

УДК 549.6:[543.429.3+543.429.22+548.75] doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.253-273

СОСТАВ И СПЕКТРОСКОПИЯ КСЕНОКРИСТОВ ОЛИВИНА ИЗ ГАВАЙСКИХ ТОЛЕИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ

*А.Б. Макеев¹, В.П. Лютое², И.П. Второв³, Н.И. Брянчанинова³,
А.Р. Макавецкас⁴*

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, г. Москва, 119017, Россия*

²*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, 167982, Россия*

³*Геологический институт РАН, г. Москва, 119017, Россия*

⁴*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, 119049, Россия*

Аннотация

Толейтовые базальты вулканов Мауна Лоа и Килауэа о. Гавайи (США) содержат ксенокристы оливина с включениями хромшпинелида. Их химический состав и спектроскопические свойства стали объектом исследования с целью сравнения с таковыми из разноформационных ультрабазитов. Выделены две разновидности оливина с железистостью 10–12 и 18–21.5 мол. % Fe. Состав хромшпинелида соответствует двум разновидностям – суфферриалюмохромиту и субферрисубальмохромиту. Мёссбауэровская спектроскопия и ЭПР оливина показали только незначительные следы окисления железа. Состав хромшпинелида свидетельствует о его высокотемпературном метаморфизме. Типоморфные особенности изученных минералов (из мантии) близки к таковым из лерцолит-гарцбургитового комплекса пород альпинотипных ультрабазитов Урала.

Ключевые слова: остров Гавайи, вулкан Мауна Лоа, вулкан Килауэа, толейтовые базальты, ксенокристы оливина, хромшпинелиды, мёссбауэровская спектроскопия, ЭПР

Введение

Район исследования находится в Тихом океане, на о. Гавайи, США. Этот остров известен своими действующими вулканами с застывшими лавами богатыми включениями оливина, кристаллы которого местные жители и туристы называют «гавайскими алмазами» (“Hawaiian Diamond”). Историю изучения оливина Гавайских о-вов, очевидно, следует вести от работ известного американского ученого Джеймс Дэна – автора книг «Система минералогии... 1837». В 1840–1841 гг., изучая вулканические острова Тихого океана в составе первой большой тихоокеанской экспедиции США, Дж. Дэна проявил наибольший интерес к геологии Гавайских островов, так как там находились крупнейшие в Тихом океане поля лавы. Он определил значимые признаки того, что мы сегодня называем щитовыми вулканами, гавайским типом извержений с характерными потоками и формами лавы и организовал дальнейшие наблюдения за извержениями с помощью местных миссионеров. Необычность лавы гавайских вулканов связана с ее высокой температурой и присутствием в ней существенного

количества оливина – хризолита. Дж. Дэна пришел к выводу, что лава в трещинных извержениях содержит больше хризолита в более крупных зернах, одновременно она наименее вязкая и имеет большую температуру. Из этого ученый заключил, что «образование хризолита, очень тугоплавкого минерала, требует больших температур, чем в лавовом озере кратера, и возможно, он сформировался глубоко внизу и вознесся в лаве в виде гранул» [6].

В настоящее время в застывших лавах вулканов Килауэа и Мауна-Лоа выделяют до шести различных петрографических генераций оливина, имеющих умеренно выраженную зональность зерен (с вариациями не более 3% Fa), причем как прямую, так и обратную. Считается, что извержение произошло непосредственно из мантии, в обход промежуточного резервуара, что объясняет высокую температуру лавы и обогащение оливином. Наиболее глубинными являются оливиновые зерна без кристаллографической огранки, агрегаты деформированного оливина и мегакристаллы. Предполагается, что все они являются ксенокристаллами, захваченными по пути движения магмы на уровне мантии или глубокой коры [13].

Особенности внутреннего строения (зональность) и химического состава оливина, типоморфного минерала ультраосновных и основных пород, позволяют рассчитывать условия его образования и широко используются в петрологических модельных построениях. Настоящее исследование посвящено изучению кристаллохимических особенностей оливина о. Гавайи.

Сбор образцов для исследований проводился на двух активных вулканах острова, а также на пляже вблизи горы Махана (рис. 1). Высота вулкана Мауна-Лоа (Mauna Loa) 4169 м над уровнем океана и около 10 км от подножия горы на дне океана до вершины. Это крупнейший по объему излившейся лавы и высоте активный вулкан на Земле. Он поднялся над уровнем моря около 400 тыс. лет назад, его надводный объем составляет 7.5 тыс. км³, а под водой скрыто еще 35 тыс. км³ изверженной застывшей лавы. Наземная часть вулкана сложена толеитовыми базальтами (tholeiites) и содержит вкрапленники оливина [16]. Вулкан Килауэа (Kīlauea) высотой 1247 м – наиболее активный на Гавайях. Его извержение продолжается непрерывно с января 1983 г.

1. Образцы застывшей лавы с крупными включениями оливина (рис. 1, б; 2, а) были отобраны 18 июня 2017 г. во время пешего подъема от Атмосферной обсерватории на Мауна-Лоа (Mauna Loa Observatory, высота 3370 м над уровнем моря) к кальдере «Моку-авеовео» (*зав.* Moku'āweoweo) на вершине вулкана Мауна-Лоа (озеро застывшей лавы в кальдере на высоте около 4020 м). Здесь, выше уровня 3 км, растительность исчезает, и остаются только голые лавовые поля и потоки. Место сбора образцов находилось на северном склоне Мауна-Лоа на расстоянии 3 км на северо-восток от северного края кальдеры, на высоте порядка 3650 м, у границы Гавайского вулканического национального парка (Hawaii Volcanoes National Park). Административно это район «Хамакуа» (Hamakua District), он выделяется гавайскими вулканологами в «зону залива лавой Пуако» (Puako inundation zone) [22]. Лавы этого района относятся к периоду – 0 (Age Group 0 – извержения моложе 1843 г.) [21]. Ближайший к району работ лавовый поток 1942 г. – предпоследнее крупное извержение. Последний раз вулкан Мауна Лоа извергался в 1984 г. (22 дня с 26 марта). Лава изливалась на высотах

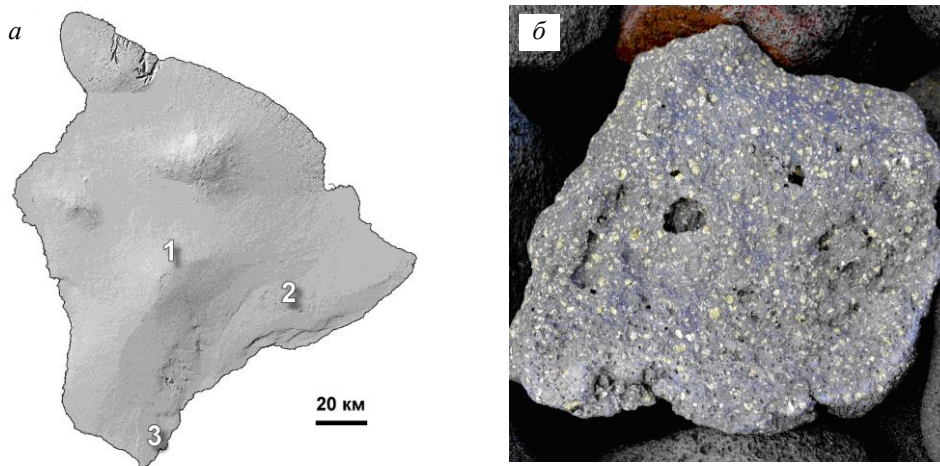


Рис. 1. Схема сбора образцов на острове Гавайи (а) и типичный образец застывшей лавы (б) с включениями оливина (диаметр образца 30 см): 1 – лава на вершине вулкана Мауна-Лоа; 2 – вулкан Килауэа, лавы извержения Килауэа-Ики; 3 – пляж с зеленым оливинным песком вблизи горы Махана, южный склон вулкана Мауна-Лоа

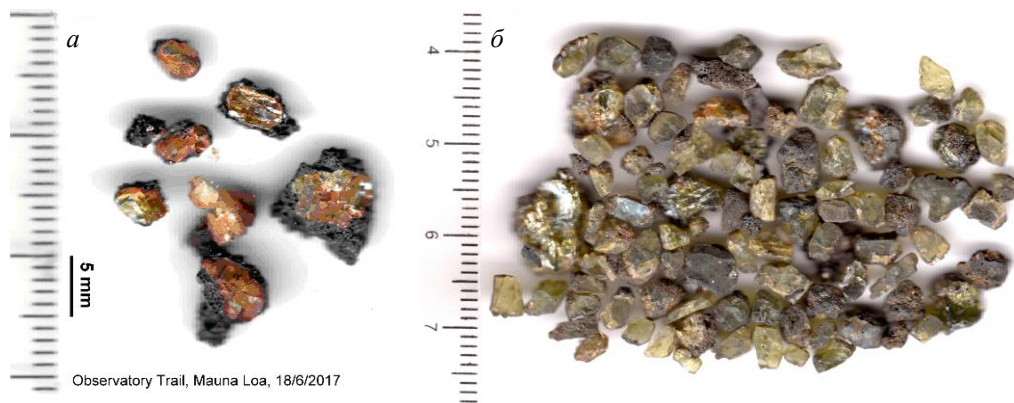


Рис. 2. Ксенокристы гавайского оливина: а – с красным налетом из застывшей лавы на вершине вулкана Мауна-Лоа; б – зерна оливина в рубашке из пенистого базальтового стекла (пемзы), собранные вблизи кратера Килауэа-Ики

2850–3780 м, в основном *aa*-потоками, она содержит менее 1% оливина вкраплениями размером 1–2 мм. Большинство извержений на Мауна-Лоа начиналось с вершины вулкана на высотах более 3.6 км [14].

