

УДК 552.311, 552.313.1, 550.4

ГЕНЕЗИС И ЭВОЛЮЦИЯ МАНТИЙНЫХ РАСПЛАВОВ ДЕВОНСКИХ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ ПОРОД ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ (ДНЕПРОВО-ДОНЕЦКИЙ РИФТ, УКРАИНА) ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ КЛИНОПИРОКСЕНА

©2019 г. Л.В. Сазонова¹, А.А. Носова^{2,*}, Е.В. Юткина^{2,**},
И.А. Кондрашов², Л.В. Шумлянский^{3,***}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет
Воробьевы Горы, 1, Москва, 119839, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

³Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени М.П. Семеновко НАН Украины
просп. Академика Палладина, 34, Киев, 03680, Украина

*E-mail: nosova@igem.ru,

**E-mail: eyutkina@gmail.com,

***E-mail: lshumlyanskyu@yahoo.com

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

Получена после доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 29.05.2019 г.

Изучена девонская магматическая ассоциация Восточного Приазовья, входящего в состав Припятско-Днепрово-Донецкой рифтовой зоны. В состав ассоциации входят габброиды, перидотиты, пироксениты и дайки лампрофиров Покрово-Киреевского массива и лавы пикритов, пикробазальтов и базальтов антон-тарамской свиты (АТС). Изучены клинопироксены разных генераций из слюдяного габбро Покрово-Киреевского массива (ПКМ) и щелочного пикрита антон-тарамской свиты. Впервые получена информация о составе мантийного источника и проведена реконструкция эволюции расплавов, определивших близкое пространственное и временное сонахождение кимберлитов, базитов, ультрамафитов, в том числе щелочных. Клинопироксены в слюдяном габбро ПКМ сложены ядрами $Cpx1$ ($Mg\# = 0.87-0.88$) или $Cpx2$ ($Mg\# = 0.80-0.81$) и внешними зонами $Cpx3$ ($Mg\# = 0.70-0.76$). Клинопироксены в щелочном пикрите сложены ядрами $Cpx2$ ($Mg\# = 0.80-0.84$) и внешними зонами $Cpx3$ ($Mg\# = 0.71-0.78$). Мультиэлементные спектры клинопироксенов имеют в целом куполовидный характер, с обогащением легкими REE, резким обеднением Ba, Nb, тяжелыми REE, выраженной Zr-Hf отрицательной аномалией, в $Cpx2$ и $Cpx3$ появляется отрицательная Sr-аномалия. Полученные составы модельного расплава для $Cpx2$ из слюдяного габбро ПКМ массива очень близки к составу этого габбро, а составы модельного расплава для $Cpx2$ из щелочного пикрита АТС совпадают с таковыми с этим пикритом и в целом оказались близки пикритовым лавам АТС. Высокая магнезиальность и хромистость $Cpx1$, указывают, что в качестве равновесного ему расплава мог служить наиболее ранний слабо дифференцированный состав, близкий к первичному. Присутствие в геохимических спектрах $Cpx1$ отрицательной Zr-Hf аномалии при $Zr_{PM} < Hf_{PM}$ может быть свидетельством происхождения расплавов, когда-то содержащих эти клинопироксены, за счет плавления метасоматизированных, возможно карбонатизированных, гранатовых перидотитов. Вероятно, ядра $Cpx1$ представляют собой реликты фенокритов, кристаллизовавшихся из наиболее раннего расплава в ходе становления ПКМ и сопровождавших его вулканитов АТС. Важной особенностью пород Восточного Приазовья является очень высокое содержание Ti (до 7.3 мас.% TiO_2) в наиболее высокомагнезиальных (0.48–0.65) и глубинных ($CaO/Al_2O_3 > 0.8$) расплавах, формировавших лавы пикробазальтов и дайки лампрофиров. Геохимические особенности ранних $Cpx1$ в сравнении с геохимией клинопироксенов из ильменитсодержащих мантийных метасоматитов согласуются с предположением, что источником ультравысоко-Ti первичных расплавов для лампрофиров Восточного Приазовья служили карбонатизированные ильменитсодержащие перидотиты, возможно, также флогопитсодержащие (PIC-типа).

Ключевые слова: внутриплитный магматизм, континентальный рифт, мантийный метасоматоз, перидотиты PIC-типа, клинопироксен, пикриты, кимберлиты, первичные расплавы, Восточное Приазовье, Днепрово-Донецкий рифт, Припятско-Днепрово-Донецкая рифтовая зона

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276690-714>

ВВЕДЕНИЕ

Магматизм крупных рифтовых зон отличается многообразием источников расплавов и механизмов их эволюции: первичные мантийные выплавки изменяют состав за счет взаимодействия с мантийными перидотитами, фракционной кристаллизации, смешения с новыми порциями мантийных расплавов и с коровыми магмами, ассимиляции коровых пород (Wilson, 1989). Эти процессы продуцируют разнообразие изверженных пород как эффузивной, так и интрузивной фации, локализованных в рифтовых зонах. Припятско-

Днепрово-Донецкая рифтовая зона (ПДР, рис. 1), крупнейшая фанерозойская рифтовая структура на Восточно-Европейской платформе (ВЕП), является примером исключительно разнообразного магматизма. В этой зоне представлены щелочно-ультраосновные трубки, дайки, покровы (кимберлиты, ультрамафические лампрофиры, щелочные пикриты), щелочные эффузивы (нефелиниты, лейцититы, мелилититы), щелочно-ультраосновные зональные массивы, толеитовые эффузивы, кислые вулканиты (Wilson, Lyashkevich, 1996; Юткина и др., 2003, 2004, 2017; Быков, 1974,

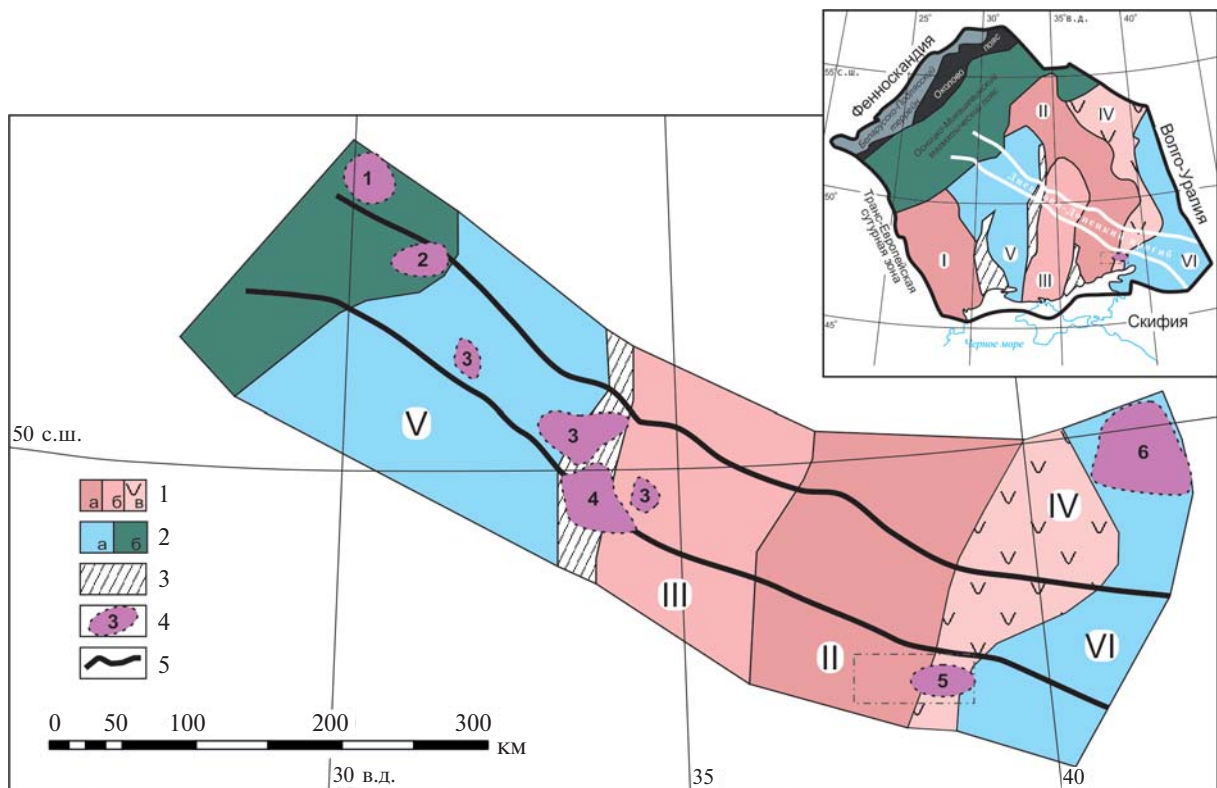


Рис. 1. Тектоническая схема Припятско-Днепрово-Донецкой рифтовой зоны и ареалы распространения девонских магматических пород. На врезке – тектоническая схема палеократона Сарматия, по (Bogdanova et al., 2016), с изменениями и дополнениями.

1 – архейская кора с возрастом: а – 3.8–2.7 млрд лет, б – 3.2–2.7 млрд лет, в – переработанная около 2.1–2.0 млрд лет назад в пределах Восточно-Воронежского аккреционного орогена; 2 – палеопротерозойская континентальная кора: с возрастом: а – 2.3–2.1 млрд лет, б – 2.0–1.95 млрд лет; 3 – коллизионные шовные зоны 2.05–2.0 млрд лет; 4 – области распространения девонских магматических пород: 1 – Жлобинской седловины, 2 – Припятской впадины, 3 – долеритов Днепрово-Донецкого прогиба, по (Wilson, Lyashkevich, 1996), 4 – ультрамафитов и субщелочных базальтов Днепрово-Донецкого прогиба, 5 – кимберлитов, щелочно-мафических и ультрамафических пород Восточного Приазовья, 6 – Воронежского кристаллического массива; 5 – границы Припятско-Днепрово-Донецкой рифтовой зоны. Прямоугольником показана площадь работ на рис. 2.

Римскими цифрами обозначены структуры: I – Подольский блок; II – Азовско-Курский блок; III – Сумско-Среднеприднепровский блок; IV – Восточно-Сарматский ороген; V – Ингульско-Севский блок; VI – Волго-Донской ороген.

1975; Первов, 2004; Гоньшакова, Бутурлинов, 1976; Гладких, 1976; Ляшкевич, Завьялова, 1997; Веретенников и др., 2001; Геология ..., 2001; Кимберлитовые ..., 1978; Шеремет и др., 2014). Наиболее глубокие выплавки проявились на юго-западном плече рифта в Восточном Приазовье. Здесь, наряду с толеитовым магматизмом, известны девонские проявления кимберлитов и карбонатитов (Кимберлитовые ..., 1978; Юткина и др., 2003, 2004; Цымбал и др., 1996), покровы пикритов и пикробазальтов антон-тарамской свиты (АТС). К этой же зоне приурочен интрузивный Покрово-Киреевский массив (ПКМ), сложенный субщелочными и щелочными ультрабазиитами и базитами: пироксенитами, верлитами, габбро, малиньитами, нефелиновыми и псевдолейцитовыми сиенитами и их дайковыми аналогами (Кривдик и др., 2016). Кроме того, в пределах ПКМ нами выделены дамтърниты — карбонатсодержащие лампрофиры.

Детальные петрологические исследования позднедевонских пород Приазовского сегмента ПДДР позволили нам получить важную информацию о составе мантийного источника и характере эволюции расплавов, определивших близкое пространственное и временное сонахождение кимберлитов, ультрамафитовых эффузивных покровов и щелочных и субщелочных пород ПКМ. Одним из основных методов получения данных о составах материнских расплавов для магматитов является изучение пороодообразующих минералов. Особенно информативным в отношении истории формирования вмещающей породы является клинопироксен. Эффективность использования клинопироксена как петрологического и геохимического трассера магматической истории породы показана в многочисленных публикациях (например, Kamenetsky et al., 2012; Носова и др., 2012).

Составы клинопироксенов из различных пород ПКМ ранее были приведены в работе (Кривдик и др., 2016). Показано, что в направлении перидотиты-пироксениты → габбро → малиньиты → нефелиновые сиениты состав клинопироксенов изменяется от титанистых диопсид-салитов через натриевые салиты до разновидностей изоморфной серии диопсид-геденбергит-акмит. Эволюция составов клинопироксенов объясняется авторами сменой щелочности расплава и его быстрой кристаллизацией. Однако составы клинопироксенов интрузивных пород ПКМ

и эффузивов АТС к настоящему моменту практически не изучены. Кроме того, остались открытыми вопросы о петрогенетической связи между интрузивными проявлениями ПКМ, щелочно-ультраосновными вулканитами АТС и кимберлитами Восточного Приазовья, а также возможное участие и роль карбонатной составляющей в формировании первичных расплавов указанных магматических пород.

Основываясь на изучении геохимии клинопироксенов разных генераций из девонских слюдяных габбро ПКМ и щелочного пикрита АТС, впервые предпринята попытка реконструкции эволюции расплавов, сформировавших магматиты Приазовского сегмента ПДДР. Проведена оценка петрогенетической взаимосвязи основного и ультраосновного, в том числе щелочного, магматизма с сопряженным с ним или предшествовавшим ему образованием кимберлитов рассматриваемого региона.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Припятско-Днепрово-Донецкая рифтовая зона — это крупный палеозойский палеорифт, рассекающий юго-западную часть Восточно-Европейского кратона. Его геологическое строение и магматизм описаны в многочисленных публикациях (Stovba et al., 1996; McCann et al., 2003; Базит-гипербазитовый ..., 1973; Wilson, Lyashkevich, 1996, Sheremet et al., 2015 и ссылки в этих работах). Восточное Приазовье в юго-западном сегменте ПДДР представляет собой область сочленения раннедокембрийских пород Украинского щита и палеозойских осадочных и вулканогенных толщ рифтовой зоны Донбасса (рис. 2). Детальная геологическая характеристика этого района приведена в работах (McCann et al., 2003; Базит-гипербазитовый ..., 1973; Шаталов, 1986, 2015 и ссылки в этих работах). Рифтовые процессы (формирование грабенов, магматизм) в Восточном Приазовье проявились в несколько фаз на протяжении позднего девона—раннего карбона (эйфеля—визе). Образование Покрово-Киреевского массива и вулканитов антон-тарамской свиты происходило в собственно рифтовую фазу во фране—фамене (McCann et al., 2003; Базит-гипербазитовый ..., 1973).

