

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

© 2023 г. Т. А. Шишкина^a, *, М. О. Аносова^a, Н. А. Мигдисова^a, М. В. Портнягин^b,
Н. М. Сущевская^a, В. Г. Батанова^c

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bGEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Wischhofstr. 1-3, Kiel, 24148 Germany

^cUniv. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTerre, Grenoble, 38000 France

*e-mail: t.shishkina@geokhi.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 10.07.2022 г.

Для определения содержаний элементов-примесей (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, Sc, V, Ca, Ti, Al, Y, PЗЭ) в оливине опробована методика количественного локального анализа с использованием масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в ГЕОХИ РАН. Изучены вкрапленники оливина из вулканических пород разных геологических обстановок: островодужные базальты, базальты срединно-океанических хребтов (СОХ), высокощелочные породы континентального вулканизма. Содержания ряда элементов (Ni, Co, Mn, Cr, Sc, Zn) закономерно изменяются в ходе эволюции состава оливина, при этом поля концентраций этих элементов в оливине из разных обстановок накладываются друг на друга. В то же время содержания некоторых элементов (Ca, Al, Ti, V, Cu) принципиально различаются между оливинами разных геологических обстановок. Содержания меди в оливине океанических толеитов и высокощелочных континентальных вулканитов составляют 1–3 ppm, что систематически ниже содержаний меди в оливине островодужных базальтов (3–9 ppm). Концентрации ванадия в оливине базальтов СОХ выше, чем в островодужных и щелочных континентальных, что может быть связано с относительно более восстановленными условиями кристаллизации, способствующими вхождению V³⁺ в структуру оливина. Определены вариации коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и силикатным расплавом ($D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}}$) для вулканитов Камчатки, тройного сочленения Буве и Гауссбер-

га. Продемонстрировано, что необычно высокие значения $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 50–150$, выявленные ранее для лампроитов вулкана Гауссберг, указывают на несоответствие состава закалочного стекла составу равновесного расплава для вкрапленников оливина. При использовании валовых составов пород Гауссберга, получены значения $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 11–21$, соответствующие экспериментальным оценкам для высококалийных пород. С использованием нескольких оксидометров, основанных на распределении ванадия между сосуществующими оливином и расплавом, оценены окислительно-восстановительные условия кристаллизации изученных пород. Значения составили: $\Delta\text{QFM} = +0.6...+1.5$ – для океанических толеитов района тройного сочленения Буве (Южная Атлантика), $\Delta\text{QFM} = +1.5...+2.4$ – для вулкана Мутновский (Камчатка). Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации высокощелочных пород вулкана Гауссберг значительно варьируют в зависимости от выбранной модели: $\Delta\text{QFM} = +0.2...+4.8$, что может быть связано с сильным эффектом содержания K₂O в расплаве, заложенным в одну из моделей. Новые аналитические данные подтвердили возможность использования содержаний элементов-примесей в оливине для характеристики магматических систем из разных геологических обстановок, а также необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований по распределению этих элементов между оливином и расплавом, в особенности для высокощелочных систем.

Ключевые слова: оливин, базальты, океанические толеиты, щелочные породы, лампроиты, LA-ICP-MS, элементы-примеси, коэффициенты распределения, окислительно-восстановительные условия

DOI: 10.31857/S0016752523010065, **EDN:** IAIUTV

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523010065 для авторизованных пользователей.

ВВЕДЕНИЕ

В изверженных породах основного и ультраосновного состава оливин часто является первой ликвидусной фазой, поэтому изучение этого минерала может дать ценную информацию о физико-химических параметрах магматической системы, начиная с ранних этапов ее существования: плавления источника и формирования родительских магм (Sobolev et al., 2007; De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013). Для полноценного использования состава оливина при изучении магматических систем требуется точное определение содержания главных и редких элементов (или элементов-примесей).