2. Отдельные мелкие кристаллы оливина (рис. 2, б) были собраны на западном краю лавового озера образовавшегося во время извержения 1959 г. бокового кратера в кальдере Килауэа – Килауэа-Ики, а также над этим кратером (в юго-западной его части), куда выбрасывались продукты извержения. Г.А. Макдональд сообщил [15], что наиболее высокотемпературная лава из вулкана Килауэа-Ики содержала 27–30% оливина, и предположил, что эта концентрация соответствовала первичной магме.

3. Третье место сбора находилось в самой южной части острова у подножия вулкана Мауна-Лоа в районе пляжа из зеленого песка (Green sand beach). 49 тыс. лет назад во время извержения Мауна-Лоа здесь на побережье образовался

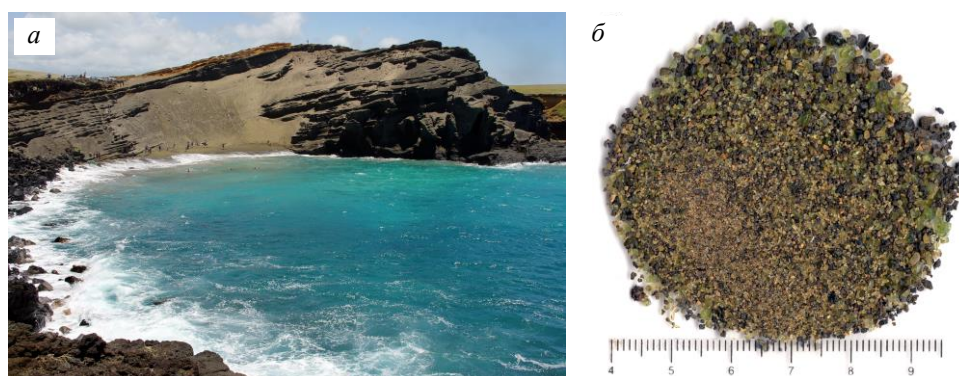


Рис. 3. Размытый кратер шлакового конуса Махана (а), внутри пляж – место сбора зеленого оливинового песка, оливиновый песок и мелкий гравий (б) из обломов базальта

шлаковый конус Махана (sinder cone – Puu Mahana), сложенный богатыми оливином застывшими лавами (рис. 3). Со временем гора была частично размыта волнами, и здесь образовался пляж с зеленым оливиновым песком (Green sand beach), его гавайское название – Папа-Колеа (Papa-kōlea, переводится как равнина для ржанковых птиц, которые прилетают сюда зимой). Оливиновый песок был собран на самом пляже (место волноприбойной образии) и на юго-западном краю кратера (где присутствует дресва и мелкий гравий с обломками базальта и оливина).

Цель настоящего исследования – сравнение состава и типоморфных особенностей разноформационных оливина и хромшпинелида из гавайских базальтов и полярноуральских альпинотипных ультрабазитовых массивов [1]. Привязка и характеристика исследованных образцов представлены в табл. 1 и на рис. 1–5.

Табл. 1

Привязка и характеристика исследованных образцов о. Гавайи

Пробы	Характеристика образца	Привязка	Описание	Изображение
ТВ-ML	Толейтовый базальт	Мауна-Лоа	Толейтовый базальт	Рис. 1, б
ТВ-ML1	Вмещающий базальт (без оливина)	Кальдера вулкана Мауна-Лоа	Базальт с включениями оливина в кальдере вулкана	Рис. 1, б
ОI-ML1	Оливин (4–6 мм)	Мауна-Лоа		Рис. 4, а, д, е
GB-ML	Базальтовая пемза – стекловатая «рубашка» оливина	Кальдера вулкана Мауна-Лоа	Оливин в пенистой базальтовой пемзе	Рис. 5, а
ОI-ML	Оливин (4–6 мм)			Рис. 4, в
ОI-GB-1	Среднезернистый зеленый оливин (2–3 мм)	Пляж “Green sand beach”	Мономинеральный зеленый оливин из пляжного песка	Рис. 3, б
ОI-GB-s	Мелкозернистый зеленый оливин (1–2 мм)			Рис. 4, з
ОI-K	Кристаллы Оливина (4–6 мм)	Кальдера вулкана Килауэа	Кристаллы оливина	Рис. 2, б
ОI-D	Кристаллы Оливина (5–7 мм)	Кальдера вулкана Килауэа	Зерна оливина из базальта (извержение Килауэа-Ики 1959 г.)	Рис. 4, в, г, ж

Табл. 2

Средние химические составы базальта, стекла и породообразующих минералов (мас. %)

Оксиды	Базальт	Стекло	Авгит	Лабрадор
	<i>n</i> = 13	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7
SiO ₂	50.46	34.93	51.36	53.85
TiO ₂	2.82	9.76	1.44	0.21
Al ₂ O ₃	13.54	7.56	4.10	28.70
FeO*	12.87	41.09	8.81	1.34
MnO	0.20	0.33	0.15	0.05
CaO	10.51	1.59	14.34	11.28
MgO	6.97	2.34	18.90	0.61
K ₂ O	0.65	0.84	0.00	0.15
Na ₂ O	1.76	1.44	0.12	3.72
Cr ₂ O ₃	0.13	0.07	0.52	0.00
Сумма	99.91	99.94	99.73	99.91

Примечание. *Приводится содержание суммарного железа, *n* – число анализов.

Химический состав пород и минералов. Изучены полированные препараты базальта, содержащего ксенокристаллы оливина и не полированные препарированные зерна оливина. Состав пород и минералов определен в НИТУ МИСиС на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 (FEI), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа EDAX Genesis, с точностью определения оксидов ≈ 0.02 мас. %. Результаты анализов представлены в табл. 2–4. Собственно базальт по химическому составу – это типичный толеитовый базальт современных островных дуг (табл. 2). Он состоит из трех главных фаз плагиоклаза – лабрадора, клинопироксена – авгита и стекла (рис. 5), среди аксессуаров присутствуют ильменит (в основной массе) и титаномагнетит (в стекле).

Средние составы самого базальта (табл. 2), измеренные с помощью широкого зонда (200×200 мкм), и главных фаз (анализы в точках) позволяют рассчитать их соотношение (%) в породе – стекло/авгит/лабрадор $\approx 23/37/40$. Ксенокристаллы оливина имеют размеры от 1 до 12 мм, они окрашены в оливково-желтый и бледно-зеленый цвет, содержат многочисленные включения кристаллов хромшпинелида черного цвета (по объему они не превышают 2–3%). В составе оливина (табл. 3) зафиксированы содержания: FeO 9.6–21.4; MnO 0.12–0.52; CaO 0.22–0.46; NiO 0.17–0.80 мас. %. Максимальная железистость оливина отмечается в краевых частях мелких зерен, отобранных на пляже у шлакового конуса Махана. У этих зерен отмечается зональность, выражающаяся в увеличении FeO в узкой краевой каемке (≈ 100 мкм) от 18 до 21.5 мас. %. Железистость основной массы зерен оливина в застывших лавах обоих вулканов (Fa 10–12%) весьма близка к составу оливина (табл. 3) в породах лерцолит-гарцбургитового комплекса альпинотипных ультрабазитов [1].

Особый интерес представляет химический состав включений хромшпинелида в ксенокристаллах оливина. Весьма необычно, что все включения имеют правильную огранку (рис. 6), кристаллы хромшпинелида здесь представлены правильными октаэдрами и кубооктаэдрами, их размер варьирует от 40 до 100 мкм. Состав хромшпинелида варьирует в незначительных пределах (табл. 4) и на номенклатурном треугольнике (рис. 7) фигуративные точки состава занимают компактное

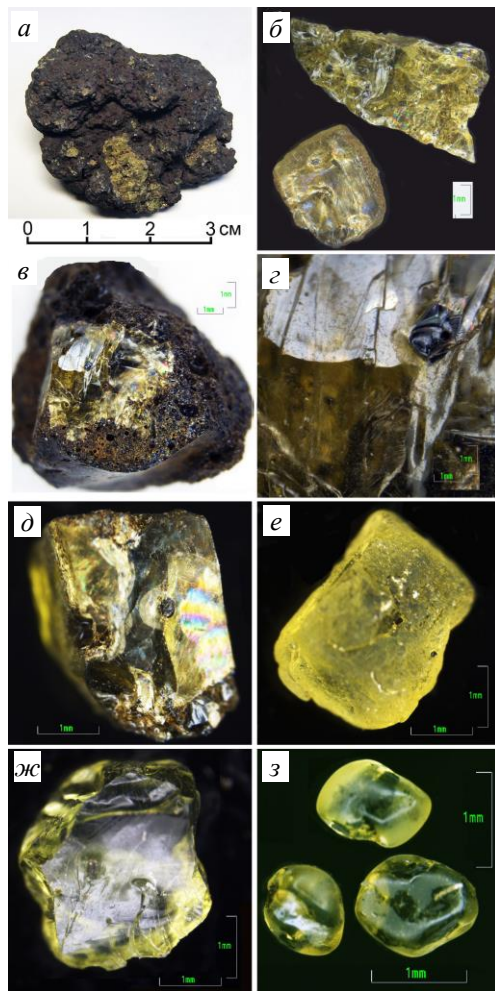


Рис. 4. Изображения ксенокристаллов гавайских оливинов под бинокляром: *a* – самое крупное выделение оливина в застывшей лаве вулкана Мауна-Лоа (12 мм); *б* – два зерна оливина из застывших лав вулкана Килауэа; *в* – квадратное зерно оливина в базальте участка Килауэа-Ики; *з* – то же увеличенное зерно оливина с включением хромшпинелида (черное); *д*, *е* – зерна оливина из базальтов вулкана Мауна-Лоа; *ж* – зерно оливина из вулканических лав, участок Килауэа Ики; *з* – мелкозернистый оливин, отобранный из песчаного пляжа с зеленым оливином