Покрово-Киреевский массив (Базит-гипербазитовый ..., 1973) имеет площадь не менее 20 км², и тектоническими разломами его фундамент разбит на два крупных фраг-

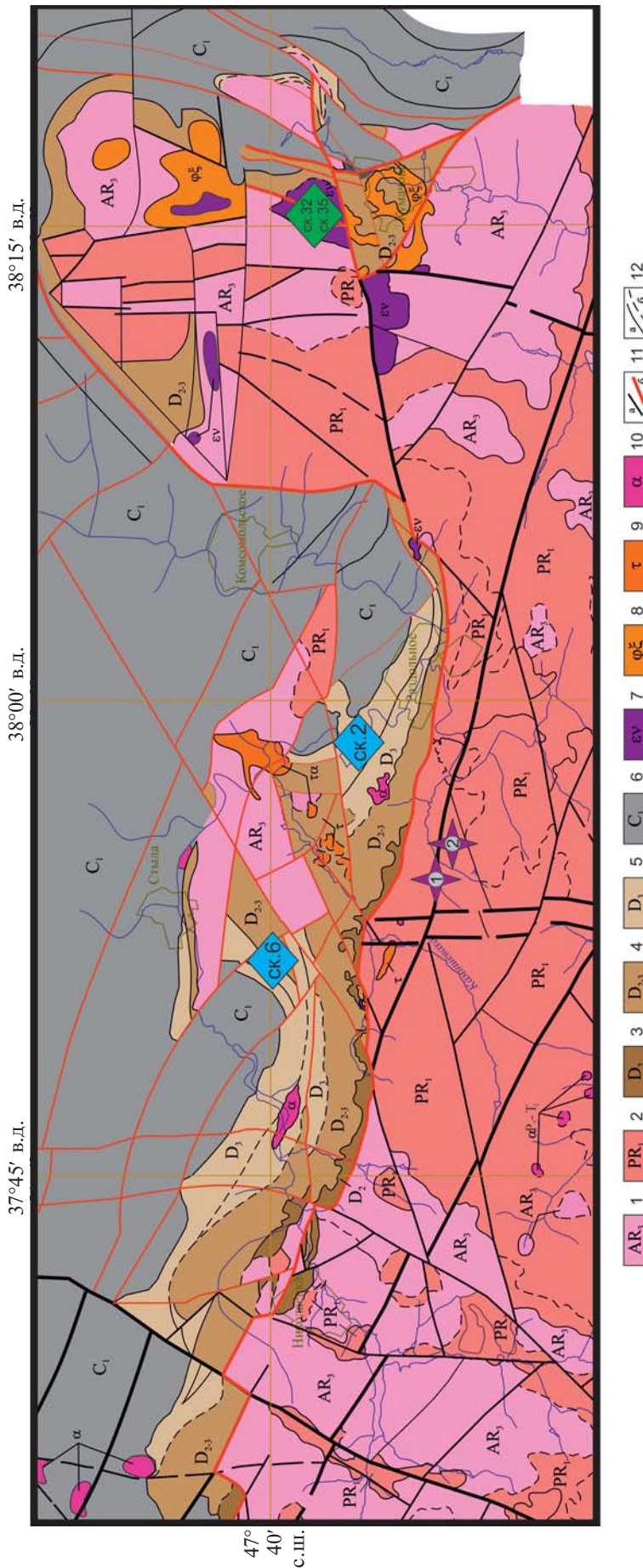


Рис. 2. Схематическая геологическая карта области распространения девонских пород в Восточном Приазовье, по (Геологична карта ..., 2007), с упрощениями. *Кристаллический фундамент:* 1 – неосархей, кварцевые диориты, гранодиориты, лейкопротерозой, лейкограниты, граниты, граносениты; девонские отложения: 3 – D₂, карбонатно-терригенные отложения, 4 – D_{2,3}, лавы и туфы антон-гарамской свиты, пикриты, пикробазальты, базальты, трахиты, трахиты, 5 – D₃, конгломераты, гравелиты, песчаники, 6 – C₁, известняки, доломиты, песчано-глинистые породы; *Покрово-Киреевский массив:* 7 – щелочные габброиды, перидотиты, пироксениты (D_{2,3}), 8 – нефелиновые и щелочные сиениты; вулканы (D₃-C₃), 9 – трахиты (C₂), 10 – андезиты (P₂-T₁); 11 – разломы: а – домезозойские, б – разломы мезозойские и более поздние, 12 – геологические границы, а – предполагаемые, б – предпологаемые и фациальные. Звездочками показаны кимберлиты Восточного Приазовья: 1 – трубка Новолапсинская, 2 – трубка Южная. ск. 32, ск. 35 – скважины Покрово-Киреевского массива, ск. 2 – скважина, Комсомольская площадь, ск. 6 – скважина, Стыльская площадь.

мента (рис. 2). Его первичное внутреннее строение также сильно нарушено тектоническими деформациями, значительно сместившими породы относительно первоначального залегания. В массиве принято выделять ультраосновную-основную (габбро-пироксенитовую) и щелочную (нефелиновые сиениты, малиниты) составляющие. Соотношения между ними не вполне ясны из-за слабой обнаженности и сильной тектонической нарушенности массива. Фенитизация пироксенитов служит указанием на более позднее формирование щелочной компоненты массива.

Габбро-пироксенитовая часть массива, лучше изученная в северном фрагменте, характеризуется концентрическим строением: центральная часть сложена плагиоклазовыми пироксенитами, габбро-пироксенитами, биотитовыми габбро, лейкогаббро, краевая — перидотитами, пироксенитами, рудными пироксенитами (с титаномагнетитом) и верлитами. Массив и вмещающие его кристаллические породы раннего докембрия прорваны большим количеством даек и жил ультраосновных и основных лампрофиров и долеритов. Наибольшая концентрация жил и даек лампрофиров характерна для пироксенитов (до 3–4 даек на 1 погонный м керн пироксенитов). Контакты массива тектонические, только в западной части сохранился интрузивный контакт с вмещающими раннедокембрийскими гранитоидами.

Вулканыты АТС образуют толщу полого залегающих покровов (до 15 лавовых потоков), перемежающихся с туфами, расчлененную сбросами на отдельные блоки, смещенные друг относительно друга, в результате чего ее мощность сильно варьирует (от первых метров до 600 м). Толща локализована в пределах полосы, вытянутой в субширотном направлении на расстояние около 60 км при ширине около 6 км. Вулканыты залегают на размытой поверхности карбонатно-терригенных отложений живетского яруса (средний девон) либо на раннедокембрийских породах фундамента и перекрываются конгломератами франского яруса (верхний девон). В нижней части толщи преобладают щелочно-ультраосновные и основные разности пород — слюдяные ферропикриты (ранее описывались как авгититы и пикриты (Базит-гипербазитовый ..., 1973), ферропикриты и ферропикробазальты, вверх по разрезу они сменяются базальтами, трахибазальтами, трахитами.

Соотношения эффузивов АТС и пироксенитов ПКМ тектонические. Однако в эффузивах встречены ксенолиты лампрофиров, слагающих дайки в пироксенитах, что указывает на излияние покровов после становления габбро-пироксенитовой части массива. В то же время эффузивы прорваны нефелиновыми сиенитами и вблизи контактов с ними подверглись фенитизации.

В Восточном Приазовье также присутствуют трубки взрыва кимберлитов и лампрофиров девонского возраста (Кимберлитовые..., 1978; Юткина и др., 2003, 2004). Кимберлиты слагают трубки и сопряженные с ними дайки. Кратерные части трубок эродированы, сохранились прикорневые части диатрем, переходящие в дайки, прорывающие раннедокембрийский фундамент и перекрытые четвертичными отложениями. Исключением является трубка Петровская, кратерные отложения которой локализованы в нижней части разреза антон-тарамских эффузивов (Князьков и др., 1999).

Возраст габбро-пироксенитовой части ПКМ оценен К-Аг методом для даек слюдяных пикритов около 390 млн лет (Базит-гипербазитовый ..., 1973). Для эффузивов АТС стратиграфическая позиция и К-Аг возраст указывают на начало излияний в живетском веке около 388 ± 12 млн лет назад (Шаталов, 1986; McCann et al., 2003; Alexandre et al., 2004 и ссылки в этих работах). Внедрение кимберлитов в соответствии с Rb-Sr датировкой по флогопитам и валу породы произошло 383 ± 4 млн лет (трубка Новолапинская) и 385 ± 4 млн лет назад (трубка Южная) (Юткина и др., 2004).

Как можно видеть из приведенных выше геологических и геохронологических данных, становление габбро-пироксенитов Покрово-Киреевского массива, щелочно-ультраосновных и основных эффузивов антон-тарамской свиты и кимберлитов Восточного Приазовья происходило очень близко во времени и в пространстве.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Габбро, пироксениты и жильные породы ПКМ, в том числе дамтьерниты и камптониты, были изучены в образцах из керна скв. 32 и 35, пройденных в северном фрагменте массива. Эффузивы АТС, представляющие нижнюю пикрит-пикробазальтовую часть разреза, отобраны из керна скв. 6 на Стыльской площади, а базальты и трахибазальты верхней части

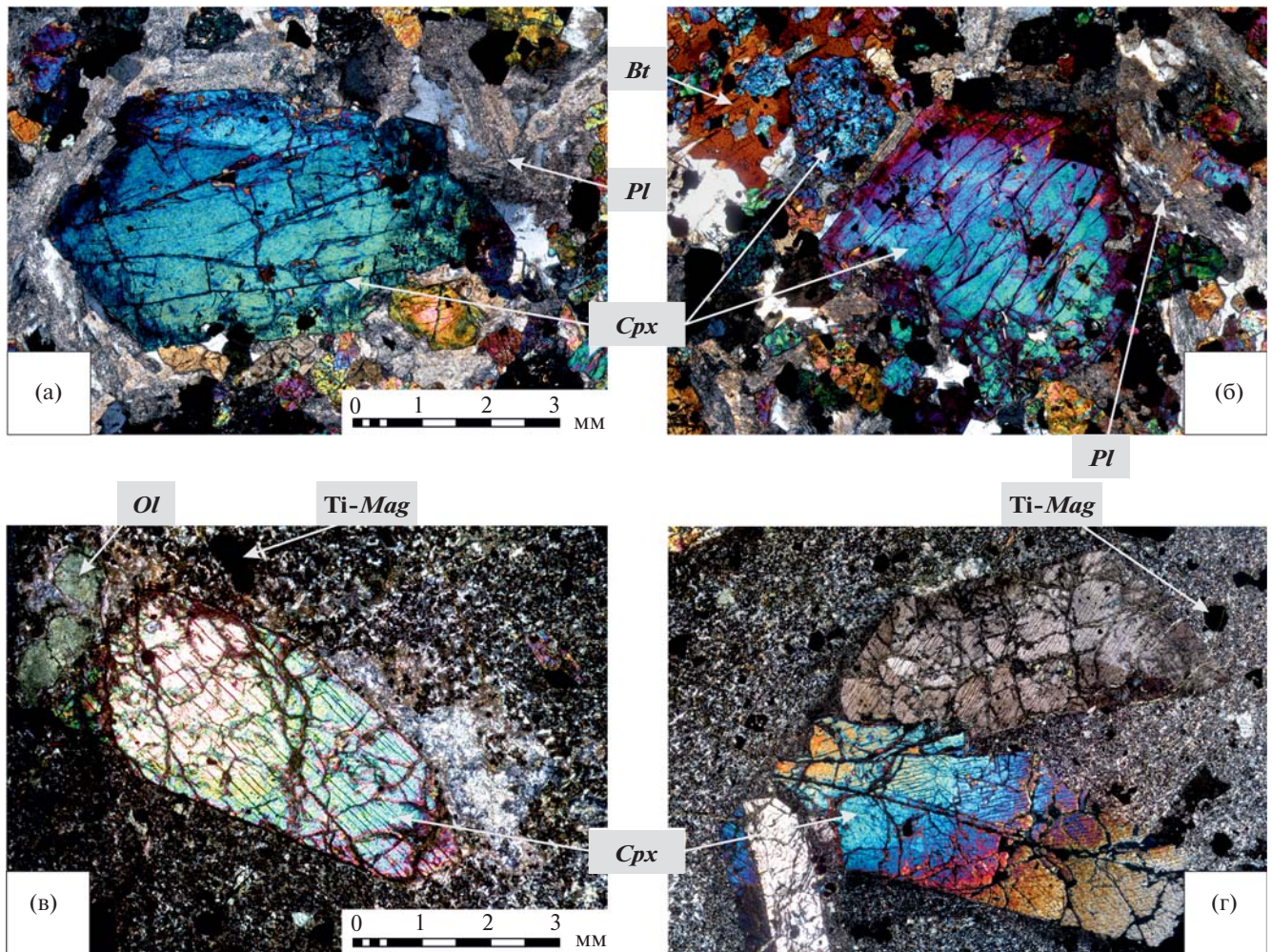


Рис. 3. Петрографические особенности слюдяного габбро (обр. 12Az35/274) (а, б) и щелочного пикрита (12Az6/073) (в, г). Никели скрещены. Поперечник поля зрения около 7 мм.

(а, б) – порода имеет гипидиоморфнозернистую неравномернозернистую порфиридовидную структуру. Крупные кристаллы клинопироксена образуют идиоморфные зерна и цементируются более мелкими зернами кинопироксена, субпризматическим плагиоклазом (а) и биотитом (б). (в, г) – порода имеет порфиридовидную структуру. Крупные вкрапленники представлены клинопироксеном (в, г), мелкие – полностью измененным оливином (в) и титаномagnesитом (г). Структура основной массы интерсертальная.

разреза – из керна скв. 2 на Комсомольской площади и из обнажений на р. Кальмиус и в балке Жоголевской (Suppl. 1, ESM_1.pdf)¹. Кимберлиты представлены образцами из трубок Новоласпинской и Южной (Suppl. 1, ESM_1.pdf), и также использованы данные по составу кимберлитов из этих трубок, полученные нами ранее (Юткина и др., 2004).

Подробные петрографические описания позднедевонских пород Восточного Приазовья приводятся в работах (Базит-гипербазитовый ..., 1973; Юткина и др., 2004 и др.), краткая петрографическая характеристика изученных нами образцов представлена в Suppl. 1, ESM_1.pdf.

¹ Краткая петрографическая характеристика изученных пород Приазовья приведена в ESM_1.pdf (Suppl. 1) к английской онлайн-версии статьи на сайте <http://link.springer.com/>

Более подробно рассмотрена петрография слюдяных габбро ПКМ и щелочных пикритов АТС, в которых были детально изучены клинопироксены. Составы минералов приведены в (Suppl. 2, ESM_2.xls, Suppl. 3, ESM_3.xls)^{2,3}.

Слюдяные габбро (обр. 12Az35/274, 12Az35/304) имеют гипидиоморфнозернистые, неравномернозернистые, средне-мелкозернистые иногда порфиридовидные (рис. 3а, 3б) и аккумулятивные структуры. Размер зерен меняется от 3–4 мм до десятых долей милли-

² Составы минералов изученных пород приведены в ESM_2.xls (Suppl. 2) к английской онлайн-версии статьи на сайте <http://link.springer.com/>

³ Составы изученных клинопироксенов слюдяного габбро и щелочного пикрита приведены в ESM_3.xls (Suppl. 3) к английской онлайн-версии статьи на сайте <http://link.springer.com/>

метров. Главными минералами являются клинопироксен (45%), плагиоклаз (35%), слюда (10%), ильменит (до 5%), титаномагнетит (до 5%); акцессорные минералы – оливин (*Fo*), апатит, циркон и бадделейт.

Крупные зерна клинопироксена образуют наиболее идиоморфные зональные кристаллы и цементируются плагиоклазом, более мелкими зернами клинопироксена и биотитом (рис. 3а, 3б).

Плагиоклаз ксеноморфен или образует суб-призматические зерна (рис. 3а) и полностью замещен соссюритом. Нередко на границе плагиоклаза и клинопироксена возникает реакционная кайма эпидота.

Слюда состоит из чешуек размером до 3 мм (рис. 3б), по краям и трещинам спайности часто замещается хлоритом. Для слюды характерна зональность: в ядрах она представлена железистым флогопитом, края сложены биотитом (Suppl. 2, ESM_2.xls).

Редкие зерна оливина полностью замещены вторичными минералами, среди которых преобладает илдингсит и хлорит, однако в краевых зонах зонального клинопироксена очень редко удается найти мельчайшие включения оливина с железистым составом (Suppl. 2, ESM_2.xls).

Ильменит и титаномагнетит (Suppl. 2, ESM_2.xls) имеют размеры в десятки доли миллиметров, нередко срastaются друг с другом и размещаются в краевых зонах зерен клинопироксена и в интерстициях между ними (рис. 3а, 3б). Апатит образует изометричные и вытянутые кристаллы и их скопления размером в десятки и сотые доли миллиметров. Бадделейт и циркон представлены в породе мелкими (десятки микрон) зернами различной формы.

Щелочные пикриты, в которых изучался клинопироксен, вместе со слюдяными щелочными пикритами, базанитами и трахибазальтами слагают вулканические потоки нижних частей разреза АТС.

