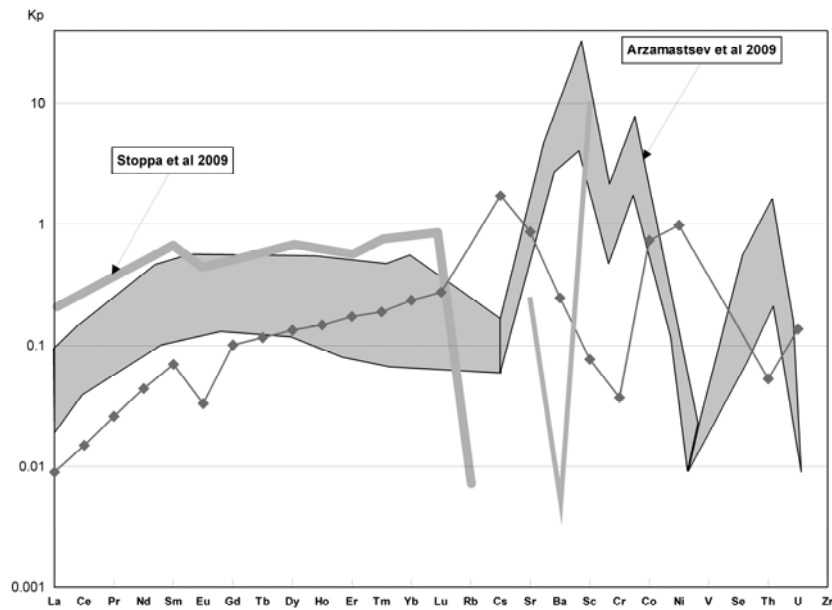
Кроме этого есть еще ряд данных по Кр в лампроитовых высококальциевых расплавах в том числе и природных [Foley, 1996; Foley & Jenner, 2004]. Хотя последние расплавы обычно имеют специфический состав - достаточно высокие содержания кремнезема и щелочей при низком кальции.

Данные по природным вулканитам достаточно сильно отличаются от величин полученных в экспериментальных условиях.

Во-первых, оцененные Кр TR имеют самые низкие величины из имеющихся в литературе. Во-вторых, Кр тяжелых редких земель относительно легких монотонно повышается (наклон кривой на график Кр постоянен) в отличие от литературных данных где от La к Sm Кр повышается а затем наклон исчезает, а для Er-Lu возможно уменьшение величины Кр.



**Рис. 2.** Коэффициенты распределения (цифры в квадратах) Zr и Hf пироксен–расплав при разных температурах

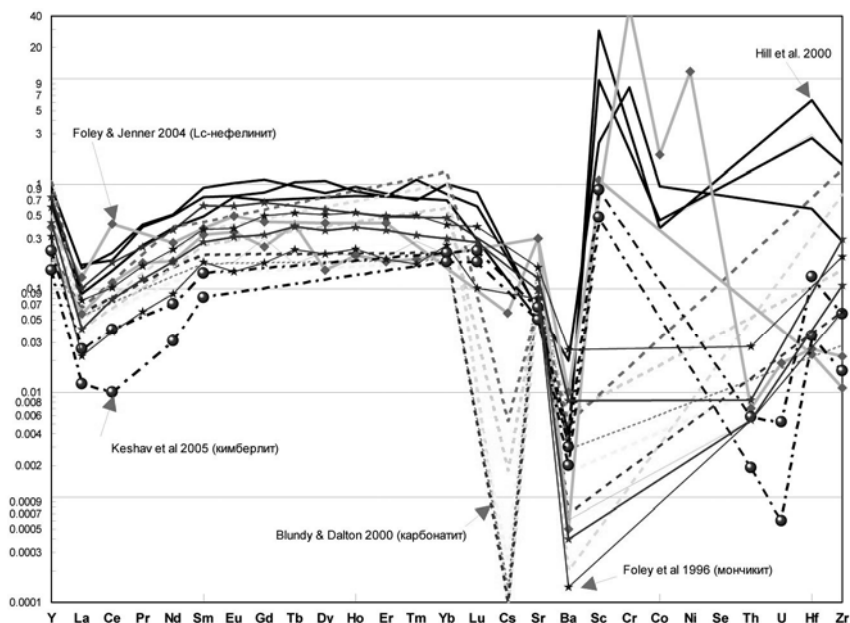


**Рис. 3.** Кр пироксена измеренные нами в обр.11073 (линия с точками ромбов) и литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – широкая серая линия- интервал значений для меллитовых нефелинитов; [Arzamastsev et al., 2009] – серая область, для образцов турьяита из Турьего мыса и меллитита из Кайзерштуль

В-третьих, для нашего образца весьма характерен минимум для Кр европия. Наиболее близки к полученным результатам Кр из кимберлита полученные при высоком давлении (6 GPa) [Hill et al., 2000]. Однако эти эксперименты проводились при высоких температурах (понижение величины Кр), а судя по оцененным нами температурам равновесия в нашем случае следовало бы ожидать более высоких величин Кр редкоземельных элементов.