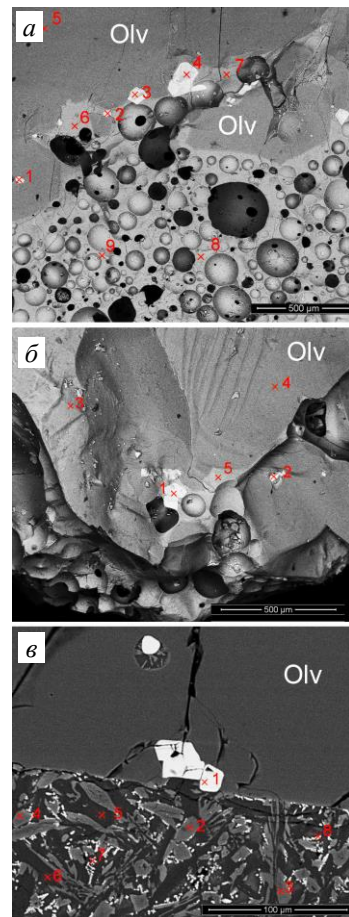


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения в BSE фрагментов ксенолитов оливина в базальте с расположением точек (красное) микрозондовых анализов: *a* – скол зерна оливина из базальтов вулкана Мауна-Лоа; *б* – скол зерна оливина из базальтов вулкана Килауэа; *в* – полированный препарат базальта вулкана Мауна-Лоа с включением оливина (Olv) и хромшпинелида (белое) в оливине

поле с двумя разновидностями: низкохромистым магнезиальным субферриалюмохромитом и субферрисубалюмохромитом. Хромшпинелиды из застывших лав вулкана Килауэа несколько более магнезиальные по сравнению с таковыми вулкана Мауно Лоа.

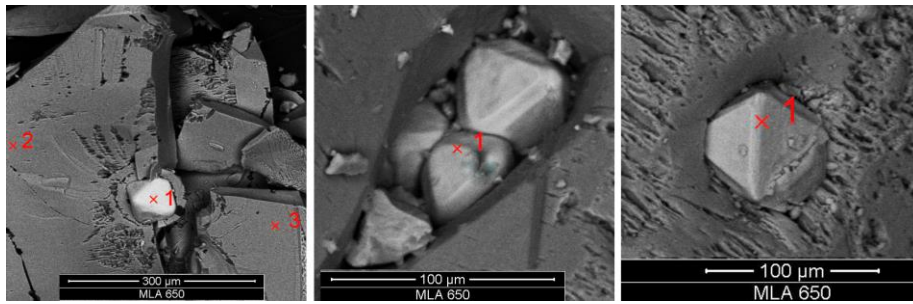


Рис. 6. Электронно-микроскопические (SE) изображения включений октаэдрических и кубооктаэдрических кристаллов хромшпинелида в оливиновых ксенокристаллах гавайских базальтов вулкана Мауна-Лоа

Табл. 3

Средние химические составы (мас. %) и формульные коэффициенты ксенокристаллов оливина (Гавайи) и зерен оливина ультраосновных пород (Полярный Урал [1])

Место отбора	Мауна-Лоа	Пляж (2–3 мм)	Пляж (1–2 мм)	Килауэа	Килауэ-Ики	Полярный Урал		
						Дунит	Гарцбургит	Лерцолит
Оксиды	<i>n</i> = 9	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 9	<i>n</i> = 8	<i>n</i> = 21	<i>n</i> = 66	<i>n</i> = 17
SiO ₂	40.50	40.29	38.74	40.40	39.69	41.74	41.37	40.87
MgO	47.81	46.89	40.15	47.40	44.27	50.13	48.93	48.11
CaO	0.28	0.31	0.37	0.29	0.42	0.24	0.23	0.16
FeO	11.01	11.82	19.90	11.32	14.77	7.45	9.00	10.38
MnO	0.21	0.24	0.26	0.22	0.30	0.12	0.13	0.16
NiO	0.19	0.44	0.59	0.37	0.55	0.33	0.34	0.33
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Si ⁴⁺	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0239	1.0209	1.0099
Mg ²⁺	1.7574	1.7336	1.5430	1.7458	1.6596	1.8322	1.7987	1.7715
Ca ²⁺	0.0074	0.0084	0.0102	0.0076	0.0104	0.0061	0.0060	0.0042
Fe ²⁺	0.2272	0.2452	0.4290	0.2334	0.3114	0.1527	0.1857	0.2144
Mn ²⁺	0.0044	0.0052	0.0056	0.0050	0.0064	0.0024	0.0030	0.0032
Ni ²⁺	0.0036	0.0088	0.0122	0.0074	0.0112	0.0065	0.0067	0.0066
Fe, мол. %	11.36	12.26	21.45	11.67	15.57	7.63	9.29	10.72

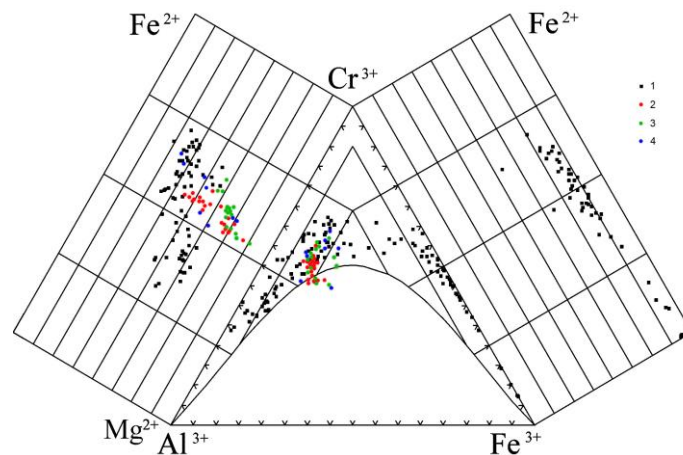


Рис. 7. Треугольная диаграмма с фигуративными точками состава хромшпинелидов: 1 – хромшпинелиды из лерцолитов массива Сьюм-Кеу (Полярный Урал, Россия), 2 – включения хромшпинелидов в оливинах из вулкана Мауно-Лоа; 3 – из вулкана Килауэа; 4 – в мелкозернистом оливине из пляжевой россыпи

Табл. 4
Химический состав и формульные коэффициенты хромшпинелидов из включений в оливине двух вулканов о. Гавайи (мас. %)

Оксиды	Единичные анализы хромшпинелида в точках (вулкан Мауна-Лоа)											Средние составы хромшпинелидов в выборках					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	n = 11 (I)	n = 10 (II)	n = 4 (III)	n = 4 (IV)	n = 7 (V)	n = 10 (VI)
Cr ₂ O ₃	37.36	40.46	39.25	40.04	40.49	41.41	40.16	41.67	41.72	41.38	42.29	40.57	40.03	40.73	39.23	40.15	41.32
Al ₂ O ₃	16.24	16.10	15.64	16.33	15.94	16.48	16.21	15.66	15.32	15.54	15.87	15.94	16.95	18.22	13.55	18.29	17.02
TiO ₂	2.09	2.23	2.39	2.34	2.31	2.17	2.27	2.28	2.28	2.17	1.37	2.17	1.80	1.50	2.31	1.66	1.69
V ₂ O ₅	0.52	0.56	0.68	0.55	0.67	0.59	0.65	0.61	0.67	0.57	0.29	0.58	0.28	0.42	0.63	0.21	0.37
Fe ₂ O ₃	15.51	11.94	12.54	11.53	10.72	9.22	11.95	10.87	10.47	11.18	12.13	11.64	13.95	11.04	13.81	12.29	12.19
FeO	15.11	15.96	18.28	17.40	19.72	20.26	16.30	17.41	19.33	18.25	15.38	17.58	11.48	13.97	22.26	12.26	12.55
MnO	0.34	0.48	0.53	0.50	0.37	0.42	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.07	0.33	0.00	0.07	0.13
MgO	12.64	11.94	10.40	11.16	9.78	9.45	11.92	11.50	10.21	10.92	12.68	11.14	15.20	13.41	7.87	14.80	14.41
NiO	0.20	0.34	0.29	0.14	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.20	0.39	0.36	0.28	0.32
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.96	100.00	100.00	100.00	100.00
Cr ³⁺	7.402	8.039	7.888	7.981	8.158	8.346	7.976	8.312	8.407	8.299	8.423	8.112	7.797	7.987	8.115	7.794	8.087
Al ³⁺	4.797	4.767	4.683	4.852	4.785	4.951	4.798	4.656	4.599	4.643	4.709	4.749	4.909	5.3186	4.163	5.285	4.960
Ti ⁴⁺	0.788	0.842	0.915	0.887	0.886	0.833	0.857	0.866	0.872	0.826	0.520	0.827	0.666	0.561	0.907	0.613	0.628
V ⁵⁺	0.086	0.093	0.114	0.092	0.113	0.099	0.108	0.101	0.113	0.096	0.048	0.097	0.046	0.070	0.108	0.035	0.061
Fe ³⁺	2.925	2.257	2.398	2.186	2.056	1.769	2.260	2.064	2.007	2.134	2.298	2.214	2.579	2.063	2.705	2.271	2.262
Fe ²⁺	3.167	3.353	3.887	3.668	4.204	4.319	3.425	3.673	4.120	3.871	3.239	3.721	2.371	2.914	4.877	2.519	2.605
Mn ²⁺	0.071	0.102	0.114	0.108	0.080	0.090	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000	0.057	0.015	0.070	0.000	0.014	0.028
Mg ²⁺	4.722	4.476	3.940	4.196	3.716	3.591	4.463	4.327	3.880	4.129	4.761	4.200	5.567	4.938	3.048	5.411	5.303
Ni ²⁺	0.040	0.069	0.060	0.029	0.000	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.040	0.078	0.075	0.056	0.064