Щелочной пикрит (обр. 12Az6/073) имеет крупнопорфировую структуру (рис. 3в, 3г). Вкрапленники (около 30 об.% породы) представлены идиоморфным зональным клинопироксеном размером до 10 мм, изометричными зернами титаномагнетита до 0.5 мм и редкими, полностью измененными мелкими зернами позднего оливина.

Основная масса щелочных пикритов имеет микрозернистую структуру (рис. 3в, 3г) и сложена микролитами измененных клинопироксена,

калий-натриевого полевого шпата (резко преобладают), изометричными выделениями рудных минералов – титаномагнетита, ильменита, мельчайшими чешуйками биотита и агрегатом вторичных минералов (титанита, хлорита), которые, вероятно, развиваются по стеклу.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав минералов определяли в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы Jeol, оснащенный пятью волновыми и одним энергодисперсионным спектрометрами. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 20 нА и диаметре зонда 3 мкм. Все элементы измеряли по $K\alpha 1$ линии. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL. Для сведения к минимуму краевого эффекта, связанного с возможностью флюоресцентного возбуждения аналитических линий элементов примеси, точки анализа выбирались не ближе 10–15 мкм от края зерна минерала. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах.

Изучение отдельных зерен клинопироксенов проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на кафедре петрологии на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM-6480LV с энергодисперсионным анализатором INCA-Energy 350. Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 15 ± 0.1 нА, локальность анализа минералов 4 мкм. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах. Погрешности измерения концентраций всех анализируемых элементов не более ± 10 отн.% при концентрациях от 1 до 5 мас.%, до ± 5 отн.% – от 5 до 10 мас.% и до ± 2 отн.% – свыше 10 мас.%. Порог обнаружения в зависимости от элемента составляет от 0.1 до 0.3 мас.%.

Содержания элементов-примесей в клинопироксенах определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) в прозрачно-полированных шлифах в минеральных зернах, предварительно изученных электронным зондом, с помощью вторично-ионного масс-спектрометра Cameca IMS в ЯФ ФТИАН РАН (Ярославль) по методике, изложенной в (Носова и др., 2002). Погрешности изме-

рения не превышали 10 отн.% для элементов с концентраций >1 ppm и 20 отн.% для элементов с концентрацией от 0.1 до 1 ppm.

Содержания главных компонентов пород определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в ИГЕМ РАН на спектрометре PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V. Подготовка препаратов для определения породообразующих элементов выполнена путем плавления 0.3 г порошка с 3 г тетрабората лития в индукционной печи. Точность анализа составляла 1–5 отн.% для элементов с концентрациями выше 0.5 мас.% и до 12 отн.% – ниже 0.5 мас.%.

Малые и редкие элементы в породах определяли методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в ИГЕМ РАН. Разложение образцов пород проводили путем кислотного вскрытия в микроволновой печи. Для измерений использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой серии XII ICP-MS Thermo Scientific. Детали методики изложены в работе (Бычкова и др., 2016).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфология и состав клинопироксена

Клинопироксены как слюдяного габбро ПКМ, так и щелочного пикрита АТС являются диопсидами и высокомагнезиальными авгитами (рис. 4, табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls).

Клинопироксен (Cpx) слюдяного габбро ПКМ представлен идиоморфными и субидиоморфными зёрнами разных размеров. По размеру и характеру зональности выделяют-

ся крупные зональные зёрна Cpx размером 2–4 мм, состоящие из ядра и внешних зон (рис. 5), и мелкие незональные кристаллы поперечником в десятые доли миллиметров.

Ядра крупных зональных зёрен, как правило, занимают 20–40% площади, имеют резкие, неровные, часто заливообразные границы (рис. 5). Иногда в них появляются более светлые (в РЭМ), наиболее железистые участки, очевидно, связанные с более поздним их взаимодействием с расплавом (рис. 5а).

По магнезиальности ($Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$) и другим химическим характеристикам ядра крупных клинопироксенов можно разделить на два типа: Cpx1 и Cpx2 (рис. 5б, 6а). Для Cpx1 характерна высокая $Mg\# = 0.87–0.88$ при концентрациях (мас.%): Cr_2O_3 0.36–0.66, TiO_2 0.64–0.78 и Al_2O_3 1.07–1.15. Cpx2 имеют $Mg\# = 0.80–0.81$ при концентрациях (мас.%): Cr_2O_3 до 0.61, TiO_2 0.98–1.34 и Al_2O_3 1.42–1.92 (рис. 5б, 6а).

Магнезиальность отдельных ядер как Cpx1, так и Cpx2 весьма однородна (рис. 5, 6а). Она снижается только в светлых пятнообразных участках, возникновение которых, очевидно, связано с более поздним взаимодействием пироксена с эволюционирующим расплавом.

Краевые (внешние) зоны клинопироксенов имеют ширину 500–700 мкм, насыщены многочисленными включениями ильменита и титаномагнетита, нередко образующими срастания, спорадически в них присутствуют включения оливина, мелкие чешуйки биотита и зёрна амфибола. Краевые зоны крупных зёрен неоднородны (рис. 5, 6а): в РЭМ в них наблюдаются более темные и более светлые

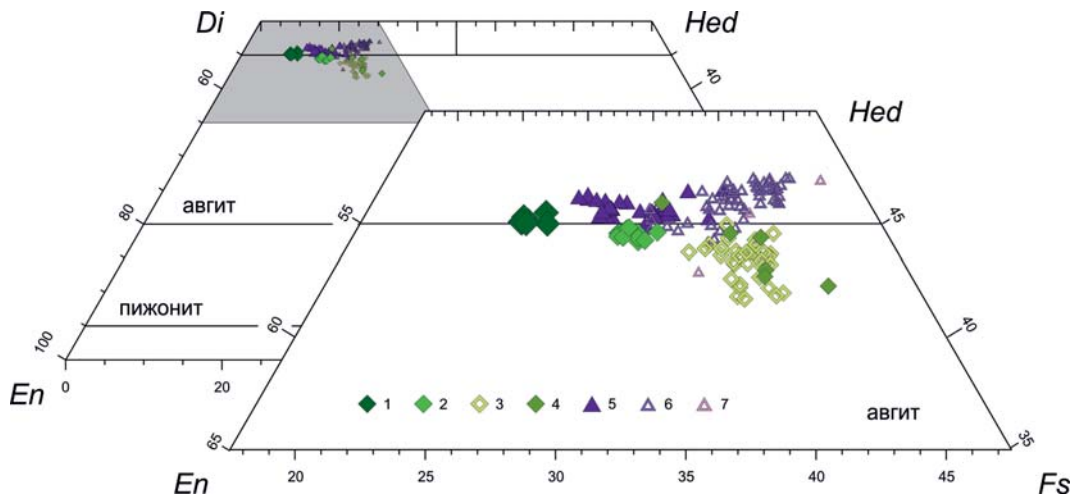


Рис. 4. Классификационная диаграмма для клинопироксенов, по (Morimoto, 1988). Клинопироксены из биотитового габбро: 1 – ядра Cpx1, 2 – ядра Cpx2, 3 – внешние зоны Cpx3, 4 – мелкие зёрна; клинопироксены из щелочного пикрита: 5 – ядра Cpx2, 6 – внешние зоны Cpx3, 7 – микролиты.

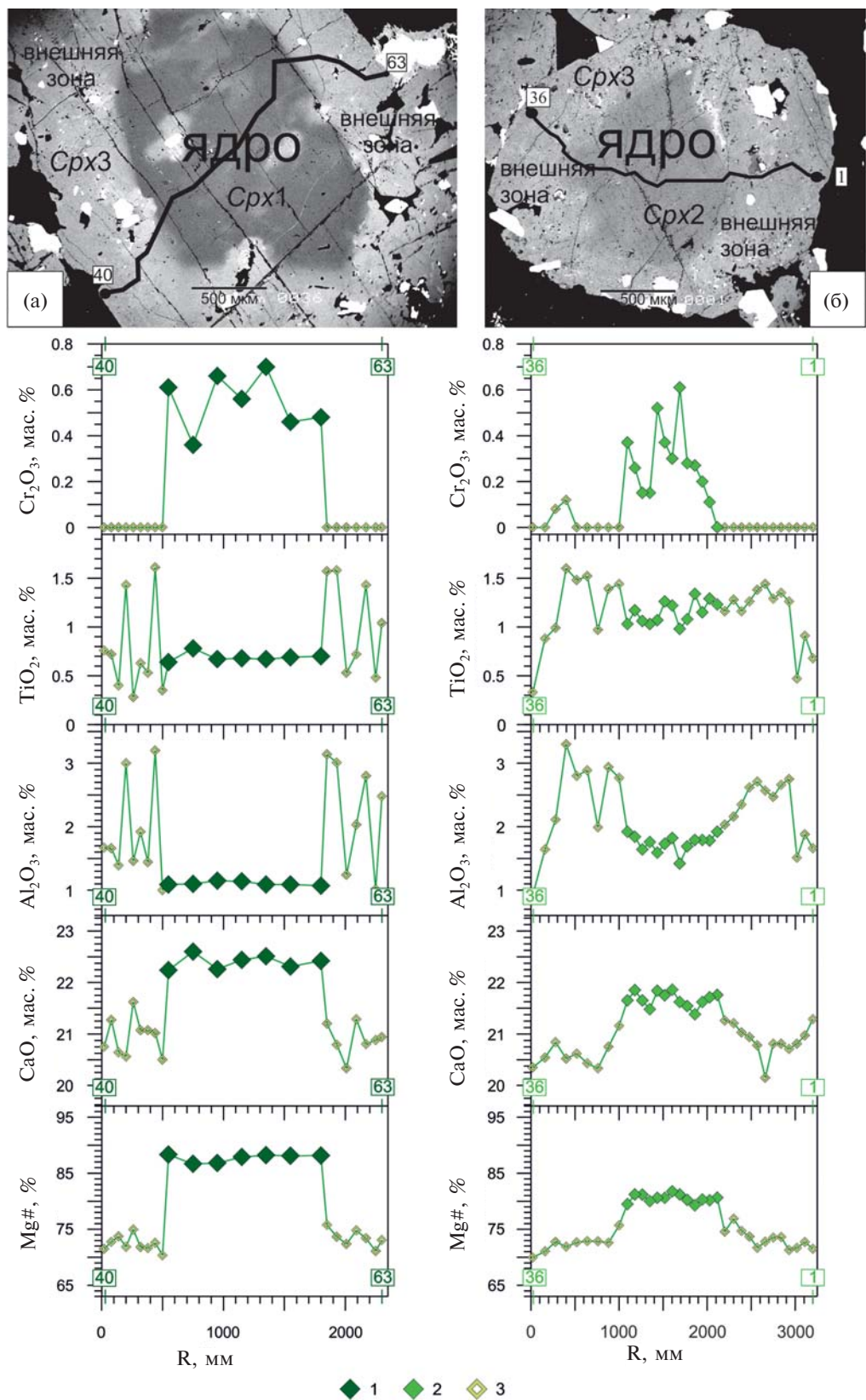


Рис. 5. Морфология и характер зональности клинопироксенов из слюдяного габбро. (а) – зерно клинопироксена с ядром *Srx1* и внешней зоной *Srx3*. Ядро отличается высокой *Mg#*, повышенными содержаниями *Cr* и *Ca*; (б) – зерно клинопироксена с ядром *Srx2* и внешней зоной *Srx3*. Ядро *Srx2* менее *Mg#*, содержит меньше *Cr* и *Ca*, чем *Srx1*. На BSE-изображениях клинопироксенов показана линии профилей химических составов. Обр. 2Az35/274. На профилях составов: 1 – ядро *Srx1*, 2 – ядро *Srx2*, 3 – внешние зоны *Srx3*.

области, причем в более темных участках заметна ориентировка мельчайших ламелей, линзо- и пятнообразных выделений разного состава (окраски), что может соответствовать структурам распада твердого раствора.

Магнезиальность внешних зон крупных зерен (*Cpx3*) отвечает значениям 0.70–0.76, при концентрациях TiO_2 (0.33–1.61 мас.%) и Al_2O_3 (0.93–3.20 мас.%). Внешние зоны по сравнению с ядрами не содержат хрома, в них уменьшается содержание кальция, увеличивается натрий (рис. 5, 6а, табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls). Распад твердого раствора в краевых зонах клинопироксенов приводит к появлению двух фаз: фазы относительно высоко-Ti (TiO_2 – 1.0–1.61 мас.%) и Al_2O_3 (2.0–3.2 мас.%) и низко-Ti (TiO_2 – 0.33–1.0 мас.%), низко-Al фазы (Al_2O_3 – 0.93–2.0 мас.%), что определяет «пилообразный» характер распределения данных элементов во внешних частях профилей через эти зерна (рис. 5).

Более мелкие зерна клинопироксена субидiomорфны, в них всегда наблюдаются структуры распада, такие же как и во внешних зонах крупных кристаллов. Составы этих зерен (значения Mg# составляют 0.71–0.80, содержания Cr_2O_3 до 0.08 мас.%, TiO_2 = 0.20–0.87 мас.% и Al_2O_3 = 0.78–1.79 мас.%) аналогичны таковым *Cpx3* (табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls, рис. 6а). Видимо, кристаллизация внешних зон крупных кристаллов и мелких самостоятельных зерен протекала одновременно.

Вкрапленники **клинопироксена щелочного пикрита АТС** (обр. 12Az6/073) представлены идиоморфными и субидiomорфными зернами, часто призматическими, длиннопризматическими или таблитчатыми (рис. 7). Иногда зерна клинопироксена имеют корродированный фрагментарный облик. Размеры вкрапленников изменяются от 10 до 2.0–1.5 мм, с коэффициентом удлинения 1–5. Вкрапленники зональные. Ядра вкрапленников занимают от 10 до 70% площади зерен. Нередко ядра имеют неправильную округленную корродированную форму (рис. 7). Практически всегда в РЭМ их облик пятнистый: участки различной окраски (состава) могут иметь нечеткие границы, более светлые участки заливаобразно вклиниваются в темные области ядер (рис. 7).

Для корродированных ядер в целом магнезиальность составляет 0.75–0.85, концентрации MgO 13.68–16.13 мас.%; Cr_2O_3 до 0.60 мас.%, TiO_2 1.23–2.99 мас.% и Al_2O_3 1.88–4.99 мас.% (рис. 6б, 7). Ядра обогащены Cr, Ca, обедне-

ны Ti, Al. Однако в ядрах отдельных зерен значения Mg# и содержания различных элементов распределяются неравномерно. В более темных участках ядер Mg# = 0.80–0.84, в светлых пятнах магнезиальность снижается до 0.79–0.75. Вместе со снижением Mg# в светлых областях уменьшаются содержания Cr, Ca, увеличиваются концентрации Ti, Al, Na (рис. 6б, 7, табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls).

По магнезиальности и другим химическим параметрам темные области рассматриваемых ядер близки к *Cpx2* – ядрам второго типа (генерации) из слюдяного габбро ПКМ. Светлые же участки по указанным параметрам занимают промежуточное положение между *Cpx2* и *Cpx3*.

Внешние зоны вкрапленников часто имеют концентрическую зональность (рис. 7), а также могут нарастать на корродированные вкрапленники в виде тонких кайм.

Для краевых зон вкрапленников *Cpx3* – Mg# = 0.71–0.78, Cr_2O_3 до 0.11 мас.%, TiO_2 = 1.19–3.34 мас.% и Al_2O_3 = 2.49–5.86 мас.% (рис. 6б, 7). Характер распределения различных элементов в *Cpx3* часто имеет «пилообразный» вид (рис. 7), отражая рекуррентный характер зональности минерала. Вместе с резким снижением магнезиальности во внешних зонах уменьшаются концентрации Cr_2O_3 и CaO, увеличиваются содержания TiO_2 , Al_2O_3 , Na₂O (рис. 6б, 7, табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls).