Необычно высокий Кр цезия скорее всего можно отнести случайной ошибке поскольку данные [Blundy & Dalton, 2000] указывают, что Кр этого элемента одни из самых низких для клинопироксена, что разумно с точки зрения изоморфизма.

Величина Кр стронция очень близкая к 1 по-видимому соответствует действительности, аналогичные значения получены [Arzamastsev et al., 2009], а более низкие величины по данным [Stoppa et al., 2009] попадают в интервал значений на графике 3.17. Резкое превышение Кр Sr над Ba (по-видимому, для этого элемента величина Кр пироксена одна из самых низких) подтверждается и экспериментами и данными [Stoppa et al., 2009].



## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

**Рис. 4.** Кр пироксена по литературным данным: [Blundy & Dalton, 2000] тонкие серые штриховые линии - карбонатиты; черные сплошные линии - пироксены с высоким содержанием минала Чермака [Hill et al., 2000]; черные штрих пунктирные линии с шариками маркерами - эксперимент с аналогом кимберлитового расплава при давлении 6 GPa [Keshav et al., 2005]; линии с маркерами звездочками - природный лейцитовый нефеленит [Foley & Jenner, 2004].

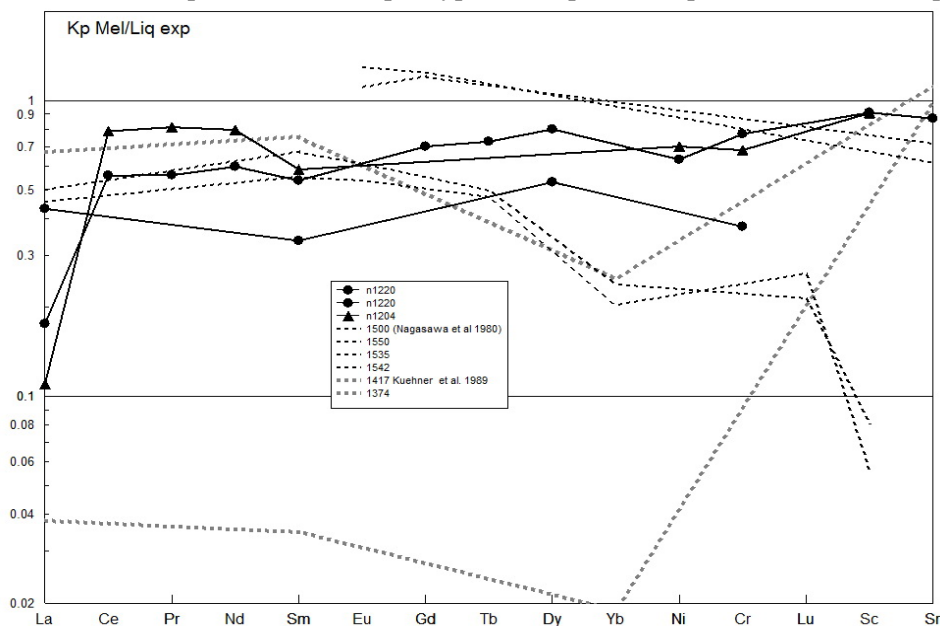
Противоречивая информация получена для скандия. Эксперименты показывают, что Кр для него может значительно превышать 1, а наши данные имеют значения порядка 0.1.

Также очень противоречивы данные по Кр Sr, Co, Ni. Наши величины меньше 1, а в литературе имеются как аналогичные, так и значительно превышающие 1 значения.