Примечание. Выборки среднего состава хромшпинелида из включений: I – на поверхности крупных зёрен оливина, вулкан Мауна-Лоа; II – в оливине из полированного препарата базальта вулкана Мауна-Лоа; III – пляж Поа Хоа (из среднезернистого оливина); IV – то же из мелкозернистого оливина; V – из оливина вулкана Килауэ; VI – из позднего извержения Килауэа-Ики; n – число анализов.

Такие составы хромшпинелидов типичны для аксессуарных хромшпинелидов из лерцолит-гацбургитового комплекса пород альпинотипных ультрабазитов Полярного Урала [1], претерпевших значительный прогрев и окисление в амфиболитовую фацию прогрессивного метаморфизма. Для первичных неморфозированных хромшпинелидов в этих комплексах пород характерны ксеноморфные зерна хромшпинелидов, а для подвергшихся метаморфизму – кристаллы (октаэдры) и смена состава в сторону значительного окисления железа до (Fe^{3+}). Типоморфные особенности гавайских хромшпинелидов по аналогии с полярноуральскими позволяют интерпретировать их состав и морфологию как изменившиеся под влиянием базальтового расплава гавайских вулканов в сторону перекристаллизации с частичным окислением железа. Можно предположить, что первоначально в мантии эти хромшпинелиды имели состав хромпикотитов и находились в породе лерцолитового состава.

Методика спектроскопических исследований. Спектроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Геонаука» в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Качественная оценка фазового состава проб проведена методом ИК-спектроскопии и рентгеновского фазового анализа (РФА). Инфракрасные спектры в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ были получены на Фурье-спектрометре ИК-поглощения Люмекс ФТ-02. Препараты готовились в виде прессованных таблеток (1 г КВг и 1.5–2.0 мг растертого образца). Образец толеитового базальта был дополнительно исследован методами рентгенофазового (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$, 30 мА, 30 кВ, Ni-фильтр, шаг сканирования 2θ 0.05°, 1 град/мин) и рентгенофлуоресцентного анализов (сканирующий волнодисперсионный спектрометр Shimadzu XRF-1800).

Электронный парамагнитный резонанс образцов оливина изучен на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в X-частотном диапазоне с ВЧ модуляцией 100 кГц при комнатной температуре, мощность СВЧ поля выбиралась в диапазоне 35–70 мВт. Применялся прямоугольный резонатор RX102 с модой TE_{102} . Получены спектры ЭПР измельченных зерен оливина и ориентированных монокристаллов. Навеска образца составляла около 50 мг. Для интерпретации спектров ЭПР и их моделирования использовался программный продукт EasySpin [20].

Мёссбауэровские (ЯГР) спектры ^{57}Fe записывались в режиме тонкого поглотителя на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей $-11\text{...}+11$ мм/с и $-4\text{...}+4$ мм/с при комнатной температуре с разрешением в 1024 канала. Препарат для съемки спектра готовился в виде истертой до состояния «пудры» 10–20 мг навески предварительно измельченной пробы. Время накопления спектров мономинеральных проб оливина составило 10–20 ч, пород – 100–200 ч. Изомерный сдвиг определялся относительно $\alpha\text{-Fe}$. При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра Univem.

Структура оливина. Минералы группы оливина относятся к подклассу островных силикатов с общей формулой M_2SiO_4 , где М – двухвалентные катионы, которые в вулканических оливинах обычно представлены Mg, Fe, Mn, Ni, Ca. Данные катионы имеют близкие размеры и изоморфно замещаются в кристаллической решетке минерала.

Решетка оливина относится к орторомбической пространственной группе симметрии $Pbnm$ ($Pnma$). Структура представляет собой изолированные кремнекислородные тетраэдры (SiO_4), соединенные между собой двухвалентными катионами в октаэдрических пустотах плотнейшей гексагональной упаковки анионов кислорода. Позиция M1 имеет искажение тетрагонального типа, ее локальная группа симметрии центральная триклинная (C_i). Октаэдрическая позиция M2 характеризуется тригональным типом искажения, локальная симметрия позиции – планальная моноклинная (C_2). Катионы в позиции M1 имеют чуть заметно меньшие размеры и более искажены в сравнении с позицией M2. В природном оливине двухвалентные катионы Mg и Fe обычно распределяются по позициям M1 и M2, как правило, равномерно. В оливинах из ультрабазитовых массивов распределение ионов Fe^{2+} немного сдвинуто в позиции M1, а в вулканических оливинах – в позиции M2 [3, 18, 19]. При этом двухвалентные катионы Mn^{2+} занимают в оливине исключительно позиции M2 [4, 11]. Гетеровалентный изоморфизм ионов Fe^{3+} происходит в основном также по позициям M2, в меньшей степени по центральным позициям кремнекислородного тетраэдра [5, 10, 19]. Окисление оливина на воздухе способствует переходу $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в позициях M2 и формированию слоев ферриоливина ($Mg_{0.5}Fe_{1.0}SiO_4$) и по мере развития процесса – магнезиоферрита ($MgFe^{3+}_2O_4$), что хорошо прослеживается в мёссбауэровских спектрах [2, 19].

СПЕКТРОСКОПИЯ ОЛИВИНА И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

ИК-спектроскопия. ИК-спектры образцов оливина содержат полный набор полос валентных и деформационных колебаний в силикатной группировке с небольшими колебаниями положения их максимумов: 994, 954, 888, 839, 607, 505, 418 cm^{-1} (рис. 8). Такой набор полос ИК-поглощения соответствует форстериту с небольшой долей фаялитового минала, не более 10% [9, 17], по результатам мёссбауэровских исследований оценка та же – $Fe_{90}Fa_{10}$. На высокочастотном крыле полосы валентных колебаний SiO_4 оливина имеются малоинтенсивные полосы 1080, 1150 cm^{-1} , которые относятся к примесям силикатов (плаггиоклаз и пироксен). Спектр образца GB-ML (пенистой стекловатой рубашки на крупных кристаллах оливина) содержит два широких максимума, соответствующих валентным (≈ 1000 cm^{-1}) и деформационным (≈ 470 cm^{-1}) колебаниям силикатной группировки в составе базальтового стекла (пемзы). На фоне широких полос поглощения стекла присутствуют малоинтенсивный набор относительно узких полос поглощения от нерасплавленных частичек оливина.

Спектры ИК-поглощения толеитового базальта и его оливин-содержащего аналога ТВ-ML и ТВ-ML1 состоят в основном из полос поглощения кристаллических фаз плаггиоклаза близкого к лабрадору и пироксена – авгита. Плаггиоклаз, судя по положению полос характерного триплета 628, 577, 540 cm^{-1} и максимумов 1000, 1150 cm^{-1} , близок к лабрадору, что согласуется с данными микронного анализа. Полосы поглощения 477, 505, 677, 1080 cm^{-1} соответствуют клинопироксену (авгиту). На дифрактограммах образцов доминируют рефлексы плаггиоклаза, заметны слабые рефлексы пироксена и следы ильменита.

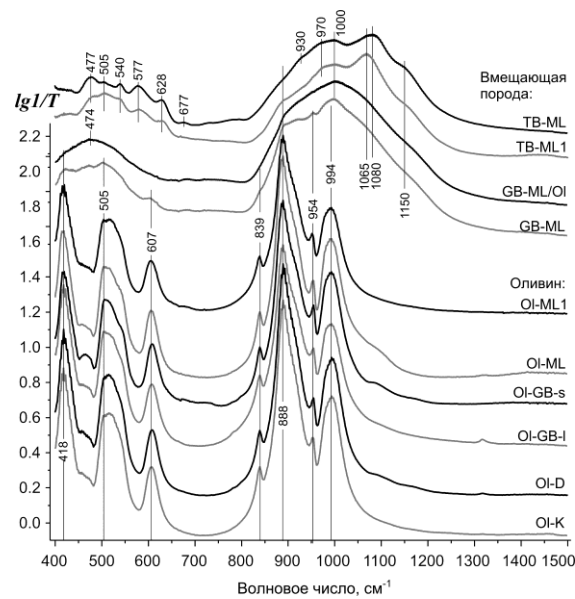


Рис. 8. Спектры ИК-поглощения оливина и базальта. Спектр GB-ML/OI получен в пострегистрационной процедуре путем удаления из спектра образца GB-ML полос поглощения оливина

ЭПР оливина и вмещающих пород. По данным химического анализа (табл. 3) в составе оливина присутствуют примеси Fe и Mn, которые в виде ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} могут быть зарегистрированы использованной нами аппаратурой ЭПР. В полученных спектрах ЭПР монокристаллов оливина доминирует секстетная структура от ионов Mn^{2+} в M2-позициях. Расчетный спектр с ранее определенными параметрами спин-гамильтониана [4] хорошо воспроизводит основные особенности тонкой структуры и ее сверхтонкого расщепления от ядер ^{55}Mn в экспериментальном спектре (рис. 9, а). Неоднородное уширение линий экспериментального спектра связаны с блочным строением кристаллов оливина, его дефектностью и соответствующим распределением параметров атомного окружения ионов марганца в различных узлах решетки.