Внешние зоны и микролиты основной массы характеризуются низкой Mg# = 0.69–0.73 при концентрациях TiO_2 = 2.07–3.55 мас.% и Al_2O_3 = 3.20–5.38 мас.% и при полном отсутствии Cr, а также по своим химическим характеристикам они близки краевым частям вкрапленников *Cpx3* (рис. 6б, табл. 1, Suppl. 3, ESM_3.xls).

Таким образом, на основании морфологии зерен и содержания петрогенных элементов для слюдяных габбро ПКМ и щелочных пикритов АТС выделен клинопироксен высокомагнезиальных ядер (*Cpx1*), магнезиальных ядер (*Cpx2*), внешних зон крупных зерен (*Cpx3*), микролиты в пикритах и мелкие зерна в габбро. Величины Mg#, а также содержания Cr_2O_3 , CaO, Na₂O в *Cpx2* для обоих типов пород близки. Содержания TiO_2 и Al_2O_3 для ядер вкрапленников клинопироксена щелочного пикрита несколько выше. Тип *Cpx1* является наиболее магнезиальным, высокохромистым, низкотитанистым и низкоглиноземистым и обнаружен только в габброидах ПКМ (табл. 2).

Таблица 1. Представительные анализы клинопикросенов

Компо- ненты	Габбро слюдяное, обр. 12Az35/274																	Щелочной пикрит, обр. 12Az6/073															
	Срх1										Срх2							Срх3			Срх2										Срх3		
	ядро					внешняя зона					ядро					внешняя зона		ядро					внешняя зона										
	N11	N12	N14	N18	N19	N20	N13	N15	N16	N17	N1	N3	N2	N4	N5	N6	N8	N7	N9	N10	N1	N3	N2	N4	N5	N6	N8	N7	N9	N10			
SiO ₂	53.27	53.34	52.99	51.68	51.69	51.69	53.35	52.29	50.72	51.22	50.46	51.03	51.47	51.32	51.55	51.70	47.52	47.80	46.77	50.46	51.03	51.47	51.32	51.55	51.70	100.67	100.37	99.22	98.61				
TiO ₂	0.68	0.70	0.69	1.26	1.08	1.06	0.67	0.53	1.29	0.68	1.67	1.24	1.20	1.32	1.27	1.32	3.14	2.84	2.97	1.67	1.24	1.20	1.32	1.27	1.32	95.01	214.08	210.91	217.12				
Al ₂ O ₃	1.14	1.07	1.09	1.73	1.69	1.64	1.15	1.44	2.47	1.66	2.96	2.30	1.88	2.15	2.01	2.37	5.43	4.67	5.35	2.96	2.30	1.88	2.15	2.01	2.37	218.1	459.7	501.5	558.6				
FeO	4.26	4.17	4.18	6.86	6.84	6.56	4.60	10.05	9.23	9.60	7.12	5.77	5.14	5.76	5.55	6.30	8.89	7.85	8.78	7.12	5.77	5.14	5.76	5.55	6.30	147.0	196.8	207.6	267.9				
MnO	0.10	0.08	0.10	0.19	0.09	0.13	0.09	0.23	0.19	0.24	0.13	0.13	0.09	0.11	0.08	0.10	0.21	0.12	0.15	0.13	0.13	0.09	0.11	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00				
MgO	17.34	17.41	17.37	15.98	15.58	15.85	17.01	14.24	14.37	13.52	15.11	15.86	16.03	15.76	16.09	15.94	12.81	13.56	12.72	15.11	15.86	16.03	15.76	16.09	15.94	15.99	12.81	13.56	12.72				
CaO	22.44	22.42	22.31	21.75	21.54	21.65	22.26	21.07	20.81	21.29	22.06	22.12	22.39	22.40	22.72	22.51	21.69	21.83	21.39	22.06	22.12	22.39	22.40	22.72	22.51	22.32	21.69	21.83	21.39				
Na ₂ O	0.31	0.25	0.27	0.30	0.37	0.32	0.40	0.40	0.44	0.52	0.44	0.36	0.36	0.38	0.31	0.36	0.56	0.45	0.48	0.44	0.36	0.36	0.38	0.31	0.36	0.00	0.12	0.10	0.00				
K ₂ O	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Cr ₂ O ₃	0.56	0.48	0.46	0.37	0.28	0.15	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.60	0.35	0.29	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.60	0.35	0.29	0.34	0.28	0.00	0.00	0.00				
Сумма	100.10	99.92	99.54	100.12	99.16	99.05	100.19	100.25	99.52	98.73	99.95	99.25	99.16	99.55	99.87	99.79	100.67	99.22	98.61	99.95	99.25	99.16	99.55	99.87	99.79	100.67	100.37	99.22	98.61				
Ti	4126	4884	3954	7104	8270	7424	6815	10854	7201	8301	10869	8199	7216	8338	7834	9461	9501	21408	21712	10869	8199	7216	8338	7834	9461	9501	21408	21091	21712				
V	94.1	114.8	93.4	188.8	187.9	179.7	164.9	327.7	411.6	311.1	236.5	195.8	157.8	176.9	166.0	206.8	218.1	459.7	501.5	236.5	195.8	157.8	176.9	166.0	206.8	218.1	459.7	501.5	558.6				
Cr	3500	2826	3004	1742	1892	2393	712	143	235	156	511	2944	2629	1948	2026	1470	1175	245	267	511	2944	2629	1948	2026	1470	1175	245	267	243				
Sr	77.4	80.2	80.4	104.2	108.8	98.3	102.9	144.4	143.2	130.2	114.0	111.5	103.4	98.6	92.8	109.9	112.4	196.8	207.6	114.0	111.5	103.4	98.6	92.8	109.9	112.4	196.8	207.6	267.9				
Y	4.24	4.99	4.13	9.81	10.25	10.22	8.29	37.26	33.62	30.02	10.56	7.50	6.71	6.78	6.23	8.03	8.44	28.90	29.16	10.56	7.50	6.71	6.78	6.23	8.03	8.44	28.90	29.16	33.41				
Zr	6.23	7.65	6.03	20.47	23.44	20.65	18.03	106.85	101.15	67.31	31.52	21.61	17.53	17.97	15.77	22.73	27.00	147.75	166.83	31.52	21.61	17.53	17.97	15.77	22.73	27.00	147.75	166.83	195.37				
Nb	0.23	0.28	0.18	0.34	0.84	0.45	0.45	0.77	1.00	0.38	0.24	0.23	0.25	0.24	0.20	0.23	0.23	1.31	1.25	0.24	0.23	0.25	0.24	0.20	0.23	0.23	1.31	1.25	1.53				
Ba	0.26	0.83	0.75	10.66	1.64	0.85	0.58	0.86	16.18	3.85	1.25	1.67	0.24	0.43	0.57	0.93	0.33	0.95	0.86	1.25	1.67	0.24	0.43	0.57	0.93	0.33	0.95	0.86	1.10				
La	1.11	1.58	1.30	3.74	4.54	3.34	3.10	16.00	17.79	8.98	3.33	2.69	2.07	2.26	1.98	2.68	2.88	11.71	12.69	3.33	2.69	2.07	2.26	1.98	2.68	2.88	11.71	12.69	15.82				
Ce	4.39	5.43	4.33	11.20	14.09	10.85	9.88	50.08	49.70	29.99	11.66	9.67	8.78	7.65	7.31	9.52	10.90	41.14	44.08	11.66	9.67	8.78	7.65	7.31	9.52	10.90	41.14	44.08	58.60				
Pr	0.80	0.99	0.77	1.97	2.18	1.89	1.69	8.11	8.04	5.51	2.36	1.88	1.62	1.47	1.33	1.89	2.11	7.88	8.30	2.36	1.88	1.62	1.47	1.33	1.89	2.11	7.88	8.30	10.00				
Nd	5.01	6.32	5.12	11.91	12.37	11.75	10.19	45.13	41.80	33.67	12.76	9.91	8.97	8.59	7.92	10.24	11.22	40.66	45.70	12.76	9.91	8.97	8.59	7.92	10.24	11.22	40.66	45.70	55.69				
Sm	1.47	2.00	1.57	3.19	3.55	3.61	3.19	12.08	11.33	9.69	3.95	3.03	2.47	2.63	2.25	3.08	3.49	11.74	12.08	3.95	3.03	2.47	2.63	2.25	3.08	3.49	11.74	12.08	15.70				
Eu	0.52	0.63	0.50	1.02	1.14	1.14	0.91	3.54	3.08	2.80	1.32	0.99	0.83	0.81	0.79	0.88	1.08	3.35	3.51	1.32	0.99	0.83	0.81	0.79	0.88	1.08	3.35	3.51	4.40				
Gd	1.38	1.59	1.50	2.94	2.93	3.01	3.01	9.52	9.65	8.52	3.47	2.70	2.39	2.23	1.98	2.69	3.28	10.59	11.59	3.47	2.70	2.39	2.23	1.98	2.69	3.28	10.59	11.59	14.08				
Dy	1.04	1.14	1.06	2.32	2.34	2.48	2.05	7.96	7.67	6.88	2.71	2.07	1.82	1.79	1.44	2.13	2.27	7.37	8.11	2.71	2.07	1.82	1.79	1.44	2.13	2.27	7.37	8.11	9.92				
Er	0.43	0.56	0.43	1.01	1.12	1.13	0.82	3.91	3.70	3.05	1.34	0.73	0.67	0.65	0.59	0.88	0.90	3.44	4.72	1.34	0.73	0.67	0.65	0.59	0.88	0.90	3.44	4.72	4.72				
Yb	0.32	0.40	0.38	0.81	0.87	0.92	0.40	3.14	2.87	2.24	1.00	0.59	0.56	0.50	0.47	0.71	0.67	2.07	2.31	1.00	0.59	0.56	0.50	0.47	0.71	0.67	2.07	2.31	3.19				
Lu	0.07	0.06	0.05	0.14	0.14	0.16	0.11	0.53	0.47	0.42	0.10	0.16	0.09	0.10	0.07	0.13	0.10	0.40	0.46	0.10	0.16	0.09	0.10	0.07	0.13	0.10	0.40	0.46	0.64				
Hf	0.38	0.46	0.41	0.98	1.14	0.98	0.98	4.71	3.93	3.33	1.71	1.11	1.01	0.97	0.81	1.20	1.38	6.13	7.39	1.71	1.11	1.01	0.97	0.81	1.20	1.38	6.13	7.39	10.41				
Ta	0.05	0.07	0.07	0.18	0.19	0.18	0.16	0.52	0.73	0.47	0.20	0.13	0.12	0.10	0.06	0.13	0.16	0.57	0.75	0.20	0.13	0.12	0.10	0.06	0.13	0.16	0.57	0.75	1.08				

Примечание. Оксиды даны в мас.%, элементы — в ppm.

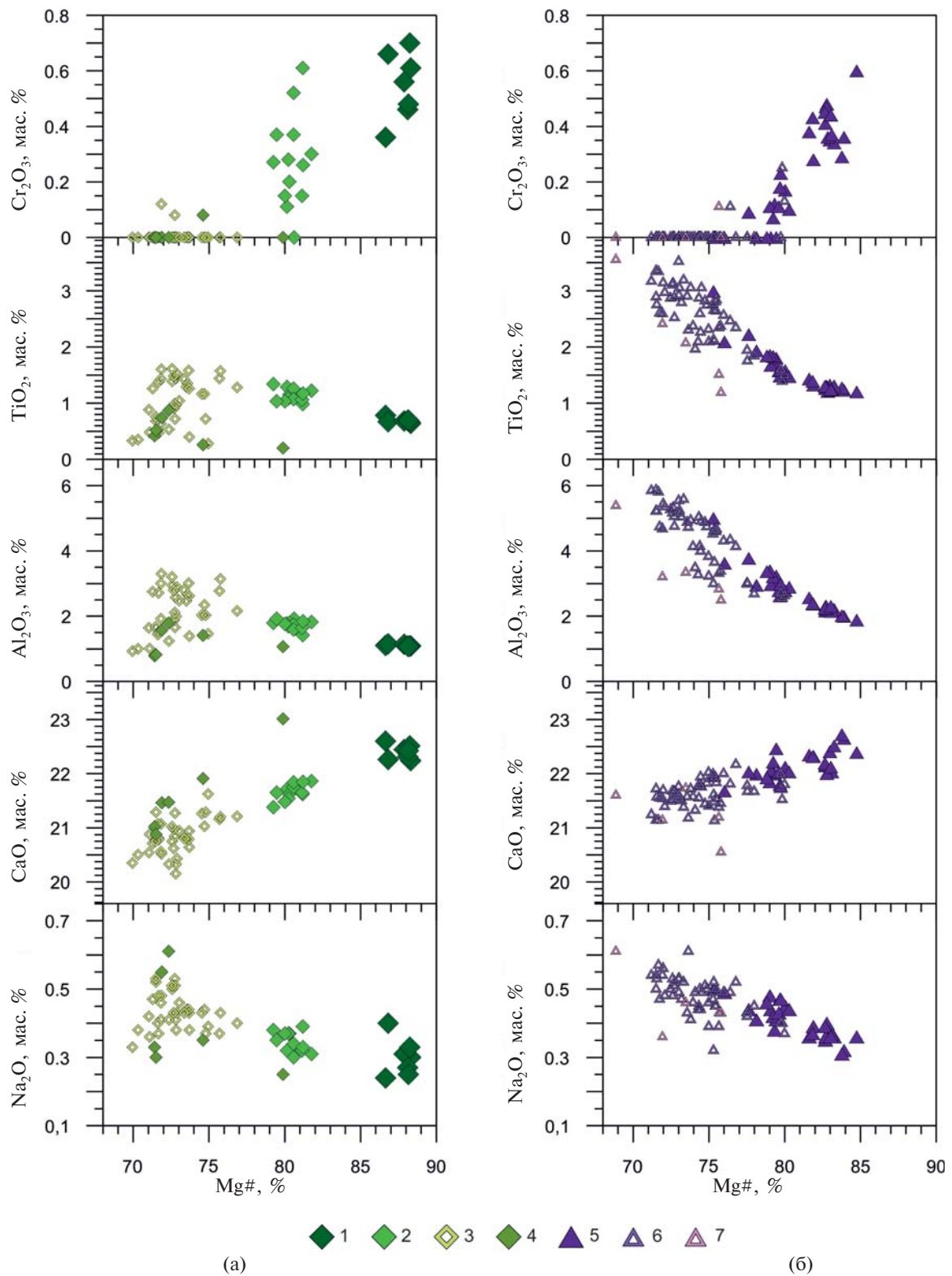


Рис. 6. Распределение главных компонентов клинопироксенов в зависимости от Mg# в слюдяном габбро (а) и щелочном пикрите (б).

Клинопироксены из биотитового габбро (обр. 12Az35/274): 1 – ядра *Srx1*, 2 – ядра *Srx2*, 3 – внешние зоны *Srx3*; 4 – мелкие зерна; клинопироксены из щелочного пикрита (обр. 12Az6/073): 5 – ядра *Srx2*, 6 – внешние зоны *Srx3*; 7 – микролиты.