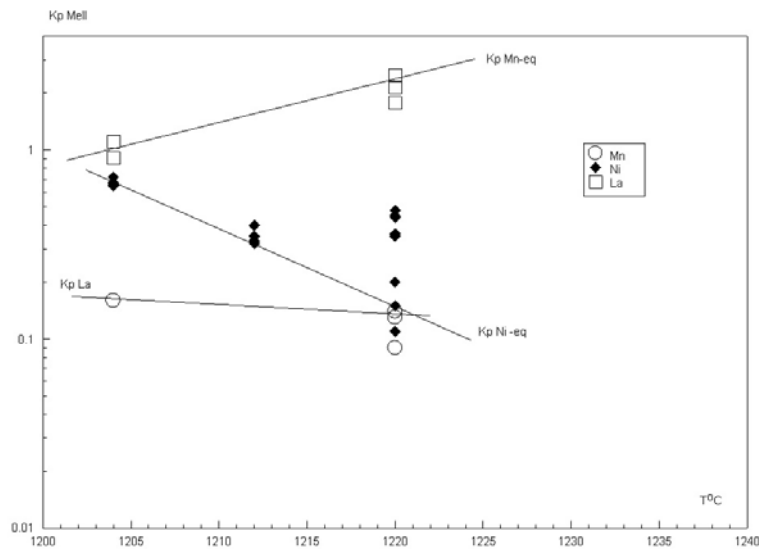
Редкие литофильные элементы также характеризуются очень широким интервалом значений, причем весьма часто выявляется большая разница между Кр парных элементов. В основном  $Kr\ Hf > Zr \gg Nb, Th > U$ . Все это создает большие возможности для изменения отношений парных редких элементов при фракционировании. Интересно подчеркнуть, что в экспериментах [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] с пироксенами, содержащими высокую долю Чермакового минала, получены высокие величины Кр цирконии и гафния, даже превышающие 1. При таких условиях возможно даже обеднение расплава литофильными редкими элементами.

### Равновесия мелилит–расплав

Большой интерес представляют собой полученные данные по Кр мелилита, поскольку информации по величинам Кр этого минерала в природных расплавах крайне мало. На рис.5 показаны, измеренные нами, Кр в турьяите и ряд экспериментальных литературных данных.

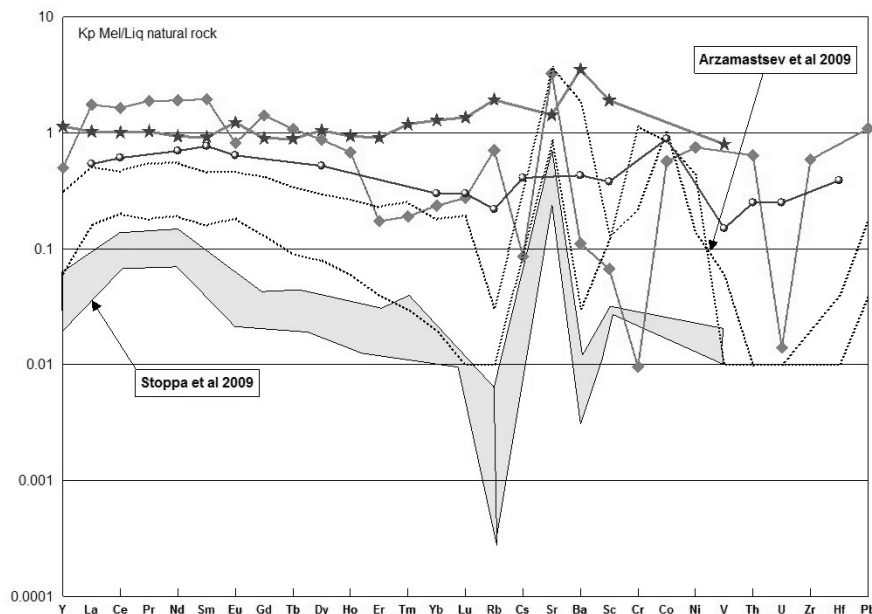


**Рис. 5.** Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным SMS анализа. Литературные экспериментальные данные штриховые линии [Nagasawa et al., 1980, Kuehner et al., 1989]



**Рис. 6.** Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины Кр) по данным микрозондового анализа

Полученные нами данные по Кр мелилита в природном турьяите (обр. 87\_48) и имеющиеся литературные величины расплавах представлены на рис.7. Наши данные соответствуют самым большим величинам Кр. Они сопоставимы с Кр редкоземельных элементов из угандита [Onuma et al., 1981] и к ним приближаются величина Кр из мелилититовых лаппилий [Stoppa et al., 2009]. Интересно также наличие отрицательной аномалии Eu и положительной Rb. Высокий уровень величин Кр изученного образца проявляется в значительно превышающем 1 Кр Sr и высоким Кр Pb. По этим характеристикам наш образец близок турьяиту изученному в работе [Arzamastsev et al., 2009]. Интересно отметить достаточно высокие (хотя и <1) величины Кр Co, Ni, Zr, велика разница между Кр Th и U.



**Рис. 7.** Кр мелилита оцененные нами для турьяита (обр.87\_48) – черная линия с точками ромбов. Литературные данные: [Stoppa et al., 2009] серое поле - интервал значений Кр для – лаппилий с карбонатом; [Arzamastsev et al., 2009] точечные тонкие черные линии - два состава для турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль; [Onuma et al., 1981] линия с круглыми точками – Кр в угандите из Заира.