Одним из основных параметров, характеризующих состав оливина, является магнезиальность (содержание форстеритовой компоненты, Fo), которая используется как показатель степени фракционирования расплава. Магнезиальность оливина определяется по содержанию главных химических компонентов данного минерала (Mg и Fe), что позволило определять этот параметр с использованием рутинных аналитических методик. Закономерное разделение Fe и Mg между равновесными оливином и расплавом широко используется для реконструкции состава родоначального расплава и оценки температуры кристаллизации магм (Ford et al., 1983; Danyushevsky, 2001). Кроме того, содержания главных компонентов в равновесных оливине и шпинели применяются для оценки окислительно-восстановительных условий в магматических системах (Ballhaus et al., 1991; Nikolaev et al., 2016).

Разработка специальной методики электронного микронного анализа, позволяющая определять с высокой точностью концентрации элементов-примесей (Mn, Ni, Ca, Al, Cr, Co) в оливине, существенно расширила возможности использования оливина для изучения магматических систем (Sobolev et al., 2005, 2007). В ряде работ были представлены эмпирические модели и уравнения, с помощью которых возможно проведение количественной оценки различных физико-химических параметров на основании содержания элементов-примесей в оливине. Так, соотношения Ni, Mn, Fe и Mg в высокомагнезиальном оливине изверженных пород используются для оценки относительного вклада пироксенитового и перидотитового компонентов при формировании первичных мантийных магм (Sobolev et al., 2007; Herzberg, 2011). Распределение CaO между оливином и расплавом может применяться для оценки содержания воды в расплаве (Gavrilenko et al., 2016), а распределение Al между оливином и шпинелью — для оценки температуры (Wan et al., 2008; Coogan et al., 2014).

Следующим шагом стало использование метода лазерной абляции с масс-спектрометрией ин-

дуктивно-связанной плазмы (LA-ICP-MS) для определения концентраций элементов, содержащихся в оливине в очень низких концентрациях (Li, Na, Sc, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Zr, Y, PЗЭ и др.) (De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013; Wang et al., 2021). Эти данные позволили получить важную геохимическую информацию о поведении редких элементов в магматических процессах и предложить новые инструменты оценки параметров магматических систем. Исследованию закономерностей распределения редких элементов между оливином и равновесными фазами (расплавом и минералами) посвящено большое количество экспериментальных работ (Canil, 1997, 2002; Evans et al., 2008; Mallmann, O'Neill, 2009; Spandler, O'Neill, 2010; Laubier et al., 2014). Зависимость распределения ванадия между оливином и расплавом от фугитивности кислорода используется для оценки окислительно-восстановительных условий (Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018). Экспериментальные исследования температурной зависимости разделения Y и Sc между оливином и равновесным расплавом позволили откалибровать геотермометр (Mallmann, O'Neill, 2013). Точное определение содержания Cu, Zn, Ni, Co в оливине и равновесных силикатных и сульфидных фазах позволяет лучше понять закономерности поведения халькофильных и сидерофильных элементов в магматических процессах и провести оценки содержания этих элементов в мантийных источниках и родоначальных магмах (Lee et al., 2012; Audetat, Pettke, 2006).

Несмотря на огромное количество работ, исследующих оливин-содержащие магматические породы, новые данные о содержании элементов-примесей (Sc, V, Cr, Cu, Zn, Y, Zr, PЗЭ и др.) в оливине изверженных пород имеют большое значение для исследования геохимии магматических процессов. Большое внимание уделено изучению микроэлементного состава оливина в плутонических породах различных геотектонических обстановок, включая мантийные перидотиты и (ультра-) мафические интрузивы (De Hoog et al., 2010; Regelous et al., 2016; Bussweiler et al., 2019; Su et al., 2019; Cao et al., 2020; Wang et al., 2021; Demouchy, Alard, 2021). Для изверженных пород опубликованы микроэлементные составы оливинов коматитов (Sobolev et al., 2016; Locmelis et al., 2019), океанических островов (Исландия: Neave et al., 2018; Nikkola et al., 2019; Гавайи: Putirka et al., 2018), задуговых бассейнов (трог Окинава: Li et al., 2020) и активных континентальных окраин (Soager et al., 2015). В последние годы был опубликован ряд работ, в которых приведены содержания широкого набора элементов-примесей в оливинах разных вулканов Камчатки и Западно-Алеутской дуги островной дуги (Portnyagin et al., 2017; Tobelko et al., 2019; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018;