В спектре ЭПР при $V \parallel c$ присутствует также малоинтенсивные линии от ионов Fe^{3+} в позиции M2 и, возможно, в позиции замещения кремния – $\text{Fe}^{3+}(\text{Si})$ [5]. Кроме того, в спектрах фиксируется широкая изотропная полоса в области магнитных полей 250–350 мТ, которая, вероятно, относится к неструктурным примесям в оливине, то есть включениям кристаллов железистого хромшпинелида, и, возможно, к микровыделениям ферриоливина.

Спектры ЭПР измельченных до состояния пудры зерен оливина содержат малоинтенсивную широкую полосу ($\Delta B_{pp} \sim 110$ мТ) с центром около $g = 2.3$ (рис. 9, б). Частично эта полоса происходит от ионов Mn^{2+} , что подтверждается совпадением смазанной структуры на низкополевом крыле линии с расчетным спектром $\text{Mn}^{2+}(\text{M2})$ в порошке. Однако наряду с компонентами $\text{Mn}^{2+}(\text{M2})$ в спектрах присутствует широкая полоса с центром $g \approx 2.2-2.3$, заметная и в спектре монокристалла оливина. Помимо названной принадлежности данного сигнала включениям примесных фаз в зернах оливина, данная полоса может быть обусловлена поверхностными примазками вмещающих пород.

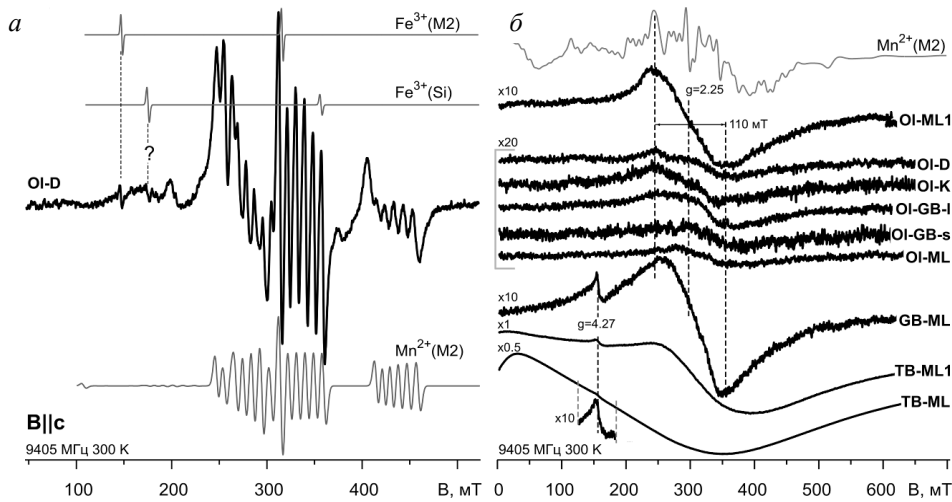


Рис. 9. Спектры ЭПР: *a* – монокристалла оливина OI-D в ориентации поляризующего магнитного поля вдоль оси *c* (мощность СВЧ – 35 мВт, амплитуда ВЧ модуляции 0.25 мТ); *б* – порошковых препаратов зерен оливина и вмещающих пород (мощность СВЧ – 70 мВт, амплитуда ВЧ модуляции 0.1 мТ, слева даны относительные коэффициенты усиления, навеска 50 мг). Светлыми линиями показаны ожидаемые без учета уширения монокристалльные ($B \parallel c$) спектры Mn^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической позиции M2, Fe^{3+} в позиции кремния структуры форстерита и порошковый спектр $Mn^{2+}(M2)$, рассчитанный в предположении гауссовой формы индивидуальной линии с шириной 5 мТ и нескоррелированного распределения $\Delta D/D = \Delta E/E = 0.07$. Использованы значения параметров спин-Гамильтониана данных ионов в решетке форстерита из [4, 5, 10]

В спектрах ЭПР (предварительно отмагниченных, то есть без магнитных фаз) проб толleitового базальта ТВ-ML и его аналога с ксенокристаллами оливина ТВ-ML1 регистрируются интенсивные широкие нерезонансные полосы поглощения от остатков магнитных фаз, видимо титаномагнетита, и следы линий Fe^{3+} в силикатах ($g \approx 2.0, 4.3$). В спектре пенистой стекловатой оторочки оливинов (GB-ML) зарегистрированы интенсивная полоса с $g \approx 2.0$ и линия с $g \approx 4.3$. Эти компоненты спектров соответственно относятся к кластерам и одиночным ионам Fe^{3+} в решетке кристаллических и аморфных силикатных матриц. Возможно, стеклообразные примазки на зернах оливина, наряду с железистыми включениями, вносят вклад в форму полосы около $g \approx 2.2-2.3$ спектров ЭПР монофракций оливина.

Таким образом, согласно данным ЭПР в изучаемых образцах оливина регистрируются изоморфная примесь ионов Mn^{2+} в структурных позициях M2, а также незначительное количество ионов Fe^{3+} в позициях M2 и, возможно, кремния. Сопоставление интенсивностей линий ЭПР этих ионов и их концентраций в оливине (табл. 3) позволяет заключить, что ионы железа в оливине практически полностью находятся в «невидимом» для использованной аппаратуры ЭПР двухвалентном состоянии. Установить возможное наличие продуктов окисления оливина в виде выделений ферриоливина или магнезиоферрита не удалось, ввиду присутствия в зернах оливина железосодержащих включений, примазок на их поверхности стеклообразных и кристаллических вмещающих пород.

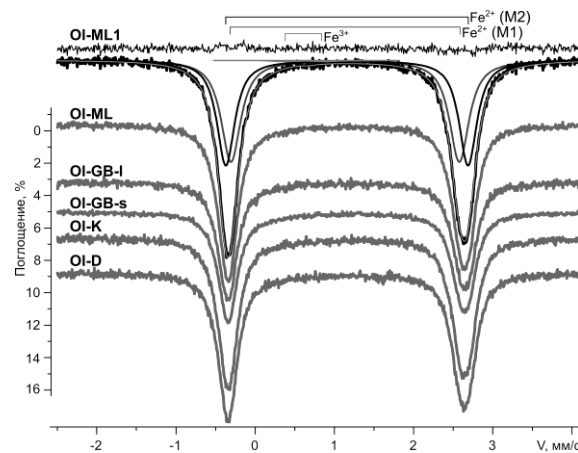


Рис. 10. Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe образцов оливина. На примере спектра образца OI-ML1 показано его разложение на дублетные компоненты и разность между экспериментальным спектром и аппроксимацией суммы трех дублетов

Мёссбауэровская спектроскопия оливина и вмещающих пород. Мёссбауэровские ^{57}Fe -спектры образцов оливина содержат только парамагнитные дублеты, секстетная структура от магнитоупорядоченных фаз не обнаружена. Спектр представляет собой (рис. 10) слегка несимметрично уширенный дублет, являющийся неразрешенной суперпозицией двух квадруполей, относящихся к ионам Fe^{2+} примерно равномерно распределенным по двум катионным позициям в структуре оливина [24]. Средние величина изомерного сдвига ($IS \approx 1.15$ мм/с) и квадрупольного расщепления ($QS \approx 2.98$ мм/с) характерны для форстерита с не более чем 10% вкладом фаялитового минала [9]. Высокоскоростной пик дублета в сравнении с низкоскоростным пиком менее интенсивный и имеет большую ширину (Γ). Его расщепления на отдельные пики от позиций M1 и M2 не заметно. Для выделения в таком спектре вкладов позиций M1 и M2 необходимо дополнительное предположение о диапазоне соотношения интегральных интенсивностей. На основе литературных сведений о заселенности M1, M2 ионами Fe^{2+} в структуре оливина [18, 19, 23] при фитинге спектров диапазон вариаций заселенности M1/M2 был выбран в пределах 0.9–1.1.

Полученные в этом предположении параметры отдельных дублетов M1 и M2 совпадают в пределах погрешности: для M2 $IS = 1.159 \pm 0.005$, $QS = 3.06 \pm 0.03$, $\Gamma = 0.27 \pm 0.01$ мм/с; для M1 $IS = 1.134 \pm 0.006$, $QS = 2.89 \pm 0.03$, $\Gamma = 0.29 \pm 0.01$ мм/с. Среднее отношение интегральных интенсивностей M1/M2 составило 1.04 ± 0.05 . В спектре присутствует также малоинтенсивный дублет с параметрами ($IS \approx 0.4\text{--}0.5$, $QS \approx 0.3\text{--}0.5$ мм/с), соответствующими ионам Fe^{3+} , но отличными от известных значений для этих ионов в структуре оливина. Очевидно, данный дублет относится к Fe^{3+} в составе примесной фазы (в хромшпинелиде). На него приходится 1–2 % об общей площади спектрального контура.