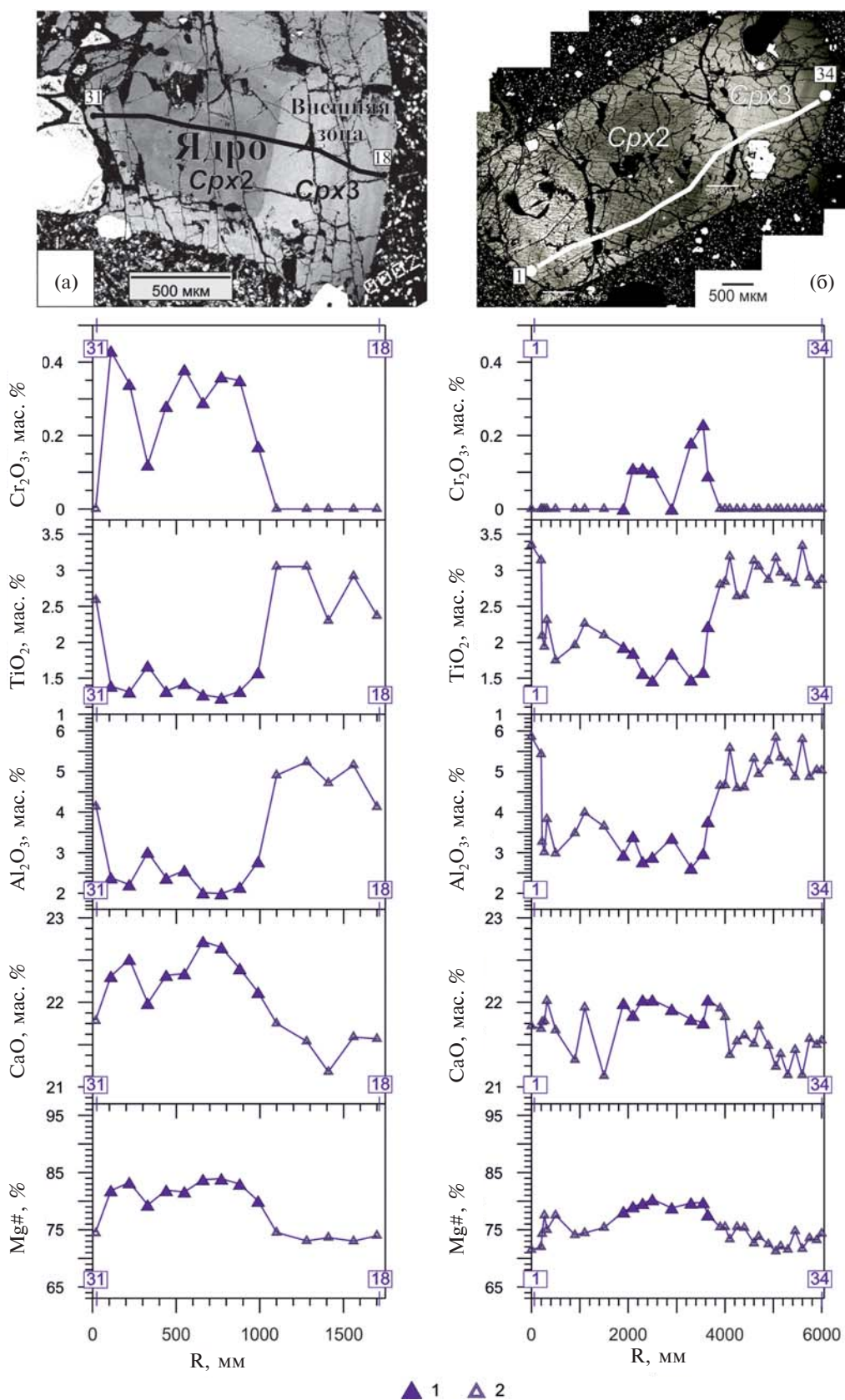


Рис. 7. Морфология и характер зональности клинопироксенов из щелочного пикрита.

Зерна клинопироксенов с ядрами *Crx2* и внешней зоной *Crx3*. Состав ядер и внешних зон аналогичен таковым из слюдяного габбро (рис. 56). На BSE-изображениях клинопироксенов показаны линии профилей химического состава. Обр. 12Az6/073.

На профилях составов: 1 – ядра *Crx2*, 2 – внешние зоны *Crx3*.

Таблица 2. Интервалы концентраций главных компонентов (мас.%) и Mg# клинопироксенов из слюдяного габбро и щелочного пикрита

Тип клинопироксена	Mg#	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Слюдяное габбро, крупные зерна					
<i>Срх1</i>	86.7–88.3	17.01–17.45	0.64–0.78	1.07–1.15	0.36–0.66
<i>Срх2</i>	81.8–79.3	15.27–15.95	0.98–1.34	1.42–1.92	0–0.61
<i>Срх3</i> (низко-Ti)	69.9–74.8	13.52–14.33	0.33–1.00	0.93–2.00	н.о.
<i>Срх3</i> (высоко-Ti)	71.3–76.9	13.54–14.99	1.00–1.61	2.00–3.20	н.о.
Слюдяное габбро, мелкие зерна					
<i>Срх</i>	71.4–79.9	13.88–14.49	0.20–0.87	0.78–1.79	0.0–0.08
Щелочной пикрит, вкрапленники					
<i>Срх2</i>	75.3–83.9	15.02–15.99	1.21–1.59	1.88–2.98	0.10–0.46
<i>Срх3</i>	71.2–80.0	12.02–15.04	1.19–3.34	2.49–5.86	0–0.11
Щелочной пикрит, микролиты					
<i>Срх</i>	68.9–83.0	12.05–13.76	2.07–3.55	3.2–5.38	н.о.

Примечание. н.о. – ниже уровня определения.

Элементы-примеси в клинопироксенах

В целом все выделенные типы клинопироксенов слюдяного габбро и щелочного пикрита имеют подобные спектры распределения REE, характерные для рифтогенных пород (рис. 8): для них типично обогащение легкими лантаноидами ($(La/Yb)_n = 2.4–3.9$ при нормировании к хондриту CI (McDonough, Sun, 1995)), и в то же время в области легких-средних REE их спектр имеет куполовидную форму (табл. 1, рис. 8). В области тяжелых REE наблюдается сильное фракционирование ($(Dy/Yb)_n = 1.8–2.34$). Одновременно с уменьшением Mg# растет обогащение клинопироксенов REE (рис. 8, табл. 1): от высокомагнезиальных ядер *Срх1* к магнезиальным ядрам *Срх2* и к краевым зонам *Срх3*. Обратим также внимание на появление на профилях REE слабого минимума Eu (рис. 8) в *Срх3*.

Мультиэлементные спектры распределения (рис. 9) для изученных клинопироксенов имеют в целом куполовидный характер с резким обеднением Ba, Nb, тяжелыми REE (табл. 1). Характерна Zr-Nf отрицательная аномалия, для *Срх2* и *Срх3* отметим появление отрицательной Sr-аномалии (рис. 9).

Химический состав пород

Составы слюдяного габбро ПКМ и щелочного пикрита АТС, составы пироксенитов и лампрофиров (дамтьернитов и камптонитов)

ПКМ, базитов и ультрабазитов АТС и кимберлитов Восточного Приазовья приведены в (Suppl. 4, ESM_4.xls)⁴. Сравнение химических составов всех вышеназванных пород позволяет уточнить геохимическую позицию разностей, в которых изучался клинопироксен (слюдяного габбро ПКМ и щелочного пикрита АТС), в общем спектре других типов магматитов Приазовского сегмента.

Главные и совместимые элементы

Лампрофиры и пироксениты ПКМ, а также лавы нижней части разреза АТС являются ультрабазитами с содержаниями 38–43 мас.% SiO₂.

Лампрофиры ПКМ, по петрографическим признакам классифицированные нами как дамтьерниты и камптониты, т.е. карбонатсодержащие ультрамафические лампрофиры и щелочные лампрофиры по классификации (Rock, 1987), на диаграмме SiO₂–(K₂O + Na₂O) попадают в поле AL щелочных лампрофиров и в область перекрытия полей LA и UML (ультрамафических лампрофиров) (рис. 10, 11).

Очень высокая концентрация Ti (TiO₂ = 4.6–7.3 мас.%), высокая Mg# (0.52–0.68) при высоких содержаниях как Mg (9.1–16.2 мас.%

⁴ Результаты определения химического состава изученных пород Приазовья (главные породообразующие оксиды и некоторые микроэлементы) приведены в ESM_4.xls (Suppl. 4) к английской онлайн-версии статьи на сайте <http://link.springer.com/>

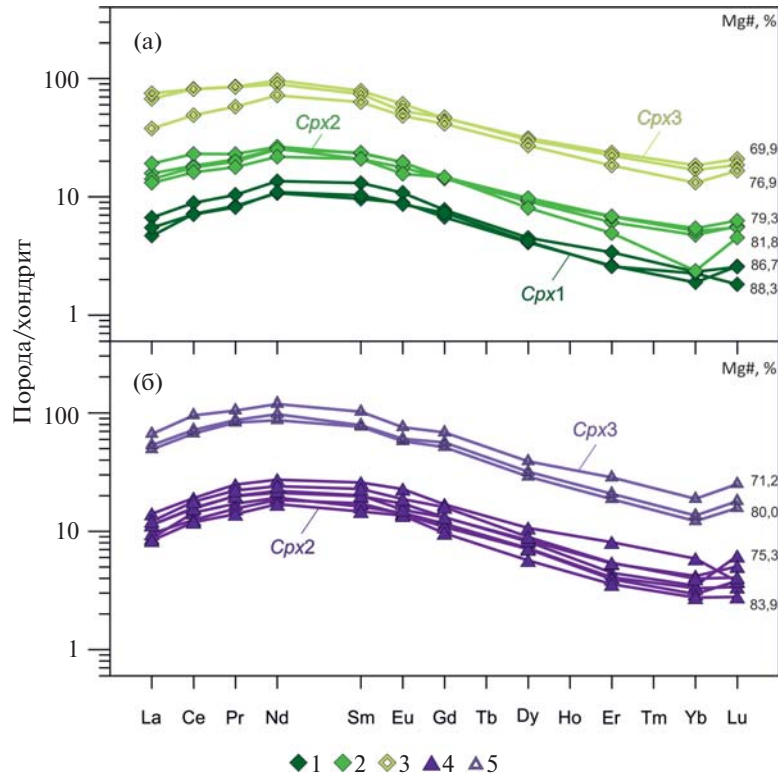


Рис. 8. Распределение REE в клинопироксенах из слюдяного габбро (а) и щелочного пикрита (б). Клинопироксены из слюдяного габбро (обр. 12Az35/274): 1 – ядра Cpx1, 2 – ядра Cpx2, 3 – внешние зоны Cpx3; клинопироксены из щелочного пикрита (обр. 12Az6/073): 4 – ядра Cpx2, 5 – внешние зоны Cpx3. Цифры справа от профилей REE соответствуют Mg# клинопироксена. Концентрации элементов нормированы на состав хондрита CI, по (McDonough, Sun, 1995).

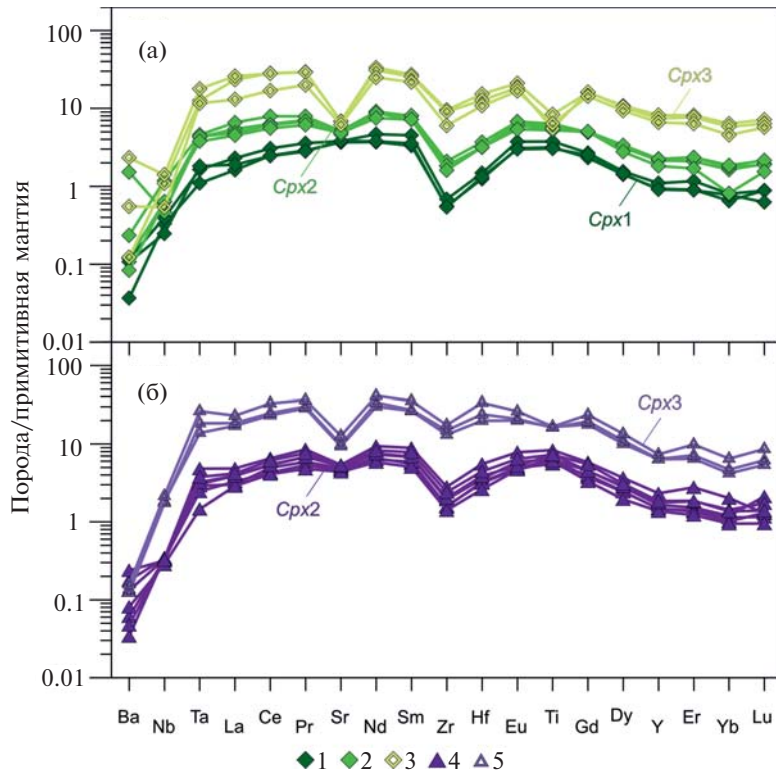


Рис. 9. Распределение элементов-примесей в клинопироксенах из биотитового габбро (а) и щелочного пикрита (б). Клинопироксены из биотитового габбро (обр. 12Az35/274): 1 – ядра Cpx1, 2 – ядра Cpx2, 3 – внешние зоны Cpx3; клинопироксены из щелочного пикрита (обр. 12Az6/073): 4 – ядра Cpx2, 5 – внешние зоны Cpx3. Концентрации элементов нормированы на примитивную мантию, по (McDonough, Sun, 1995).

MgO), так и Fe ($Fe_2O_{3\text{общ.}} = 13.8\text{--}19.4$ мас.%), как и обогащение фосфором (до 0.9 мас.% P_2O_5), – являются общими петрохимическими чертами лампрофировых даек ПКМ и ультраосновных лав АТС (рис. 11). И те и другие породы отличаются низким содержанием Al: в лампрофирах оно очень низкое (5.9–8.4 мас.% Al_2O_3) при высоком CaO/Al_2O_3 (1.5–1.8), в ультраосновных лавах – выше (10.2–11.1 мас.% Al_2O_3), а CaO/Al_2O_3 отношение намного ниже (0.8–1.0). Лампрофиры содержат больше щелочных оксидов, чем лавы ($Na_2O + K_2O = 2.4\text{--}4.8$ и 1.8–2.9 мас.%, соответственно), и в среднем $Na/K = 1.2$. Концентрации Cr и Ni значительно выше в лампрофирах ПКМ (300–550 ppm Cr и 175–325 ppm Ni), чем в щелочных пикритах и базальтах АТС (160–270 ppm Cr и 87–123 ppm Ni), они также содержат больше Cu и Zn (рис. 11).

Основные породы представлены слюдяными габбро ПКМ, а также базальтами и трахибазальтами АТС (верхняя часть разреза свиты) (рис. 10).

Слюдяные габбро ПКМ по некоторым петрохимическим характеристикам сходны

с щелочными пикритами АТС. Габбро имеют высокие концентрации TiO_2 (5.0–5.9 мас.%) и $Fe_2O_{3\text{общ.}}$ (15.3–15.7 мас.%), они деплетированы Al_2O_3 (8.6–9.6 мас.%) и CaO/Al_2O_3 отношение составляет 1.1–1.3. Концентрации Cr, и особенно Ni, в них соответствуют уровню в ультраосновных лавах. При этом габбро, по сравнению с щелочными пикритами АТС, характеризуются меньшей $Mg\# = 0.49\text{--}0.52$, более высоким содержанием SiO_2 (45 мас.%), несколько большей суммой щелочей и преобладанием Na над K (в среднем $Na/K = 2.7$) (рис. 11).