Nekrylov et al., 2018, 2021, 2022; Korneeva et al., 2020). Особую ценность представляют работы, в которых наряду с микроэлементным составом оливина приводятся составы равновесных с ним расплавов (например, расплавные включения, закалочные стекла).

В настоящей работе с использованием методики количественного локального анализа с применением масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), внедренной авторами на приборной базе ГЕОХИ РАН, получены новые данные о содержаниях элементов-примесей в оливине и базальтовых стеклах из вулканических пород, относящихся к разным геологическим обстановкам. Изученные образцы представляют зрелые островные дуги (базальты вулкана Мутновский, Камчатка), срединно-океанические хребты (океанические толеиты района тройного сочленения Буве (ТС Буве) в Южной Атлантике) и обстановку континентального вулканизма (высокощелочные породы вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида). На основании авторских и литературных данных продемонстрированы характерные вариации содержания редких элементов в оливине из вулканитов разных геологических обстановок. Рассчитаны значения коэффициентов распределения редких элементов между оливином и силикатным расплавом, наблюдаемые в природных образцах. Проведена оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации изученных образцов с использованием ряда оксидометров, основанных на распределении ванадия между оливинами и равновесными расплавами.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для исследования нами были отобраны образцы оливин-содержащих вулканических пород из разных геодинамических обстановок, петрологические и геохимические особенности которых ранее были изучены и представлены в ряде публикаций.

Вулкан Мутновский располагается в южной части Камчатского полуострова, во фронтальной части дуги в пределах Восточного вулканического фронта. Продукты извержения вулкана Мутновского относятся к низкокальциевой высокоглиноземистой островодужной серии (Duggen et al., 2007; Чашин и др., 2011). В настоящей работе изучены зерна оливина из отложений тефры на северо-западном склоне вулкана (образцы КМ9-10 и КМ9-11). По валовому составу тефра относится к андезитобазальтам и содержит крупные (размером до 1–2 мм) вкрапленники оливина, плагиоклаза и редкого клинопироксена, заключенные в вулканическое стекло. Во вкрапленниках оливина встречаются природно-закаленные стекловатые включения базальтового расплава. Валовые

составы тефры, а также составы вкрапленников оливина и расплавных включений были ранее представлены в работах (Shishkina, 2012; Shishkina et al., 2018).

Океанические толеитовые базальты были отобраны в ходе научно-исследовательских рейсов 18 НИС “Академик Николай Страхов” (S18) и “Геленджик”-96 (G96) из разных сегментов тройного сочленения Буве в Южной Атлантике: хребет Шписс, сегменты Срединно-Атлантического (САХ) и Юго-Западного Индийского хребтов (ЮЗИХ). Образцы представлены фрагментами подушечных лав, которые являются афировыми или слабо порфиоровыми базальтами, содержащими вкрапленники оливина, плагиоклаза и редкого клинопироксена, распределенные в закалочном стекле. Детальные исследования геохимических характеристик изученных образцов ТС Буве, проведенные ранее, показали, что эти породы относятся к умеренно обогащенным океаническим базальтам, образовавшимся в результате плавления гетерогенного источника (Сушевская и др., 1999, 2003; Мигдисова и др., 2017).