Косвенное подтверждение возможности высоких Кр мелилита для редких элементов группы железа и некоторых литофильных элементов являются данные [Petibon, 1999]. В работе для равновесия мелилит–карбонатитовый расплав получены высокие Кр Th 0.52, Hf 0.11 Y 0.37.



## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

### Выводы

Полученные нами единичные оценки Кр пироксена и мелилита в высококальциевых расплавах и анализ литературных данных, прежде всего, дает картину слабой изученности закономерностей распределения редких элементов в равновесиях расплав-кристалл.

К достаточно определенным установленным закономерностям можно отнести – небольшое различие между Кр LTR и HTR для клинопироксена и обратное соотношение для мелилита.

Высокие Кр редкоземельных элементов мелилита и вероятно высокие Кр клинопироксена (из-за повышенного содержания Чермаковского компонента) в целом снижают темпы накопления некогерентных элементов при эволюции таких магм.

Очень важной особенностью является существенное различие Кр парных литофильных элементов. Для мелилита и пироксена установлена большая разница между Th и U, Zr и Hf.

Особенностью эволюции данных расплавов является наличие сложных перетектических реакций (особенно при участии летучих) между кристаллизующимися фазами, кинетические факторы по видимому приводят к распространенности в природных магмах неравновесных ассоциаций. При этом относительно невысокие температуры равновесий и небольшая разница между температурами перетектических и эвтектических точек делают малозначимым для вариаций Кр температурный фактор. Наибольшее значение приобретает влияние состава расплава и изменение состава кристаллизующихся фаз (мелилита, пироксена).

Следует подчеркнуть, что эволюция мелилитовых и нефелинитовых расплавов приводит к формированию пересыщенных щелочами агпайтовых расплавов, что в свою очередь обуславливает сильное изменение величин Кр.

### Литература

Бутакова, Е. Л., Л. С. Егоров (1962). Маймеча-Котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. В кн.: *Петрография Восточной Сибири. Сибирская платформа и ее северное обрамление.*, М. Изд-во АН СССР Т. 1. с. 417–587.

Герасимовский, В. И., А. И. Поляков (1974). Геохимия вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки. в кн. *Восточно-африканская рифтовая система.*, М., Наука, т.3 с.5–194.

Егоров, Л.С. (1969). Мелилитовые породы Маймеча-Котуйской провинции. *труды НИИИГА*, 1969, т.169, 247 с.

Жук-Почекутов, К. А., В. С. Гладких, Л. Н. Леонтьев (1975). Ассоциация щелочных базальтоидов Маймеча-Котуйской вулcano-плутонической формации. в кн. *"Петрология и геохимические особенности комплексов ультраосновных и щелочных пород"*, М. Наука, стр. 50–90.

Рамендик, Г. И., Б. М. Манзон, Д. А. Тюрин (1989). Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии. *Журнал Аналитической Химии.*, т.44, с. 996–1007

Сенин, В. Г., А. М. Асавин, Л. Н. Лазуткина, Н. В. Корсакова (1989). Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа. *Журн. аналит. Химии.*, № 9. С. 1671–1680.

Adam, J., T. Green (2001). Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites, *European Journal of Mineralogy*, v.13 (5), pp.815–827.

Arzamastsev, A. A., L. V. Arzamastseva, Bea, F., Montero (2009). Trace elements in minerals as indicators of the evolution of alkaline ultrabasic dike series: LA-ICP-MS data for the magmatic provinces of northeastern Fennoscandia and Germany, *Petrologiya*, v.17, N.1, pp.51–78.

Bailey, K., F. Lloyd, S. Kearns, F. Stoppa, N. Eby, A. Woolley (2005). Melilitite at Fort Portal, Uganda: Another dimension to the carbonate volcanism, *Lithos*, v.85 (1–4 SPEC. ISS.), pp. 15–25.

Beard, A. D., H. Downes, E. Hegner, S. M. Sablukov and V. R. Vetrin, et al. (1998). Mineralogy and geochemistry of Devonian ultramafic minor intrusions of the southern Kola Peninsula, Russia: implications for the petrogenesis of kimberlites and melilitites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v.130, N.3–4, pp.288–303

Blundy, J. and J. Dalton (2000). Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.139: pp.356–371.

## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Dunworth, E. A. and K. Bell (2003). The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: mineral chemistry of an ultramafic–alkaline–carbonatite intrusion, *Mineralogical Magazine*, v. 67(3), pp. 423–451.