Базальты, трахибазальты и трахиандезитбазальты АТС варьируют по содержанию SiO_2 от 43.5 до 56.8 мас.%, имеют $Mg\# = 0.44\text{--}0.52$, содержат умеренные-высокие концентрации TiO_2 (3.3–3.8 мас.%) и $Fe_2O_{3\text{общ.}}$ (12.3–15.8 мас.%). Они имеют низкое CaO/Al_2O_3 отношение, равное 0.4–0.8. В них выше, по сравнению со всеми прочими изученными породами, концентрации щелочных оксидов ($Na_2O + K_2O = 4.0\text{--}7.4$ мас.%) при сильном доминировании Na над K (в среднем $Na/K = 4.0$). В них также намного меньше Cr

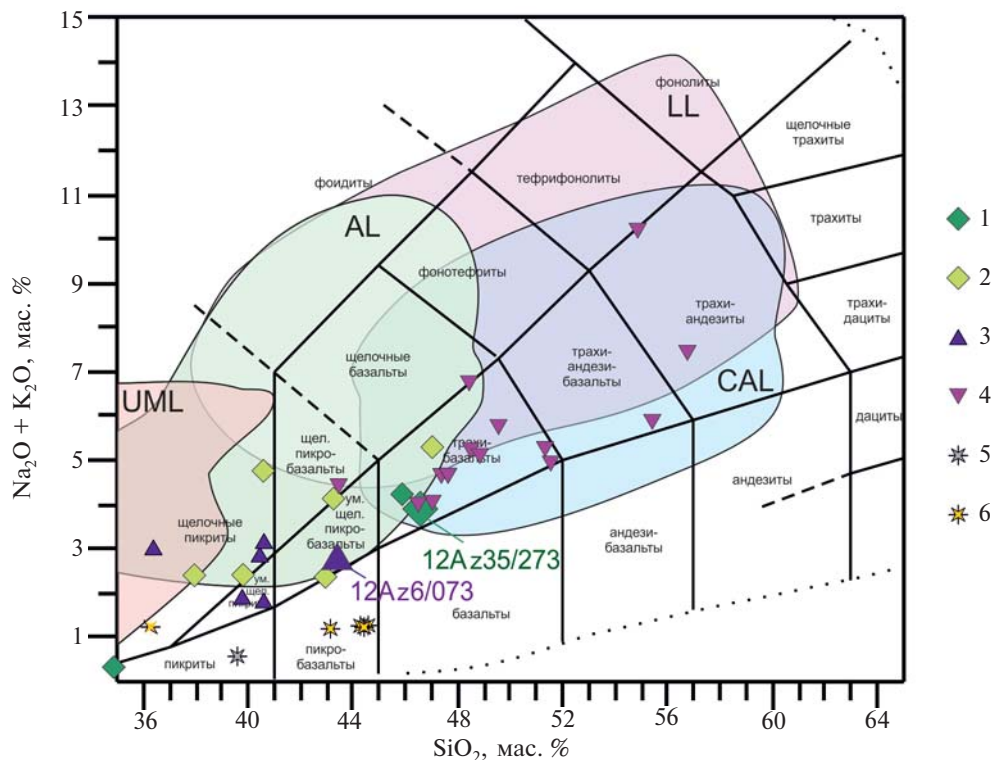


Рис. 10. Диаграмма $SiO_2\text{--}(Na_2O + K_2O)$ (Петрографический ..., 2009) для девонских пород Восточного Приазовья. На диаграмме показаны поля лампрофиров по (Rock, 1987): UML – ультрамафические, AL – щелочные, CAL – извещково-щелочные, LL – лампроиты.

Покрово-Киреевский массив: 1 – слюдяное габбро, 2 – дайки лампрофиров и пикритов; антон-тарамская свита: 3 – лавы пикритов; 4 – лавы трахибазальтов и трахиандезитов; кимберлиты Восточного Приазовья: 5 – трубка Южная, 6 – трубка Новоласпинская.

Образцы слюдяного габбро и щелочного пикрита, в которых изучены клинопироксены, показаны крупными значками.

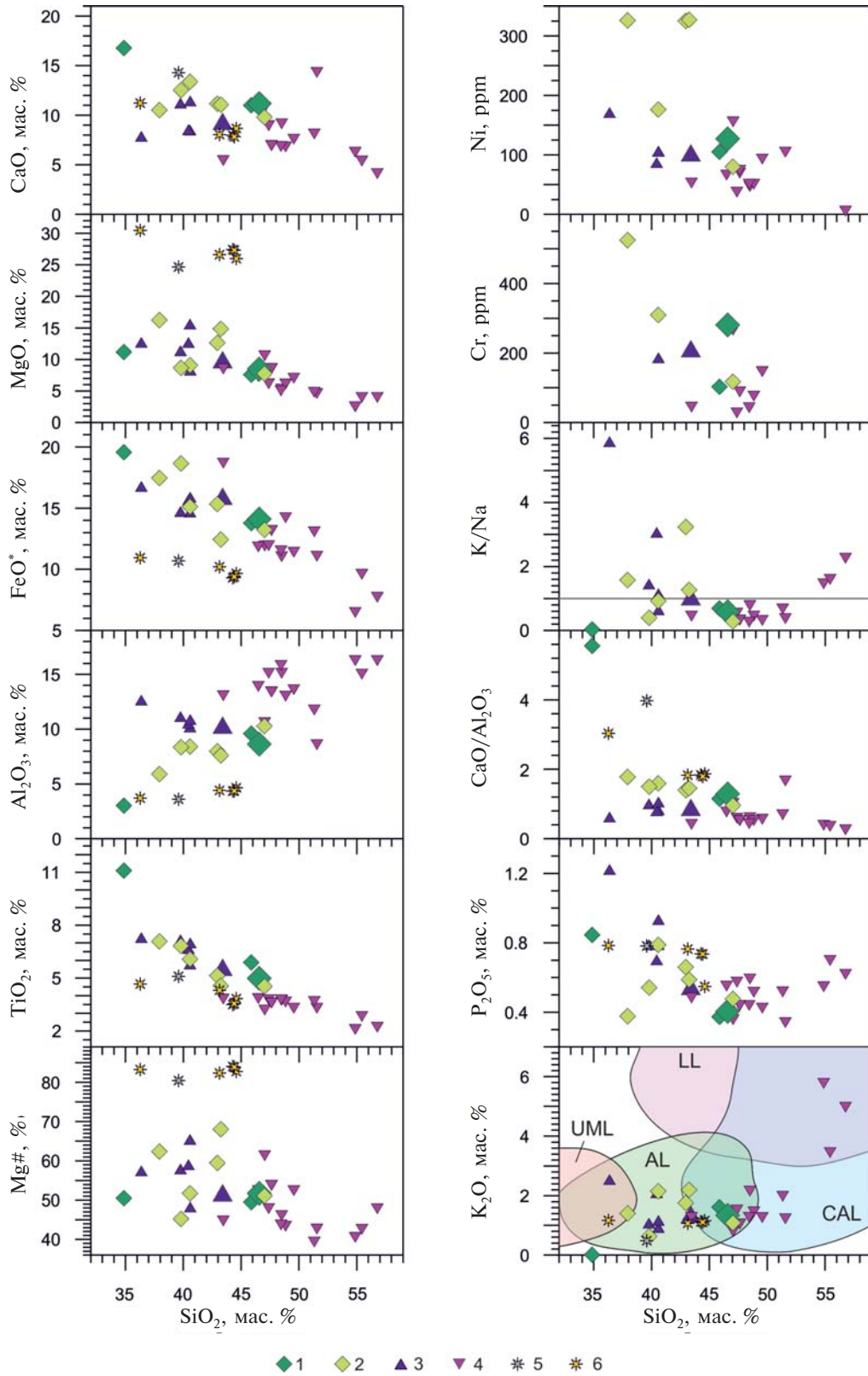


Рис. 11. Бинарные диаграммы для девонских пород Восточного Приазовья.

На нижнем правом рисунке показаны поля лампрофиров по (Rock, 1987): UML – ультрамафические, AL – щелочные, CAL – известково-щелочные, LL – лампроиты.

Покрово-Киреевский массив: 1 – слюдяное габбро, 2 – дайки лампрофиров и пикритов; Антон-Тарамская свита: 3 – лавы пикритов; 4 – лавы трахибазальтов и трахиандезитов; кимберлиты Восточного Приазовья: 5 – трубка Южная, 6 – трубка Новоласпинская.

Образцы слюдяного габбро и щелочного пикрита, в которых изучены клинопироксены, показаны крупными значками.

и Ni (5–145 ppm Cr и 5–93 ppm Ni), по сравнению с ультрабазитами (рис. 11).

Очень высокие содержания Ti и Fe в рудном пироксените отражают его кумулятивную природу с обогащением Fe-Ti оксидными фазами (Suppl. 4, ESM_4.xls).

Несовместимые элементы

Мультиэлементные спектры всех пород Приазовского сегмента имеют вид, типичный для внутриплитных глубинных выплавок, обогащенных как LILE, так и HFSE (рис. 12). Спектры лампрофиров ПКМ и ультраосновных лав АТС демонстрируют большее обогащение всеми несовместимыми элементами, чем у других пород ПКМ и базитовых лав верхней части разреза АТС. Наиболее высокий уровень обогащения и LILE, и HFSE показывают спектры ультраосновных лав, с ними схожи спектры лампрофиров. Отличия заключаются в том, что для лампрофиров ПКМ не характерна положительная аномалия Ba, меньше выражена отрицательная аномалия K, аномалия Sr отрицательная, а не положительная, как в спектрах ультрабазитов АТС. По уровню обогащения несовместимыми элементами спектры пород ПКМ близки к базитовым лавам.

В слюдяных габбро ПКМ распределение LILE (рис. 12) сходно с щелочными пикритами и базанитами АТС, концентрации HFSE значительно ниже, чем в дайках и лавах (Zr = 230–260 ppm, Nb = 50–55 ppm).

Лампрофиров ПКМ и ультраосновных лав АТС имеют умеренные концентрации LILE (Suppl. 4, ESM_4.xls); лампрофиров обогащены Ba относительно Sr (Ba/Sr = 0.6–2.1), в лавах Sr преобладает над Ba (Ba/Sr = 0.5–0.8). Содержания HFSE высокие в обеих разновидностях пород: Zr в лампрофиров и ультрабазитах достигает 500 ppm, концентрация Nb выше в лампрофиров (60–125 ppm), чем в лавах (65–100 ppm). Ультраосновные лавы резко обогащены Li (35–50 ppm) по сравнению с лампрофиров, которые содержат всего 3–5 ppm Li.

В базальтах, трахибазальтах и трахиандезитов базальтах лавовых покровов АТС содержания LILE сильно варьируют, среднее содержание Ba близко к щелочным пикритам и базанитам АТС, а Sr – несколько ниже (табл. 2). В большинстве пород Sr преобладает над Ba (Ba/Sr = 0.3–0.8). Концентрации Zr и Nb ниже относительно их содержаний в лампрофиров ПКМ и ультраосновных лавах АТС (Zr = 40–60 ppm, Nb = 230–370 ppm).

Распределение REE (рис. 12) во всех породах характеризуется сильным фракционированием легких лантаноидов относительно тяжелых: значение $(La/Yb)_n$ варьирует от 12 до 40. Наиболее фракционированы REE в лампрофиров, что отражают высокие значения $(La/Sm)_n$ (3.1–3.8) и очень высокие $(Gd/Yb)_n$ (5.3–5.5). В ультраосновных лавах степень фракционирования легких REE несколько ниже ($(La/Sm)_n = 2.9–3.1$) при том,

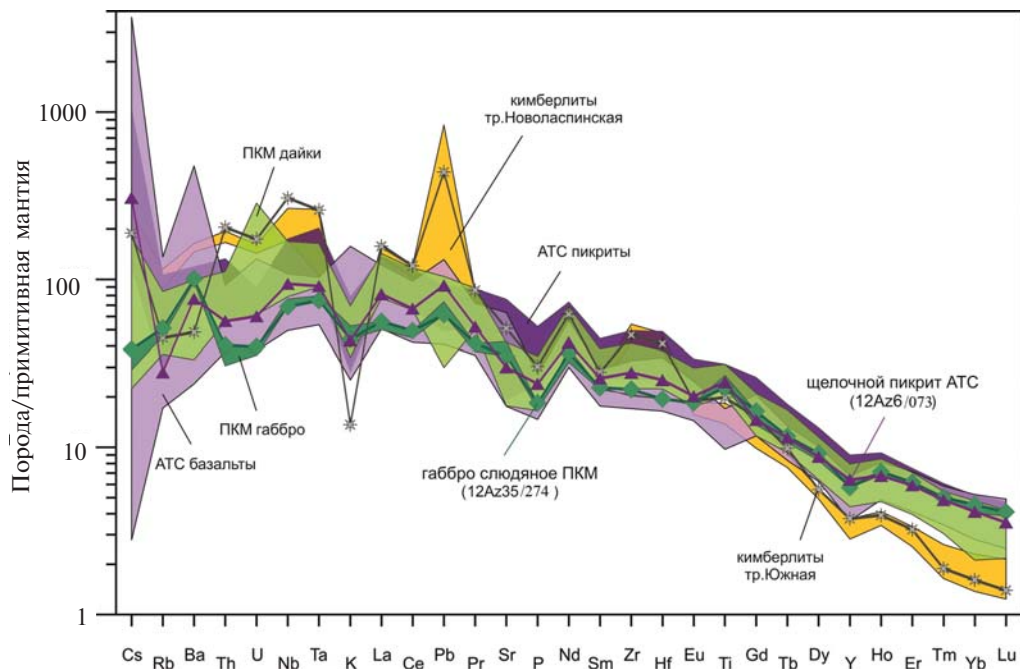


Рис. 12. Распределение элементов-примесей в девонских породах Восточного Приазовья. Концентрации элементов нормированы на примитивную мантию, по (McDonough, Sun, 1995).

что слюдяные щелочные пикриты и базаниты АТС столь же сильно деплетированы тяжелыми REE ($(\text{Gd}/\text{Yb})_n = 4.7-5.6$) как и лампрофиры ПКМ. В щелочных пикритах АТС значение $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$ снижается до 3.5. Распределение REE в них сходно с таковым в слюдяных габбро и пироксенитах ПКМ. Лавы трахибазальтов также имеют профили REE сильно деплетированные тяжелыми землями, но степень их фракционирования ниже ($(\text{Gd}/\text{Yb})_n = 3.8-4.7$), чем в лампрофирах и ультраосновных лавах, при этом легкие REE ($(\text{La}/\text{Sm})_n = 2.8-3.3$) фракционированы в той же степени, что и в ультраосновных лавах. Сколь-нибудь значительная Eu-аномалия для пород не характерна: Eu/Eu^* варьирует от 0.93 до 1.1, отражая слабую знакопеременную аномалию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохимия расплавов, равновесных клинопироксенам $\text{Cr}x2$, и родство расплавов ПКМ и АТС. Для расчета составов расплавов, равновесных ядрам клинопироксенов $\text{Cr}x2$ из слюдяного габбро ПКМ и щелочного пикрита АТС, мы использовали коэффициенты распределения элементов между клинопироксеном и щелочно-базальтовым расплавом из работы (Johnson, 1998). Полученные составы модельного расплава для $\text{Cr}x2$ из слюдяного габбро ПКМ очень близки к составу этого габбро, отличия заключаются в более значительном обогащении LREE и присутствии небольшой Zr-Hf отрицательной аномалии в модельном расплаве и отсутствии этих геохимических характеристик в слюдяном габбро (рис. 13). Еще в большей степени модельный расплав сходен с лампрофирами и пикритами из даек ПКМ, которые обогащены LREE (рис. 13). Полученные составы модельного расплава для $\text{Cr}x2$ из щелочного пикрита АТС совпали по составу с этим пикритом и в целом оказались близки пикритовым лавам АТС (рис. 13).

Практический идентичный состав $\text{Cr}x2$ из габбро ПКМ и пикрита АТС и близкие составы соответствующих им модельных расплавов указывают на родство расплавов, формировавших интрузивную и эффузивную фации девонского магматизма Восточного Приазовья.

Модельные расплавы, рассчитанные по коэффициентам распределения (Johnson, 1998) для клинопироксенов $\text{Cr}x3$ из слюдяного габбро и пикрита, соответствующие наиболее поздним стадиям кристаллизации, отличаются

от состава вмещающих их пород обогащением всеми элементами-примесями, наличием слабого минимума для Eu и резкими деплетированием Ti и Sr, перешедшими в рудные минералы и плагиоклаз соответственно.