Щелочные высококальциевые породы основного состава (лампроиты/оливиновые лейцититы) вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) представлены пиллоу-лавами, содержащими вкрапленники оливина, клинопироксена и лейцита размером до 2 мм, распределенные в основной массе, сложенной стеклом и микролитами лейцита, диопсида, флогопита и апатита. Эти уникальные ультращелочные породы характеризуются низкими содержаниями CaO, Al₂O₃, Na₂O и FeO при повышенном содержании K₂O (до 13 мас. %), TiO₂, высоким отношением K₂O/Al₂O₃ и значительным обогащением редкими литофильными элементами. Механизм образования и возможные источники ультращелочных магм вулкана Гауссберг в обстановке внутриплитного магматизма являются дискуссионными (Murphy et al., 2002; Сушевская и др., 2014). Валовые составы пород, закалочных стекол и минералов в образцах, изученных в данной работе, ранее были опубликованы в работах (Сушевская и др., 2014; Мигдисова и др., 2023).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика определения элементов-примесей в стекле и оливине с использованием LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН

Одной из задач настоящей работы была отработка количественного определения содержания ряда элементов-примесей в оливине с использованием метода масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) на приборной базе ГЕОХИ РАН. В данной работе с применением описанной методики определены

составы вкрапленников оливина из пород вулканов Мутновский и Гауссберг и океанических толеитов района тройного сочленения Буве, а также составы расплавных включений в оливине вулкана Мутновского и закалочных стекол из образцов ТС Буве.

Измерения выполнялись на масс-спектрометре Element-XR (Thermo Finnigan) с лазерной приставкой UP-213 (New Wave Research). Величина газовых потоков была оптимизирована с целью получения максимального уровня сигнала и минимизации фоновых значений и изменялась в следующем диапазоне: для гелия 0.65–0.75 л/мин, для аргона: рабочий газ 1.1–1.3 л/мин, вспомогательный газ 2 л/мин, охлаждающий газ 16 л/мин. Измерения проводились при низком разрешении ($R = 300$). Для анализа использовались следующие параметры измерений: частота импульсов лазерного излучения – 4 Гц, мощность – 37%, диаметр пучка 30–40 мкм (плотность потока 12–15 Дж/см²). Заданная мощность РЧ-генератора 1400 Вт. Анализ проходил при точной фокусировке на каждом образце. Для измерения концентрации элементов анализ проводили по следующим изотопам: Mg²⁴, Al²⁷, Si²⁹, Ca⁴³, Sc⁴⁵, Ti⁴⁹, V⁵¹, Cr⁵³, Mn⁵⁵, Fe⁵⁷, Co⁵⁹, Ni⁶⁰, Cu⁶³, Zn⁶⁷, Y⁸⁹, Yb¹⁷⁴. Время анализа каждого образца составляло 158 с, из которых 70–90 с анализировался уровень фона (при закрытой заслонке лазера), а затем уровень интенсивности сигнала самого образца. Уровень оксидов контролировался по отношению ThO⁺/Th⁺, которое находилось в диапазоне 0.03–0.08%. При исследовании состава оливина важно учитывать эффект наложения масс для получаемого значения содержания скандия (Sc⁴⁵ = Si²⁹O¹⁶). Вследствие того, что в наших измерениях ошибка определения скандия на стандарте оливина составила 3 ± 1.5 ppm (2sd), оксидными наложениями можно пренебречь.

Каждая серия анализов включала в себя измерение стандартных образцов в начале и в конце последовательности, а также дополнительно после каждых 5 анализов изучаемых образцов. В качестве внутреннего стандарта были выбраны Si и Mg, как элементы с достаточно высокими концентрациями относительно фоновых значений и наиболее гомогенно распределённые в фазах. Полученные данные обрабатывались с помощью программы Glitter (Van Achterbergh et al., 2001).

В качестве калибровочных стандартов были использованы синтетические стекла NIST SRM610 и NIST SRM612 (Jochum et al., 2011), контроль качества проводили по стандартам природных стекол KL2-G, GOR132-G (значения концентраций для стандартов взяты из базы данных MPN GeoRem Database (Jochum et al., 2005)) и стандарту оливина MongOL Sh11-2 (Batanova et al., 2019).