На рис. 11 представлены мёссбауэровские спектры толеитового базальта, а в табл. 5 – параметры спектральных компонентов. В спектрах обоих образцов базальта рис. 11, а, б регистрируется релаксированная секстетная структура от магнитоупорядоченной фазы. Эта структура хорошо воспроизводится тремя

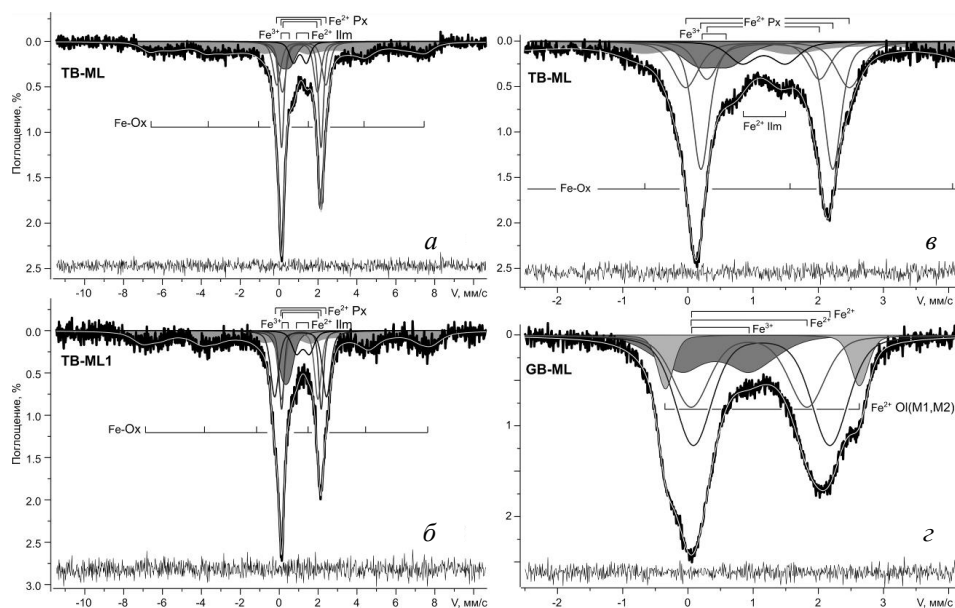


Рис. 11. Компоненты мёссбауэровских спектров ^{57}Fe образцов базальта вулкана Мауна-Лоа TB-ML (а) и TB-ML1 (б), структура дублетной части спектров безоливинового толеитового базальта TB-ML (в) и стеклообразной пемзы GB-ML на оливине (г). Спектральные компоненты: дублеты Fe^{2+} в пироксене (Px), ильмените (Ilm), оливине (Ol), Fe^{3+} в силикатах, хромшпинелиде и стекле, секстет титаномагнетита (Fe-Ox)

уширенными секстетам, средневзвешенные параметры которых приведены в табл. 5. Величины изомерного сдвига 0.5 мм/с и почти нулевого квадрупольного расщепления отвечают позициям ионов железа в структуре неупорядоченного титаномагнетита [12].

Парамагнитная часть спектров толеитового базальта представлена асимметричным дублетом Fe^{2+} . В его составе выделены: суперпозиция трех дублетов D2, D3, D4 октаэдрических позиций ионов Fe^{2+} в решетке пироксенов (40–60% полного спектрального контура), а также дублет ильменита D1 (7–8%), с типичными для этих минералов мёссбауэровскими параметрами (табл. 5, рис. 11, а, б, в) [6]. Наличие пироксена и ильменита в данных образцах подтверждено методами ИКС и рентгенофазового анализа. Повышенная интегральная интенсивность низкоскоростного парамагнитного компонента указывает на наличие в спектрах дублета D5 ионов Fe^{3+} с малым изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением, характерными для октаэдрических кислородных комплексов Fe^{3+} . Дублет D5, по-видимому, обусловлен несколькими фазами: включениями метаморфизованного хромшпинелида, частично окисленным ильменитом и изоморфным входением в авгит. Степень окисления железа в толеитовом базальте $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в единицах площадей соответствующих спектральных контуров, исключая титаномагнетит, составляет 0.13–0.15.

Другой мёссбауэровский спектр в парамагнитной части был зарегистрирован в образце базальтовой пемзы GB-ML (рис. 11, г). В этом спектре, в отличие от спектров толеитового базальта, зарегистрирован сильно уширенный дублет Fe^{3+} , типичный для стеклообразного вещества, каким и на самом деле является пемза базальта согласно данным ИКС обр. GB-ML, а дублеты Fe^{2+} пироксенов

Табл. 5

Мёссбауэровские параметры вмещающих пород

Тип компоненты	Параметры	ТВ-ML	ТВ-ML1	GB-ML
S, Fe-Ox	<IS>, мм/с	0.51	0.50	–
	<QS>, мм/с	–0.03	0.03	
	<Г>, мм/с	1.8	3.3	
	<H _{hf} >, кЭ	370	380	
	A, %	23	37	
D1, Fe ²⁺ Ilm	IS, мм/с	1.09 ₅	1.2 ₁	–
	QS, мм/с	0.66 ₁	0.7 ₂	
	Г, мм/с	0.51 ₂	0.6 ₁	
	A, %	8	7	
D2, Fe ²⁺	IS, мм/с	1.08 ₁	1.06 ₃	0.94 ₁
	QS, мм/с	1.70 ₅	1.88 ₉	1.78 ₃
	Г, мм/с	0.39 ₄	0.41 ₅	0.66 ₂
	A, %	12	15	28
D3, Fe ²⁺	IS, мм/с	1.136 ₃	1.149 ₆	1.13 ₁
	QS, мм/с	2.022 ₈	2.04 ₃	2.09 ₁
	Г, мм/с	0.30 ₁	0.29 ₂	0.67 ₂
	A, %	30	12	43
D4, Fe ²⁺	IS, мм/с	1.146 ₅	1.11 ₁	1.144 ₄
	QS, мм/с	2.51 ₄	2.67 ₆	2.98 ₁
	Г, мм/с	0.48 ₃	0.50 ₅	0.29 ₁
	A, %	17	17	10
D5, Fe ³⁺	IS, мм/с	0.33 ₅	0.35 ₇	0.42 ₅
	QS, мм/с	0.5 ₁	0.4 ₁	1.11 ₅
	Г, мм/с	0.65 ₅	0.7 ₁	0.95 ₇
	A, %	10	12	19

Примечание. <IS, QS, Г, H_{hf}> – средневзвешенные значения изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, ширины пика и сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа, A – относительная площадь компонента. Нижний индекс значений – погрешность определения.

и ильменита отсутствуют. Спектр пемзы хорошо аппроксимируется суммой: дублетом оливина D4, парой дублетов D2, D3 Fe²⁺ и уширенным дублетом D5 Fe³⁺, отнесенного к 5–6 кислородно-координированным ионам железа в составе стекла. Степень окисления железа в стекле к единице площади под соответствующими спектральными контурами Fe³⁺/Fe²⁺ составляет 0.21, то есть более высокая, чем в толеитовом базальте.

На основе полученных данных можно утверждать, что во всем объеме кристаллов оливина железо не подвергалось окислению и сохранилось только в двухвалентной форме. Возможно, процессам окисления железа в расплавленной магме по мере ее остывания подвергались только оболочки зерен оливина, которые изредка наблюдаются в виде тонкой микронной каймы оранжевого цвета.

В отличие от толеитового базальта ТВ-ML, не содержащего оливин, пузыристые рубашки базальтового стекла – пемзы (GB-ML) содержат небольшое количество оливина, в них значительно больше окисленного трехвалентного железа. Ксенокристы мантийного оливина в гавайских базальтах не окислены, по содержанию примесей подобны оливину из лерцолитов альпинотипных ультрабазитов [1],

но отличаются от них соотношением параметров железа в позициях M1 и M2. Отличие распределения железа по этим позициям возможно связано с генетическими особенностями магматического протогранулярного оливина в мантии и метасоматического оливина в альпинотипных ультрабазитовых хромитоносных массивах.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что состав и типоморфные особенности мантийных оливина и хромшпинелида из гавайских базальтов полностью соответствуют особенностям этих минералов из метаморфизованных протогранулярных лерцолитов альпинотипных ультрабазитовых массивов Полярного Урала. Это означает, что современные толеитовые базальты Гавайских островов в виде ксенокристов оливина выносят на поверхность земли вещество лерцолитовой мантии. Оливин в процессе выдвигения абсолютно не изменяется, о чем свидетельствует отсутствие в его решетке Fe^{3+} . Состав хромшпинелида в мелких включениях в зернах оливина меняется от субферрихромпикотита к субферрисубальюмохромиту с окислением части железа $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (под термальным воздействием базальтовой лавы), так же как это происходит при прогрессивном метаморфизме альпинотипных ультрабазитов Полярного Урала.

Гавайи – это одно из немногих мест на Земле, где оливин (неустойчивый минерал) образует морские россыпи из зеленого оливинового песка.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования по следующим темам: ИГЕМ РАН – 0136-2018-0020; ГИН РАН – 0135-2015-0038; ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – ГР № АААА-А17-117121270036-7.