Природа ядер $\text{Cr}x1$ в клинопироксенах из слюдяного габбро. Ядра $\text{Cr}x1$ могут иметь различную природу: 1) они могут быть ксеногенными зернами, захваченными из мантийных лерцолитов или верлитов (метасоматитов); 2) они могут представлять собой антекристы, происходящие из порции (ветви) родственного вмещающей породе расплава, закристаллизованной на глубине и не достигшей поверхности и 3) они могут быть ранними фенокристами, кристаллизовавшимися из того же расплава, что и вмещающие породы, но на ранней стадии, когда его состав еще был близок к первичному.

Ядра $\text{Cr}x1$ характеризуются высокими значениями Mg# (0.87–0.88) и повышенными содержаниями Cr (до 0.66 мас.% Cr_2O_3 , табл. 2). Высокая магнезиальность и хромистость $\text{Cr}x1$, указывают, что в качестве равновесного ему расплава мог служить наиболее ранний слабо дифференцированный состав, близкий к первичному.

Сравнение геохимии $\text{Cr}x1$ с клинопироксенами из мантийных метасоматитов флогопит-ильменит-клинопироксенового (PIC) и флогопит-амфибол-рутил-ильменит-клинопироксенового (MARID) составов (Fitzprayne et al., 2018), показывает, что они существенно обеднены всеми редкими элементами по сравнению с клинопироксенами мантийных метасоматитов (рис. 14).

Сравнение геохимии $\text{Cr}x1$ с клинопироксенами из наиболее примитивных пикритовых расплавов, близких к первичным для высоко-Ti базальтов внутриконтинентальной провинции Эмешьян (Kamenetsky et al., 2012), показывает их значительное сходство (рис. 14). На диаграммах, отражающих общую эволюцию составов клинопироксенов в зависимости от дифференциации расплава, состав $\text{Cr}x1$ укладывается в общий тренд изученных клинопироксенов (см. рис. 6), и общий вид геохимических спектров для всех $\text{Cr}x1$ - $\text{Cr}x3$ является подобным (см. рис. 8, 9), что заставляет предполагать родственную, реликтовую – из ранних порций расплава природу образования $\text{Cr}x1$. Отмеченные параметры согласуются как с антекристной, так и с фенокристной природой этих ядер, т.е. происхождением $\text{Cr}x1$ из

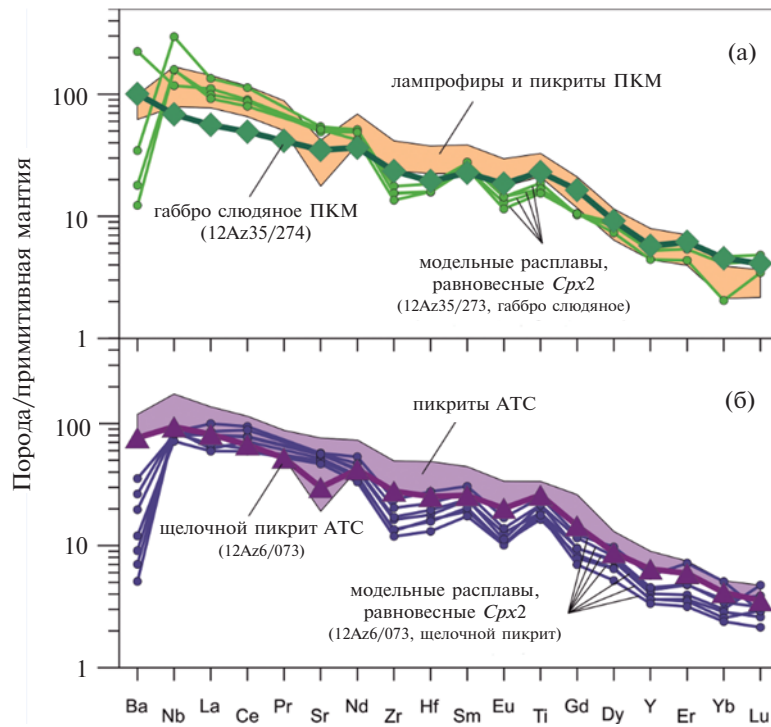


Рис. 13. Спектры распределения элементов-примесей в модельном расплаве, равновесном ядрам *Cpx2* в: (а) – слюдяном габбро в сравнении с составами вмещающего слюдяного габбро и даек лампрофиров и пикритов ПКМ; (б) – в щелочном пикрите в сравнении с составами вмещающего щелочного пикрита и прочих пикритовых лав АТС. Модельный расплав для клинопироксенов из слюдяного габбро рассчитан с использованием коэффициентов распределения (Johnson, 1998). Концентрации элементов нормированы на примитивную мантию, по (McDonough, Sun, 1995).

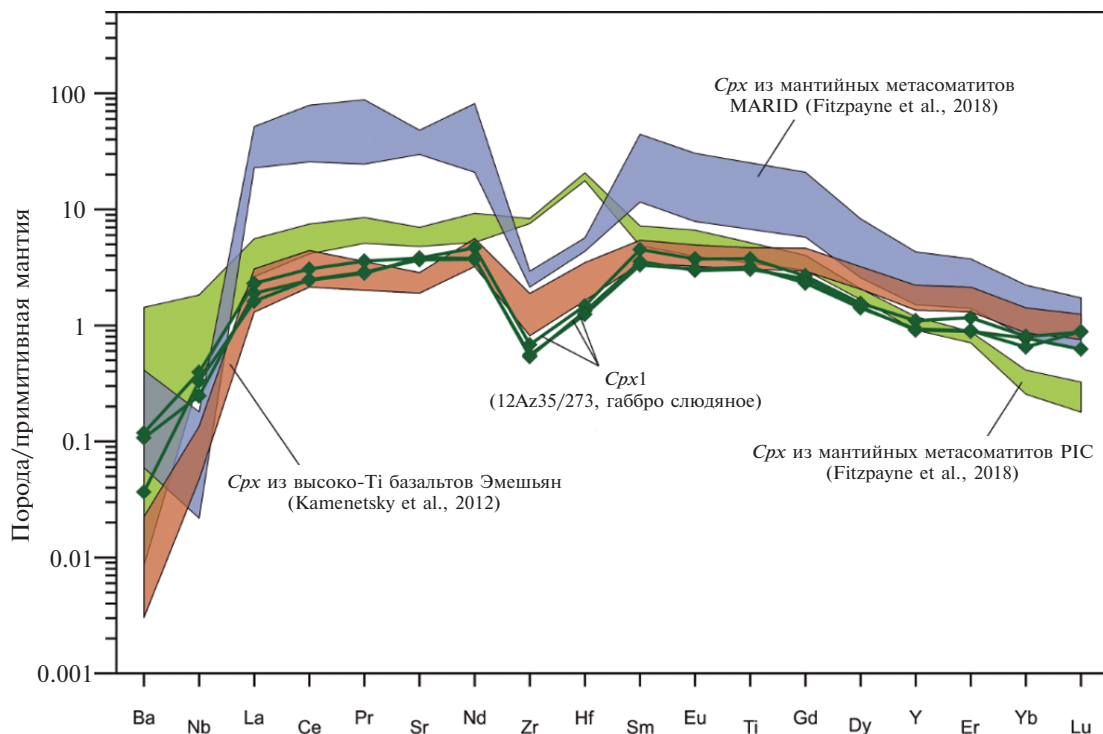


Рис. 14. Спектры распределения элементов-примесей в ядрах клинопироксенов *Cpx1* из слюдяного габбро в сравнении с клинопироксенами из PIC и MARID мантийных метасоматитов, по (Fitzpayne et al., 2018), и клинопироксенами из высоко-Тi базальтов провинции Эмешьян, по (Kamenetsky et al., 2012). Концентрации элементов нормированы на примитивную мантию, по (McDonough, Sun, 1995).

данного либо родственного ему расплава на ранней стадии фракционирования. Вероятно, ядра $Cpx1$ представляют собой реликты фенокристов, кристаллизовавшихся из наиболее раннего расплава в процессе становления ПКМ и сопровождавших его вулканитов.

Zr-Hf аномалия в клинопироксенах $Cpx1$ и метасоматизированный мантийный источник ранних расплавов. В общем случае наиболее ранние фенокристы клинопироксена, равновесные расплаву, близкому к первичному, будут близки по составу к клинопироксенам из мантийного субстрата, служившего источником первичного расплава, так как этот расплав был в равновесии с ним. Поэтому мы обратились к данным о геохимии клинопироксенов из мантийных пород. Мультиэлементный спектр $Cpx1$ отличается присутствием сильно выраженной отрицательной Zr-Hf аномалии (рис. 9а). Присутствие Zr-Hf минимума было отмечено в качестве геохимической особенности многих мантийных клинопироксенов и практически всегда привлекает внимание исследователей (например, Downes et al., 2015 и ссылки в этой статье). Природа этой аномалии остается не вполне понятной. Одной из причин ее появления в мантийных клинопироксенах из шпинелевых перидотитов принято считать высокую степень частичного плавления мантийного субстрата, которое приводит к его экстремальному деплетированию; этот процесс наиболее вероятен в надсубдукционных областях (например, Wittig et al., 2006; Halama et al., 2009). Геохимическое деплетирование клинопироксена за счет частичного плавления затрагивает все несовместимые элементы и должно приводить к уменьшению концентраций Zr и Hf ниже уровня РМ (Hughes et al., 2015). Однако в большинстве клинопироксенов из шпинелевых перидотитов, в которых установлена отрицательная Zr-Hf аномалия, отмечается обогащение другими несовместимыми элементами (например, LREE и/или Nb). Концентрации Zr и Hf превышают уровень РМ, отмечается обогащение Zr относительно Hf (например, Hughes et al., 2015). К тому же эти клинопироксены происходят из ксенолитов, обнаруженных во внутриплитных обстановках (например, Downes et al., 2015). Объяснением этих особенностей геохимии клинопироксенов служит предположение о мантийном метасоматозе, которому подверглись перидотиты после эпизода плавления, агентом метасоматоза могли выступать

как щелочные силикатные, так и карбонатные расплавы (Hughes et al., 2015; Downes et al., 2015).

Для клинопироксенов из мантийных ксенолитов гранатовых перидотитов также отмечается появление отрицательной Zr-Hf аномалии, причем $Zr_{PM} < Hf_{PM}$ (например, Gregoire et al., 2005; Kargin et al., 2017; Fitzpayne et al., 2018), что отличает их от метасоматических клинопироксенов из шпинелевых перидотитов. Появление этой аномалии связывается либо с метасоматическим воздействием карбонатно-силикатного расплава, либо метасоматического расплава, испытавшего кристаллизацию обогащенных HFSE фаз—Ti—оксидов (Gregoire et al., 2005). Негативная аномалия Zr и Hf является типичной геохимической чертой карбонатитовых расплавов (например, Hoernle et al., 2002) и отчетливо проявлена в геохимическом спектре клинопироксенов из карбонатитов (Reguía et al., 2012). В целом приведенный краткий обзор показывает, что природа Zr и Hf минимума в клинопироксене из мантийных перидотитов, скорее всего, связана с процессом мантийного метасоматоза, при этом состав метасоматического агента может быть как щелочным водно-силикатным, так и карбонатным.

Присутствие в геохимических спектрах $Cpx1$ отрицательной Zr-Hf аномалии при $Zr_{PM} < Hf_{PM}$ может быть свидетельством происхождения расплавов, когда-то содержавших эти клинопироксены, за счет плавления метасоматизированных, возможно, карбонатизированных гранатовых перидотитов.

О мантийном источнике расплавов ПКМ и АТС. Основываясь на полученных данных, мы можем сделать некоторые предположения о мантийном источнике расплавов, ответственных за формирование девонской магматической ассоциации Восточного Приазовья.

Такие особенности состава пород, как CaO/Al_2O_3 и $(Gd/Yb)_n$ могут служить индикаторами присутствия граната в источнике расплавов и служить косвенным указанием на глубину его залегания. Обе величины возрастают от базальтов лавовых потоков и даек верхней части разреза АТС к пикробазальтам и пикритами нижней части разреза АТС, габбро ПКМ и наиболее высокие значения их характерны для лампрофиров (Suppl. 4, ESM_4.xls). Это указывает на то, что по мере формирования девонской ассоциации Восточного Приазовья происходило снижение глубины залегания мантийного источника и в ассоциации представлены выплавки различных мантийных уровней.

Важной особенностью пород Восточного Приазовья является очень высокое содержание Ti (до 7.3 мас.% TiO_2) в наиболее высоко-Mg# (0.48–0.65) и глубинных ($CaO/Al_2O_3 > 0.8$) расплавах, формировавших лавы пикробазальтов и дайки лампрофиров (Suppl. 4, ESM_4.xls). Петрографические наблюдения не показывают кумулусных структур и явных признаков накопления ильменита в породах, содержащих повышенные концентрации Ti преимущественно в лампрофировых дайках, тогда как, в случае высоких содержаний титана кумулусной природы (рудный пироксенит, обр. 12Az32/116), такие структуры отчетливо наблюдаются (Suppl. 1, ESM_1.pdf). Петрографические и геохимические особенности пород дают основание предположить, что высокие содержания Ti не являются результатом его накопления в ходе фракционирования расплавов, а были присущи первичному расплаву. Поскольку плавление ординарного перидотита не может обеспечить столь высоких содержаний TiO_2 (Prytulak, Elliot, 2007), то необходимо предполагать дополнительный источник Ti в первичных выплавках. В качестве такового могут рассматриваться либо плавление эклогитовых фрагментов в воздымающемся плюме (например, Kamenetsky et al., 2012), либо вклад частичных расплавов Ti-Fe оксидов из габбро в составе стагнирующего слеба на пути воздымающегося плюма, как это предполагается в модели (Bai et al., 2014). В нашем случае обращает на себя внимание (рис. 14) определенное сходство в распределении элементов-примесей в клинопироксенах *Spx1* и клинопироксенах из мантийных метасоматитов флогопит-ильменит-клинопироксенового состава PIC-типа (Fitzprayne et al., 2018 и ссылки в этой работе). Эти метасоматизированные перидотиты, вероятно, формируются за счет карбонатно-силикатных кимберлитовых расплавов (Fitzprayne et al., 2018). Главным различием мультиэлементных спектров наших клинопироксенов и клинопироксенов PIC является присутствие в первых отрицательной, а во вторых – положительной Zr-Hf аномалии. Поскольку первые выплавки малых степеней плавления из карбонатизированных перидотитов имеют существенно карбонатный состав и деплетированы Zr и Hf (например, Dasgupta et al., 2009), то рестит от этой выплавки будет обогащен этими элементами, что и будет отражать положительная Zr-Hf аномалия в клинопироксенах, сохранившихся

в мантийном рестите. Геохимические особенности ранних фенокритов *Spx1* в сравнении с геохимией клинопироксенов из ильменит-содержащих мантийных метасоматитов согласуются с предположением, что источником ультравысоко-Ti первичных расплавов для лампрофиров Восточного Приазовья служили карбонатизированные ильменитсодержащие перидотиты, возможно, также флогопитсодержащие (PIC-типа).

ВЫВОДЫ

Проведено изучение девонской магматической ассоциации Восточного Приазовья, входящего в состав Припятско-Днепровско-Донецкая рифтовой зоны, крупного палеозойского палеорифта, пересекающего юго-западную часть Восточно-Европейского кратона. В состав ассоциации входят габбро, перидотиты, пироксениты и дайки лампрофиров Покрово-Киреевского массива и лавы пикритов, пикробазальтов и базальтов антон-тарамской свиты.

Клинопироксены в слюдяном габбро ПКМ и лавах щелочных пикритов АТС имеют зональное строение. Клинопироксены в габбро сложены ядрами *Spx1* (Mg# = 0.87–0.88) или *Spx2* (Mg# = 0.80–0.81) и внешними зонами *Spx3* (Mg# = 0.70–0.76). Клинопироксены в щелочном пикрите сложены ядрами *Spx2* (Mg# = 0.80–0.84) и внешними зонами *Spx3* (Mg# = 0.71–0.78). Мультиэлементные спектры клинопироксенов имеют в целом куполовидный характер с обогащением легкими REE и резким обеднением Ba, Nb, тяжелыми REE, выраженной Zr-Hf отрицательной аномалией, в *Spx2* и *Spx3* появляется отрицательная Sr-аномалия.