Результаты измерения стандартов стекол и оливина приведены в электронном приложении 1. От-

носительные стандартные отклонения содержания элементов-примесей в стандарте NIST SRM 610, определенные по набору измерений в ходе нескольких аналитических сессий, находятся в пределах 3–7 отн. %, для стекол KL2-G и GOR132-G – от 3 до 14 (для Y и PЗЭ до 20) отн. %. Содержания микропримесей в стандарте оливина MongOL Sh11-2, определенные в ходе повторяющихся измерений в нескольких аналитических сессиях, варьируют в больших пределах (до 10–30 отн. % для разных элементов). По данным обработки спектров в программном обеспечении Glitter для Sc, V, Co предел обнаружения (п.о., mdl – minimum detection limit) составил при заданных параметрах измерения: 0.8, 0.3, 0.5 ppm, соответственно при относительном стандартном отклонении 7–9 отн. %. Для Ti: п.о. 3–6 ppm, ст.откл. 15 отн. %, для Cr: п.о. 10–12 ppm, ст.откл. 12 отн. %, для Zn: п.о. 10–12 ppm, ст.откл. 23 отн. %. Относительное отклонение от сертифицированного значения стандарта оливина существенно возрастает для элементов с низкими концентрациями и уровнем измеренного сигнала на пределе обнаружения, например, для Cu, Y, PЗЭ. Предел обнаружения для Cu в оливине составил 1.5 ppm, Y – 0.1–0.2 ppm, Yb – 0.1 ppm, что отвечает ожидаемым концентрациям этих элементов в стандарте. Изученные природные образцы более обогащены Cu (2–4 ppm), чем стандарт MongOL Sh11-2, что дает возможность определения концентрации Cu в них с меньшей погрешностью. Y и PЗЭ определяются в образцах также, как в стандарте, на пределе обнаружения, что указывает на необходимость доработки методики анализа оливина методом LA-ICP-MS в данной лаборатории. Полученные при использовании примененной методики значения концентраций Y и PЗЭ можно использовать только как полуколичественный качественный параметр, в обсуждении результатов содержания этих элементов в природных образцах не используются.

Другие аналитические методы

Ранее составы некоторых из изученных природных образцов были определены с применением разных локальных количественных методов в других лабораториях.

Образцы вулкана Мутновский. Содержания главных элементов в оливине определялись электронно-микронным анализом с использованием JEOL JXA 8200 в институте ГЕОМАР (г. Киль, ФРГ), а в расплавных включениях – Cameca SX100 в Институте Минералогии Университета им. Лейбница (г. Ганновер, ФРГ). Содержания редких элементов в оливине и стеклах определялись методами LA-ICP-MS в Институте наук о Земле при университете им. Христиана Альбрехта (г. Киль, ФРГ) на приборе Agilent

7500s, совмещенном с системой лазерной абляции GeolasPro Coherent. Подробное описание методов анализа и составы приведены в Shishkina et al. (2018). Первичные составы расплавов были определены при пересчете составов природно-закаленных стекловатых включений до равновесия с составом оливина-хозяина по модели (Ford et al., 1983) с использованием опции “Обратная кристаллизация” в программе Petrolog3 (Danyushinsky, Plechov, 2011). Расчеты производились при заданном давлении 100 МПа и окислительно-восстановительных условиях на уровне буфера QFM + 2.

Образцы тройного сочленения Буве. Составы оливина были определены на электронном микроскопе JEOL JXA 8230 в Институте Наук о Земле ISTERRE, Университет Гренобль-Альпы (г. Гренобль, Франция) по методике высокоточного определения элементов-примесей (Batanova et al., 2015). Составы закалочных стекол изученных образцов определялись методами электронно-микроскопического анализа с использованием JEOL JXA 8200 в институте ГЕОМАР (г. Киль, ФРГ) по методике аналогичной, описанной в Shishkina et al. (2018).