Литература

1. *Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И.* Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. – СПб.: Наука. 1999. – 252 с.
2. *Хисина Н.Р., Храмов Д.А., Клещев А.А., Сафрошкин В.Ю.* Кинетика окисления оливина $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$ при 700 °C // Докл. РАН. – 1993. – Т. 333, № 4. – С. 498–502.
3. *Изотов В.Г., Храмов И.Ю., Вылегжанин К.Н., Макеев А.Б.* Исследование оливинов ультрабазитовых комплексов Полярного Урала методом ЯГР-спектроскопии // Теоретические и прикладные исследования в минералогии: Материалы Всесоюз. совещ. «Теория и методы в геологии». – Сыктывкар, 1985. – Т. 2. – С. 15–16.
4. *Chatelainand A., Weeks R.A.* Electron paramagnetic resonance study of ordered Mn^{2+} in Mg_2SiO_4 // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52, No 11. – P. 5682–5687. – doi: 10.1063/1.1672844.
5. *Chatelainand A., Weeks R.A.* Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in forsterite (Mg_2SiO_4) // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 58, No 9. – P. 3722–3726. – doi: 10.1063/1.1679724.
6. *Dana J.D.* On the Hawaiian Islands // United States Exploring Expedition: During the Year 1838, 1839, 1840, 1841, 1842. V. 10: Geology. – N. Y., London: G. Putnam, 1849. – P. 155–284.

7. Dyar M.D., Sklute E.C., Menzies O.N., Bland P.A., Lindsley D., Glotch T., Lane M.D., Schaefer M.W., Wopenka B., Klima R., Bishop J.L., Hiroi T., Pieters C., Sunshine J. Spectroscopic characteristics of synthetic olivine: An integrated multi-wavelength and multi-technique approach // *Am. Mineral.* – 2009. – V. 94, No 7. – P. 883–898. – doi: 10.2138/am.2009.3115.
8. Dyar M.D., Agresti D., Schaefer M.W., Grant C.A., Sklute E.C. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 2006. – V. 34, No 3. – P. 83–125. – doi: 10.1146/annurev.earth.34.031405.125049.
9. Duke D.A., Stephens J.D. Infrared investigation of the olivine group minerals // *Am. Mineral.* – 1964. – V. 49, No 9–10. – P. 1388–1406.
10. Gaiite J.M., Hafner S.S. Environment of Fe³⁺ at the M2 and Si sites of forsterite obtained from EPR // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80, No 6. – P. 2747–2751. – doi: 10.1063/1.447019.
11. Green G.R., Walker G. Luminescence excitation spectra of Mn²⁺ in synthetic forsterite // *Phys. Chem. Minerals.* – 1985. – V. 12. – P. 271–278. – doi: 10.1007/BF00310339.
12. Gunnlaugsson H.P., Rasmussen H., Kristjánsson L., Steinthorsson S., Helgason Ö., Nørnberg P., Madsen M.B., Mørup S. Mössbauer spectroscopy of magnetic minerals in basalt on Earth and Mars // *Hyperfine Interact.* – 2008. – V. 182. – P. 87–101. – doi: 10.1007/s10751-008-9714-9.
13. Helz R.T. Diverse olivine types in lava of the 1959 eruption of Kilauea volcano and their bearing on eruption dynamics // Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350.* – Washington: USGS, 1987. – V. 1. – P. 691–722.
14. Lockwood J.P., Lipman P.W. Holocene eruptive history of Mauna Loa volcano // Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350.* – Washington: USGS, 1987. – P. 509–536.
15. Macdonald G.A. Composition and origin of Hawaiian lavas // *Studies in Volcanology: GSA Memoirs*, V. 116. – Boulder, Colorado: Geological Society of America, 1968. – P. 477–522. – doi: 10.1130/MEM116-p477.
16. Peterson D.W., Moore R.B. Geologic history and evolution of geologic concepts, Island of Hawaii // Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350.* – Washington: USGS, 1987. – P. 149–189.
17. Roges G.B., Huggins R.E. Cation determinative curves for Mg-Fe-Mn olivines from vibrational spectra // *Am. Mineral.* – 1972. – V. 57, No 5–6. – P. 967–985.
18. Shinno I., Hayashi M., Kuroda Y. Mössbauer studies of natural olivines // *Mineral. J.* – 1974. – V. 7, No 4. – P. 344–358.
19. Shinno I. A Mössbauer study of ferric iron in olivine // *Phys. Chem. Miner.* – 1981. – V. 7. – P. 91–95. – doi: 10.1007/BF00309458.
20. Stoll S., Schweiger A. Easy Spin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178, No 1. – P. 42–55. – doi: 10.1016/j.jmr.2005.08.013.
21. Trusdell F.A., Lockwood J.P. Geologic map of the northeast flank of Mauna Loa Volcano, Island Hawai'i, Hawaii: Scientific Investigations Map 2932-A. – Reston, Va: U.S. Geol. Surv., 2017. – 25 p. – doi: 10.3133/sim2932A.
22. Trusdell F.A., Zoeller M.H. Puako inundation zone // Trusdell F.A., Zoeller M.H. Lava inundation zone maps for Mauna Loa, Island of Hawai'i, Hawaii: Scientific Investigations Map 3387. – Reston, Va: U.S. Geol. Surv., 2017. – Sheet. 10.

23. *Vandenberghe R.E., De Grave E.* Application of Mössbauer spectroscopy in earth sciences // Yoshida Y., Langouche G. (Eds.) *Mössbauer Spectroscopy*. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. – P. 91–186. – doi: 10.1007/978-3-642-32220-4_3.

Поступила в редакцию
04.02.2020

Макеев Александр Борисович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории геологии рудных месторождений

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Старомонетной пер, д. 35, г. Москва, 119017, Россия
E-mail: abmakeev@mail.ru

Лютоев Владимир Павлович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

Институт геологии им. Академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Россия
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

Второв Иван Петрович, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы истории науки

Геологический институт РАН
Пыжевский пер. 7, г. Москва, 119017, Россия
E-mail: vip@ginras.ru

Брянчанинова Наталия Игоревна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

Геологический институт РАН
Пыжевский пер. 7, г. Москва, 119017, Россия
E-mail: ni@ginras.ru

Макавецкас Альгис Римантасович, ведущий инженер Центра РТПМС НИТУ

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр., д. 4, г. Москва, 119049, Россия
E-mail: algis_m@mail.ru

**Composition and Spectroscopy of Olivine Xenocrysts
from the Hawaiian Tholeiitic Basalts**A.B. Makeyev^{a*}, V.P. Lutoev^{b**}, I.P. Vtorov^{c***}, N.I. Braynchaninova^{c****},
A.R. Makavetskaya^{d*****}^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*^b*Institute of Geology of the Komi Science Centre, Ural Branch,
Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*^c*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*^d*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia*
E-mail: *abmakeev@mail.ru, **vlutoev@geo.komisc.ru, ***vip@ginras.ru,
****ni@ginras.ru, *****algis_m@mail.ru

Received February 4, 2020

Abstract

Tholeiitic basalts of the Hawaiian Mauna Loa and Kīlauea volcanoes (USA) contain olivine xenocrysts with chromspinelite inclusions. Their chemical composition and spectroscopic properties were investigated and compared with olivine of another ultrabasite type. Two olivine varieties with the iron content of 10–12 and 18–21.5 mol% Fa were detected. The composition of chromspinelite corresponds to the following two varieties: subferrialumochromite and subferrisubalumochromite. Mössbauer spectroscopy and EPR of the olivine showed only minor traces of iron oxidation. The composition of chromspinelite is testimony to its high-temperature metamorphism. The typomorphic features of the studied minerals (from the mantle) are close to those of the Iherzolite-harzburgite complex of rocks of the Urals alpinotype ultrabasites.

Keywords: Hawaii, volcanoes, Mauna Loa, Kīlauea, tholeiitic basalts, olivine xenocrysts, chromspinelites, Mössbauer spectroscopy, EPR

Acknowledgments. The study was supported by the budget funding on the following topics: IGEM RAS – 0136-2018-0020; GIN RAS – 0135-2015-0038; IG FRC Komi Science Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – project no. AAAA-A17-117121270036-7.