Dunworth, E. A., M. Wilson (1998). Olivine melilitites of the SW German Tertiary volcanic province: Mineralogy and petrogenesis, *Journal of Petrology*, v.39 (10), pp. 1805–1836.

Foley, S. and G. Jenner (2004). Trace element partitioning in lamproitic magmas – the Gausberg olivine leucitite. *Lithos*, v.75: 19–38.

Foley, S. F., S. E. Jackson, B. J. Fryer, J. D. Greenough, and G. A. Jenner (1996). Trace element partition coefficients for clinopyroxene and phlogopite in an alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM–ICP–MS *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60 (4), pp. 629–638.

Gaetani, G. A. and T. L. Grove (1995). Partitioning of rare earth elements between clinopyroxene and silicate melt Crystal–chemical controls, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59 (10), pp. 1951–1962.

Gee Lauren L. and Richard O. Sack (1988). Experimental Petrology of Melilite Nephelinites, *Journal of Petrology*, v. 29, Pin 6, pp 1233–1255.

Green, T.H., Adam, J., S.H. Siel (1992). Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism, *Mineralogy and Petrology*, v.46 (3), pp. 179–184.

Hegner, E., H. J. Walter, M. Satir, (1996). Pb–Sr–Nd isotopic compositions and trace element geochemistry of megacrysts and melilitites from the Tertiary Urach volcanic field: Source composition of small volume melts under SW Germany, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.122 (3), pp. 322–335

Hill, E., B. Wood and J. Blundy (2000). The effect of Ca–Tschermarks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt, *Lithos.*, 53 (3–4), pp. 203–215.

Ivanikov, V. V., A. S Rukhlov, K. Bell, (1998). Magmatic evolution of the melilitite–carbonatite–nephelinite dyke series of the Turiy Peninsula (Kandalaksha Bay, White Sea, Russia), *Journal of Petrology.*, 39 (11–12), pp. 2043–2059.

Shantanu, K. A. Corgne, G. H. Gudfinnsson, M. Bizimis, W. F. McDonough. and Y. Fei (2005). Kimberlite petrogenesis: Insights from clinopyroxene–melt partitioning experiments at 6GPa in the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> system *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, v.69, No. 11, pp. 2829–2845.

Klemme, S., S. R. van der Laan, S. F. Foley, D. Günther (1995). Experimentally Determined Trace and Minor Element Partitioning between Clinopyroxene and Carbonatite Melt under Upper–Mantle Conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, v.133 (3–4), pp. 439–448

Nagasawa H., H. D. Schreiber, V. M. Richard (1980). Experimental mineral/liquid partition coefficients of the rare earth elements (REE), Sc and Sr for perovskite, spinel and melilite *Earth and Planetary Science Letters*, v.46, Issue 3 pp.431–437

Onuma, N., N. Shuji and N. Hiroshi (1981). Mineral/groundmass partition coefficients for nepheline, melilite, clinopyroxene and perovskite in melilite–nepheline basalt, Nyiragongo, Zaire *Geochemical Journal*, v.15, pp.221–228

Peterson, T. D. (1989). Peralkaline nephelinites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.102, N.3, pp.336–346

Petibon, C. M. (1999). The genesis of natrocarbonates: constraints from experimental petrology and trase element partitioning, *A dissertation of Ph.D. of Science. Mernorial University of Newfoundland*, 200 pp.

Rass, I. T. (2008). Melilite–bearing and melilite–free rock series in carbonatite complexes: derivatives from separate primitive melts, *Canadian Mineralogist*, v.46, pp.951–969

Schairer, I. F., K. Yagi and H. S.Yoder, Jr., (1962). The System Nepheline–Diopside, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, v.61, pp.96–98.

Stoppa, F., A. P.Jones, V. V. Sharygin (2009). Nyerereite from carbonatite rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts, *Cent. Eur. J. Geosci*, v.1 (2) pp.131–151.

Sweeney, R. J., V. Prozesky, W Przybylowicz,. (1995). Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18–46 kb pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59 (18), pp. 3671–3683.

## АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Ulianov, A., O. Muntener, P. Ulmer and T. Pettke (2007). Entrained macrocryst minerals as a Key to the source region of Olivine Nephelinites: Humberg, Kaiserstuhl, Germany, *Journal of Petrology*, v.48, N.6, pp.1079–1118.

Wilson, M., J. M. Rosenbaum and E. A. Dunworth (1995). Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.119, N.2–3, pp.181–196.

Yoder, H. S., Jr (1967). Akermanite and related melilite-bearing assemblages, *Carnegie Institution of Washington, Yearbook*, v.66, pp.471–477.