Вероятно, ядра *Spx1* представляют собой реликты ранних фенокритов, кристаллизовавшихся из расплава, наиболее близкого к первичному, в процессе становления ПКМ и сопровождавших его вулканитов.

Полученные составы модельного расплава для *Spx2* из слюдяного габбро ПКМ очень близки к составу этого габбро, полученные составы модельного расплава для *Spx2* из щелочного пикрита АТС совпали по составу с этим пикритом и в целом оказались близки пикритовым лавам АТС.

Важной особенностью пород Восточного Приазовья является очень высокое содержание Ti (до 7.3 мас.% TiO_2) в наиболее высоко-Mg# (0.48–0.65) и глубинных ($CaO/Al_2O_3 > 0.8$)

расплавах, формировавших лавы пикробазальтов и дайки лампрофиров. Такие соотношения указывают, что высокие содержания Ti не являются результатом его накопления в ходе фракционирования расплавов, а были присущи первичному расплаву и это требует дополнительный к ординарному перидотиту источник титана для первичных выплавов. Геохимические особенности ранних фенокристов *Spx1* в сравнении с геохимией клинопироксенов из ильменитсодержащих мантийных метасоматитов согласуются с предположением, что источником ультравысоко-Ti первичных расплавов для лампрофиров Восточного Приазовья служили карбонатизированные ильменитсодержащие перидотиты, возможно, также флогопитсодержащие (PIS-типа).

Благодарности. Авторы благодарят А.Ю. Альбекова (ВГУ) и геологов Приазовской геолого-разведочной экспедиции (г. Волноваха) за неоценимую помощь в проведении полевых работ и отборе kernового материала. Аналитические исследования не могли быть выполнены без содействия Е.В. Ковальчук, А.И. Якушева (ИГЕМ РАН), Н.Н. Коротаевой, Я.В. Бычковой (МГУ), С.Г. Симакина, Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН РАН). Обсуждения с А.В. Каргиным (ИГЕМ РАН) были исключительно полезны. Рецензии А.В. Гирниса и А.Н. Перцева способствовали улучшению статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-05-00534.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базит-гипербазитовый магматизм и минерагения юга Восточно-Европейской платформы // Под ред. В.И. Гоньшаковой М.: Недра, 1973. С. 158–171.

Быков И.Н. О платформенных магматических формациях и предполагаемых эпохах кимберлитового вулканизма на Воронежской антеклизе // Вопросы геологии и металлогении докембрия Воронежского кристаллического массива. Воронеж: Изд. Воронежского ун-та, 1974. С. 36–40.

Быков И.Н. Верхнедевонские базальты юго-восточной части Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд. Воронежского ун-та, 1975. 134 с.

Бычкова Я.В., Синицын М.Ю., Петренко Д.Б., и др. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестник МГУ. Сер. 4: Геология. 2016. № 6. С. 56–63.

Веретенников Н.В., Корзун В.П., Махнач А.С., и др. Верхнедевонские вулканогенные образования района Уваровичей // Докл. НАН Белоруссии. 2001. Т. 45. № 1. С. 100–102.

Геология Беларуси // Под ред. А.С. Махнача. Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001. 815 с.

Гладких В.С. Петрохимические и геохимические особенности щелочных оливиновых и толеитовых базальтов Воронежской антеклизы // Геология, петрология и металлогения кристаллических образований Восточно-Европейской платформы. М.: Недра, 1976. Т. II. С. 143–146.

Гоньшакова В.И., Бутурлинов Н.В. Палеозойско-мезозойские магматические формации чехла Восточно-Европейской платформы // Геология, петрология и металлогения кристаллических образований Восточно-Европейской платформы. М.: Недра, 1976. Т. II. С. 21–29.

Князьков А.П., Васильченко В.В., Стрекозов С.Н., и др. Прогнозирование и поиски коренных алмазных месторождений // Тез. докл. Международной научно-практической конференции: Симферополь-Судак-Волноваха. 1999. 122 с.

Кимберлитовые породы Приазовья // Под ред. В.А. Кононовой. М.: Наука, 1978. 320 с.

Кривдик С.Н., Гаценко В.А., Лунев Е.С., и др. Минералого-петрографические особенности малинитов Покрово-Киреевского массива (Приазовье, Украина) // Минер. журнал. 2016. Т. 38. № 2. С. 52–71.

Ляшкевич З.М., Завьялова Т.В. Вулканизм Днепровско-Донецкой впадины. Киев: Наукова Думка, 1997. 177 с.

Носова А.А., Сазонова Л.В., Наркисова В.В., и др. Элементы-примеси в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала // Геохимия. 2002. № 3. С. 254–268.

Носова А.А., Сазонова Л.В., Каргин А.В. и др. Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение // *Петрология*. 2012. Т. 20. № 4. С. 392–428

Первов В.А., Никитин Е.А., Левский Л.К. Ультраосновные щелочные вулканиты Жлобинского поля (республика Беларусь): источники и эволюция магм // *Петрология*. 2004. Т. 12. № 2. С. 354–373.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. Издание третье, исправленное и дополненное. Санкт-Петербург: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.

Сазонова Л.В., Носова А.А., Петрова Л.Г. Неопротерозойские рифтогенные субщелочные базиты Среднего Урала: геохимическая специфика клинопироксена // *Геохимия*. 2010. № 3 С. 274–294

Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Князьков А.П. Минералы глубинных парагенезисов из трубки

- Южная (Восточное Приазовье) // Минер. журнал. 1996. Т. 18. № 5. С. 18–45.
- Шаталов Н.Н.* Дайки Приазовья. Киев: Наукова думка, 1986. 192 с.
- Шаталов Н.Н.* Тектоника Покрово-Киреевской структуры Приазовья // Докл. НАН Украины. 2015. № 5. С. 111–118.
- Шеремет Е.М., Козарь Н.А., Стрекозов С.Н., и др.* Поиски алмазов в Приазовском блоке Украинского щита // Под ред. А.В. Анциферова. Донецк: «Ноулидж» (Донецкое отд.), 2014. 367 с.
- Юткина Е.В., Кононова В.А., Козарь Н.А., и др.* Sr-Nd-изотопия и ICP-MS геохимия кимберлитов Восточного Приазовья, их возраст и природа литосферного источника // Докл. АН. 2003. Т. 391. № 1. С. 108–111.
- Юткина Е.В., Кононова В.А., Богатиков О.А., и др.* Кимберлиты Восточного Приазовья (Украина) и геохимические характеристики их источников // Петрология. 2004. Т. 12. № 2. С. 157–175.
- Юткина Е.В., Носова А.А., Сазонова Л.В., и др.* Девонские вулканы Воронежского кристаллического массива, Восточно-Европейская платформа: эволюция расплавов и особенности коровой контаминации // Петрология. 2017. Т. 25. № 3. С. 233–264. Геологічна карта домезозойських утворень // Відповідальний виконавець Б.В. Бородиня. Приазовська КГП, 2007.
- Alexandre P., Chalot-Prat F., Saintot A., et al.* The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of magmatic activity in the Donbas Fold Belt and the Scythian Platform (Eastern European Craton) // Tectonics. 2004. V. 23. № 5. P. 1–15. <https://doi.org/10.1029/2003TC001582>
- Bai Z.-J., Zhong H., Li C., et al.* Contrasting parental magma compositions for the Hongge and Panzhihua magmatic Fe-Ti-V oxide deposits, Emeishan large igneous province, SW China // Econom. Geol. 2014. V. 109. P. 1763–1785.
- Bogdanova S.V., Gorbatshev R., Garetsky R.G.* EUROPE|East European Craton // Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Ed. E. Scott. Elsevier, 2016. P. 34–49.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., et al.* Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts // Chem. Geol. 2009. V. 262. № 1–2. P. 57–77.
- Fitzpayne A., Giuliani A., Hergt J., et al.* New geochemical constraints on the origins of MARID and PIC rocks: Implications for mantle metasomatism and mantle-derived potassic magmatism // Lithos. 2018. V. 318–319. P. 478–493.
- Downes H., de Vries C., Wittig N.* Hf-Zr anomalies in clinopyroxene from mantle xenoliths from France and Poland: implications for Lu-Hf dating of spinel peridotite lithospheric mantle // Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch). 2015. V. 104. P. 89–102.
- Gregoire M., Tinguely C., Bell D.R., le Roex A.P.* Spinel lherzolite xenoliths from the Premier kimberlite (Kaapvaal craton, South Africa): nature and evolution of the shallow upper mantle beneath the Bushveld complex // Lithos. 2005. V. 84. P. 185–205.
- Halama R., Savov I.P., Rudnick R.L., McDonough W.F.* Insights into Li and Li isotope cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka // Contrib. Mineral. Petrol. 2009. V. 158. P. 197–222.
- Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J., et al.* Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 142. P. 520–542.
- Hughes H., McDonald I., Faithfull J., et al.* Trace-element abundances in the shallow lithospheric mantle of the North Atlantic Craton margin: Implications for melting and metasomatism beneath Northern Scotland // Mineral. Magazine. 2015. V. 79. P. 877–907.
- Johnson K.T.M.* Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 133. № 1–2. P. 60–68.
- Kamenetsky V.S., Chung S.-L., Kamenetsky M.B., et al.* Picrites from the Emeishan Large Igneous Province, SW China: a compositional continuum in primitive magmas and their respective mantle sources // J. Petrol. 2012. V. 53. № 10. P. 2095–2113.
- Kargin A.V., Sazonova L.V., Nosova A.A., et al.* Cr-rich clinopyroxene megacrysts from the Grib kimberlite, Arkhangelsk province, Russia: relation to clinopyroxene-phlogopite xenoliths and evidence for mantle metasomatism by kimberlite melts // Lithos. 2017. V. 292–293. P. 34–48.
- McCann T., Saintot A., Chalot-Prat F., et al.* Evolution of the southern margin of the Donbas (Ukraine) from Devonian to Early Carboniferous times // Geol. Soc. London. Special Publ. 2003. V. 208. P. 117–135. doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.208.01.06
- McDonough W., Sun S.-S.* The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120 № 3–4. P. 223–253.
- Prytulak J., Elliott T.R.* TiO₂ enrichment in ocean island basalts // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 263. P. 388–403.
- Reguia E., Chakhmouradian A., Pisiak L., et al.* Trace-element composition and zoning in clinopyroxene- and amphibole-group minerals: Implications for element partitioning and evolution of carbonatites // Lithos. 2012. V. 128–131. P. 27–44.
- Rock N.M.S.* The nature and origin of lamprophyres: an overview // Alkaline Igneous Rocks. Eds. J.G. Fitton, B.G.J. Upton. 1987. Geol. Soc. Spec. Publ. № 30. P. 191–226.
- Sheremet E.M., Kryvdik S.G., Kozar N.A., et al.* Phanerozoic magmatism of Eastern Asov Area of Ukrainian Shield and related commercial minerals (petrology, geochemistry and ore potential) // Ed. A.N. Ponomarenko. Kyiv: Comprint, UA. 2015. 317 p.

Stovba S. M., Stephenson R., Kivshik M., et al. Structural features and evolution of the Dnieper-Donets Basin, Ukraine, from regional seismic reflection profiles // *Tectonophysics*. 1996. V. 268. P. 127–147. doi: 10.1016/S0040-1951(96)00222-3

Wilson M. Igneous Petrogenesis. London: Unwin Hyman, 1989. 466 p.

Wilson M., Lyashkevich Z.M. Magmatism and the geodynamics of rifting of the Pripyat-Dnieper-Donets rift, East European Platform // *Tectonophysics*. 1996. V. 268. Iss. 1–4. P. 65–81.

Wittig N., Baker J.A., Downes H. Dating the mantle roots of young continental crust // *Geology*. 2006. V. 34. № 4. P. 237.

GENESIS AND EVOLUTION OF THE MANTLE MELTS OF THE DEVONIAN MAFIC-ULTRAMAFIC ROCKS FROM THE EASTERN AZOV REGION (DNEIPER-DONETSK RIFT, UKRAINE) BASED ON THE CLINOPYROXENE GEOCHEMISTRY STUDY

L.V. Sazonova¹, A.A. Nosova^{2,*}, E.V. Yutkina^{2,},
I.A. Kondrashov², L.V. Shumlyansky^{3,***}**

¹*Department of Petrology of the Faculty of Geology at Lomonosov Moscow State University
119234, Moscow, Russia*

¹*Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, 119017, Moscow, Russia*

³*Semenenko Institute of the Geochemistry, Mineralogy and rudoobrazovaniya, NAN Ukrainy
03680, Kiyev, Ukraina*

*E-mail: nosova@igem.ru,

**E-mail: eyutkina@gmail.com,

***E-mail: lshumlyansky@yahoo.com

The Devonian magmatic association of the Eastern Azov region, which is part of the Pripyat-Dnieper-Donetsk rift zone, was studied. The association includes gabbroids, peridotites, pyroxenites, and lamprophyre dikes of the Pokrovo-Kireevsky massif (PKM) and picrites, microbasalts and basalts of the Anton-Taramskaya suite (ATS). The clinopyroxenes of different generations from the micaceous PCM gabbro and the alkaline ATS picrite were studied. It was obtained the information on the mantle source composition and the evolution of melts, who determined the close spatial-temporal location of kimberlites, basites, ultramafic rocks, including alkaline ones, in the Eastern Azov region. Clinopyroxenes from micaceous gabbro are composed of *Cpx1* (Mg# = 0.87–0.88) or *Cpx2* (Mg# = 0.80–0.81) cores and *Cpx3* external zones (Mg# = 0.70–0.76). Clinopyroxenes in alkaline picrite are composed of *Cpx2* cores (Mg # = 0.80–0.84) and external *Cpx3* zones (Mg# = 0.71–0.78). The multielement spectra of clinopyroxenes are generally dome-shaped in nature, with enrichment with LREE, depletion of Ba, Nb, TREE, Zr-Hf negative anomaly, a negative Sr-anomaly appears in *Cpx2* and *Cpx3* also. The resulting compositions of the model melt for *Cpx2* from the micaceous gabbro are very close to the composition of this gabbro, and the compositions of the model melt for *Cpx2* from the alkaline picrite coincide with those of this picrite. The high Mg# value and concentrations of Cr in *Cpx1* cores indicate that the earliest weakly differentiated composition close to the primary could serve as the equilibrium melt. The presence in the *Cpx1* geochemical spectra of a negative Zr-Hf anomaly at $Zr_{PM} < Hf_{PM}$ may be evidence of the origin of melts that once contained these clinopyroxenes, due to the melting of metasomatized, possibly carbonated garnet-contained peridotites. Probably, the *Cpx1* cores are relics of phenocrysts crystallized from the earliest melt during the formation of the PCM and the ATS.

An important feature of the Eastern Azov rocks is a very high content of Ti (up to 7.3 wt.% TiO_2) in the high-Mg (Mg# = 0.48–0.65) and deep ($CaO/Al_2O_3 > 0.8$) melts, which formed microbasalts and lamprophyres. The geochemical features of the early *Cpx1* cores compared with the geochemistry of clinopyroxenes from ilmenite-containing mantle metasomatites are consistent with the assumption that carbonated ilmenite-containing peridotites, possibly also phlogopite-containing (PIC), are the source of ultrahigh-Ti primary melts for the Eastern Azov lamprophyres.

Keywords: within-plate magmatism, continental rift, mantle metasomatos, PIC peridotites, clinopyroxene, picrites, kimberlites, primary melts, the Eastern Azov region, Dnieper-Donetsk rift, Pripyat-Dnieper-Donetsk rift zone

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276690-714>