Figure Captions

- Fig. 1. Scheme of sample collection on the island of Hawaii (*a*) and a typical clinker sample (*b*) with olivine inclusions (sample diameter 30 cm): 1 – lava on the top of Mauna Loa volcano; 2 – Kīlauea volcano, lava eruption of Kīlauea Iki; 3 – a beach with green olivine sand near Mount Mahana, the southern slope of Mauna Loa volcano.
- Fig. 2. Xenocrysts of the Hawaiian olivine: *a* – with a red plaque from the clinker on the top of Mauna Loa volcano; *b* – olivine grains in a shirt made of foamy basalt glass (pumice), collected near the Kīlauea Iki crater.
- Fig. 3. The washed-up crater of Mahan's slag cone (*a*), inside is the beach – a collection site of green olivine sand, olivine sand and fine gravel (*b*) from basalt faults.
- Fig. 4. Images of xenocrystals of the Hawaiian olivines under the binocular: *a* – the largest allocation of olivine in the clinker of Mauna Loa volcano (12 mm); *b* – two grains of olivine from the clinker of Kīlauea volcano; *c* – square olivine grains in the basalt of the Kīlauea-Iki section; *d* – the same increased olivine grains with chromspinelite (black); *e* – olivine grains from basalts of Mauna

- Loa volcano; *g* – olivine grain from volcanic lavas, Kīlauea-Iki section; *h* – fine-grained olivine selected from a sandy beach with green olivine.
- Fig. 5. Electron microscopic (EM) images in BSE of olivine xenolithic fragments in basalt with the location of points (red) of microprobe analyzes: *a* – olivine grain cleavage from basalts of Mauna Loa volcano; *b* – chipped olivine grains from basalts of Kīlauea volcano; *c* – polished preparation of basalt from Mauna Loa volcano with olivine (Olv) and chrome spinelide (white) in olivine.
- Fig. 6. Electron microscopic (SE) images of inclusions of octahedral and cubooctahedral crystals of chromespinelide in olivine xenocrystals of the Hawaiian basalts of Mauna Loa volcano.
- Fig. 7. Nomenclature triangular diagram with figurative points of the composition of chromespinelides: 1 – chromespinelides from lherzolites of the Syum-Keu massif (Polar Urals, Russia), 2 – inclusions in chromespinelides in olivines from Mauna Loa volcano; 3 – from Kīlauea volcano; 4 – in fine-grained olivine from their beach placer.
- Fig. 8. IR absorption spectra of olivine and basalt. The GB-ML/OI spectrum was obtained in the post-registration procedure by removing olivine absorption bands from the spectrum of the GB-ML sample.
- Fig. 9. EPR spectra: *a* – olivine Ol-D single crystal in the orientation of the polarizing magnetic field along the *c* axis (microwave power – 35 mW, RF modulation amplitude 0.25 mT); *b* – powder preparations of olivine grains and host rocks (microwave power – 70 mW, RF modulation amplitude 0.1 mT, relative amplification factors, 50 mg sample are given on the left). The light lines show the monocrystal ($B \parallel c$) spectra of Mn^{2+} and Fe^{3+} expected in the octahedral position of M2, Fe^{3+} in the silicon position of the forsterite structure and the powder spectrum of Mn^{2+} (M2) calculated under the assumption of a Gaussian shape of an individual line with a width of 5 mT and uncorrelated distribution $\Delta D/D = \Delta E/E = 0.07$. The values of the spin Hamiltonian parameters of these ions in the forsterite lattice from [3, 4, 9] are used.
- Fig. 10. Mössbauer spectra of ^{57}Fe olivine samples. Using the example of the spectrum of the Ol-ML1 sample, its decomposition into doublet components and the difference between the experimental spectrum and the approximation of the sum of three doublets are shown.
- Fig. 11. Components of the Mössbauer spectra of ^{57}Fe samples of basalt of Mauna Loa volcano TB-ML (*a*) and TB-ML1 (*b*), structure of the doublet part of the spectra of non-olivine tholeiitic basalt TB-ML (*c*) and glassy pumice GB-ML on olivine (*d*). Spectral components: Fe^{2+} doublets in pyroxene (Px), ilmenite (Ilm), olivine (Ol), Fe^{3+} in silicates, chromespinelide and glass, titanomagnetite sextet ($Fe-Ox$).

References

1. Makeyev A.B., Braynchaninova N.I. *Topomineralogiya ultrabazitov Polyarnogo Urala* [Topomineralogy of Ultrabasites of the Polar Urals]. St. Petersburg, Nauka, 1999. 252 p. (In Russian)
2. Khisina N.R., Khramov D.A., Kleshchev A.A., Safroshkin V.Yu. Oxidation kinetics of olivine $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$ at 700 C. *Dokl. Ross. Akad. Nauk*, 1993, vol. 333, no. 4, pp. 498–502. (In Russian)
3. Izotov V.G., Khromov I.Yu., Vylegzhanin K.N., Makeyev A.B. The study of olivines in ultrabasite complexes of the Polar Urals by Mössbauer spectroscopy. *Teoreticheskie i prikladnye issledovaniya v mineralogii: Materialy Vsesoyuz. soveshch. "Teoriya i metody v geologii"* [Theoretical and Applied Research in Mineralogy: Proc. All-Union Conf. "Theory and Methods in Geology"]. Syktyvkar, 1985, vol. 2, pp. 15–16. (In Russian)
4. Chatelainand A., Weeks R.A. Electron paramagnetic resonance study of ordered Mn^{2+} in Mg_2SiO_4 . *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, no. 11. pp. 5682–5687. doi: 10.1063/1.1672844.
5. Chatelainand A., Weeks R.A. Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in forsterite (Mg_2SiO_4). *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 58, no. 9, pp. 3722–3726. doi: 10.1063/1.1679724.
6. Dana J.D. On the Hawaiian Islands. In: *United States Exploring Expedition: During the Year 1838, 1839, 1840, 1841, 1842*. Vol. 10: Geology. New York, London, G. Putnam, 1849, pp. 155–284.
7. Dyar M.D., Sklute E.C., Menzies O.N., Bland P.A., Lindsley D., Glotch T., Lane M.D., Schaefer M.W., Wopenka B., Klima R., Bishop J.L., Hiroi T., Pieters C., Sunshine J. Spectroscopic characteristics of synthetic olivine: An integrated multi-wavelength and multi-technique approach. *Am. Mineral.*, 2009, vol. 94, no. 7, pp. 883–898. doi: 10.2138/am.2009.3115.

8. Dyar M.D., Agresti D., Schaefer M.W., Grant C.A., Sklute E.C. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2006, vol. 34, no. 3, pp. 83–125. doi: 10.1146/annurev.earth.34.031405.125049.
9. Duke D.A., Stephens J.D. Infrared investigation of the olivine group minerals. *Am. Mineral.*, 1964, vol. 49, nos. 9–10, pp. 1388–1406.
10. Gaité J.M., Hafner S.S. Environment of Fe³⁺ at the M2 and Si sites of forsterite obtained from EPR. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 80, no. 6, pp. 2747–2751. doi: 10.1063/1.447019.
11. Green G.R., Walker G. Luminescence excitation spectra of Mn²⁺ in synthetic forsterite. *Phys. Chem. Miner.*, 1985, vol. 12, pp. 271–278. doi: 10.1007/BF00310339.
12. Gunnlaugsson H.P., Rasmussen H., Kristjánsson L., Steinthorsson S., Helgason Ö., Nørnberg P., Madsen M.B., Mørup S. Mössbauer spectroscopy of magnetic minerals in basalt on Earth and Mars. *Hyperfine Interact.*, 2008, vol. 182, pp. 87–101. doi: 10.1007/s10751-008-9714-9.
13. Helz R.T. Diverse olivine types in lava of the 1959 eruption of Kilauea volcano and their bearing on eruption dynamics. In: Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350*. Vol. 1. Washington, USGS, 1987, pp. 691–722.
14. Lockwood J.P., Lipman P.W. Holocene eruptive history of Mauna Loa volcano. In: Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350*. Vol. 1. Washington, USGS, 1987, pp. 509–536.
15. Macdonald G.A. Composition and origin of Hawaiian lavas. In: *Studies in Volcanology: GSA Memoirs*, 1968, vol. 116, pp. 477–522. doi: 10.1130/MEM116-p477.
16. Peterson D.W., Moore R.B. Geologic history and evolution of geologic concepts, Island of Hawaii. In: Decker R.W., Wright Th.L., Stauffer P.H. (Eds.) *Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350*. Vol. 1. Washington, USGS, 1987, pp. 149–189.
17. Roges G.B., Huggins R.E. Cation determinative curves for Mg-Fe-Mn olivines from vibrational spectra. *Am. Mineral.*, 1972, vol. 57, nos. 5–6, pp. 967–985.
18. Shinno I., Hayashi M., Kuroda Y. Mössbauer studies of natural olivines. *Mineral. J.*, 1974, vol. 7, no. 4, pp. 344–358.
19. Shinno I.A. Mössbauer study of ferric iron in olivine. *Phys. Chem. Miner.*, 1981, vol. 7, pp. 91–95. doi: 10.1007/BF00309458.
20. Stoll S., Schweiger A. Easy Spin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.*, 2006, vol. 178, no. 1, pp. 42–55. doi: 10.1016/j.jmr.2005.08.013.
21. Trusdell F.A., Lockwood J.P. Geologic map of the northeast flank of Mauna Loa Volcano, Island Hawai'i, Hawaii: Scientific Investigations Map 2932-A. Reston, Va., U.S. Geol. Surv., 2017. 25 p. doi: 10.3133/sim2932A.
22. Trusdell F.A., Zoeller M.H. Puako inundation zone. In: Trusdell F.A., Zoeller M.H. *Lava Inundation Zone Maps for Mauna Loa, Island of Hawai'i, Hawaii: Scientific Investigations Map 3387*. Reston, Va., U.S. Geol. Surv., 2017. Sheet. 10.
23. Vandenberghe R.E., De Grave E. Application of Mössbauer spectroscopy in earth sciences. In: Yoshida Y., Langouche G. (Eds.) *Mössbauer Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2013, pp. 91–186. doi: 10.1007/978-3-642-32220-4_3.

Для цитирования: Макеев А.Б., Лютюев В.П., Второв И.П., Брянчанинова Н.И., Макавецкас А.Р. Состав и спектроскопия ксенокристов оливина из гавайских толеитовых базальтов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 2. – С. 253–273. – doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.253-273.

For citation: Makeyev A.B., Lutoev V.P., Vtorov I.P., Braynchaninova N.I., Makavetskias A.R. Composition and spectroscopy of olivine xenocrysts from the Hawaiian tholeiitic basalts. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 2, pp. 253–273. doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.253-273. (In Russian)