Образцы вулкана Гауссберг. Составы вкрапленников оливина вулкана Гауссберг были определены методом электронно-микроскопического анализа на рентгеновском микроанализаторе с электронным зондом Jeol JXA 8200 Superprobe в Институте химии им. Макса Планка (г. Майнц, ФРГ). Содержания элементов примесей в олиивине также определялось методом LA-ICP-MS в Институте наук о Земле при университете им. Христиана Альбрехта (г. Киль, ФРГ). Эти данные представлены в работе (Мигдисова и др., 2023), где подробно описаны методики анализа.

На рис. 1 представлено сравнение содержаний некоторых элементов-примесей в олиивине, полученных в результате анализа методом LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН с результатами определения состава этих же зерен оливина, полученными с помощью количественных локальных методов в других лабораториях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания элементов-примесей в олиивине

Составы вкрапленников оливина и стекол, определенные с использованием разных методов в настоящей работе, приведены в табл. 1 и электронном приложении. Изученные оливины охватывают широкий диапазон составов по магнезиальности (содержанию Fo), что позволяет определить закономерности изменения концентраций редких элементов в ходе эволюции расплавов от более примитивных к более продвинутым (рис. 2). Большинство вкрапленников оливина из лам-

проитов вулкана Гауссберг представлены высокомагнезиальными разностями в узком диапазоне составов (Fo89.5–91.7), только два зерна имеют более железистый состав (~Fo87). Составы оливина океанических толеитов ТС Буве образуют достаточно широкий диапазон от Fo89.5 до Fo82.3. Вкрапленники оливина из тefры вулкана Мутновского являются наиболее железистыми из изученных образцов (Fo78.1–79.9).

Содержания редких элементов в олиивине демонстрируют закономерные вариации с его магнезиальностью, что наглядно представлено на диаграммах микроэлемент – Fo (рис. 2). Для более наглядного выявления закономерностей изменения содержаний элементов-примесей в олиивине помимо составов, определенных в настоящей работе, нанесены существующие литературные данные по составам оливина в базальтах срединно-океанических хребтов (БСОХ), Камчатки, Западно-Алеутской островной дуги, ТС Буве и вулкана Гауссберг. Можно отметить, что для элементов, содержание которых возможно измерить с применением электронного микроскопического анализа (Ni, Mn, Ca, Al, Co, Cr) опубликовано большое количество данных об их содержаниях в олиивине разных геологических обстановок и конкретных объектов. Данные, полученные в нашей работе с использованием метода LA-ICP-MS, хорошо согласуются с полученными ранее методом EMPA составами оливинов ТС Буве (Мигдисова и др., 2017) и Гауссберг (Мигдисова и др., 2023). При этом данные о содержаниях таких элементов как Ti, V, Sc, Cu, Zn и редкоземельных элементов в олиивине базальтов СОХ все еще являются редкими, т.к. требуют применения более чувствительных аналитических методов, чем электронный микроскопический анализ. На диаграммах (рис. 2) приведены содержания этих микропримесей в олиивинах из базальтов Сикейрос (Восточное Тихоокеанское поднятие) (Putirka et al., 2018). Данные о содержании элементов-примесей в олиивинах вулканических пород разных вулканов Камчатки представлены по ряду публикаций (Portnyagin et al., 2017 (Горелый, Толбачинский дол, Ключевской, Шивелуч, Харчинский, Заречный); Tobelko et al., 2019 (Карымский); Kamenetsky et al., 2017 (Толбачик); Zelensky et al., 2018 (Толбачик); Nekrylov et al., 2018 (Кекукнайский); 2021 (ЛИ, Южный Черпук, Тобельцен); 2022 (Харчинский, Заречный, Ключевской, Шивелуч, Горелый, Толбачик)). В работе (Portnyagin et al., 2017) также приведены данные о содержании Си в олиивине и расплавных включениях в андезибазальтах подводного вулкана Пий-па (массив Вулканологов, Западно-Алеутская островная дуга). В работе (Korneeva et al., 2020) приведены данные по составам оливина и содержащимся в нем расплавных включений для вулканитов Камчатского мыса, которые отвечают составам БСОХ. Большое значение этим работам

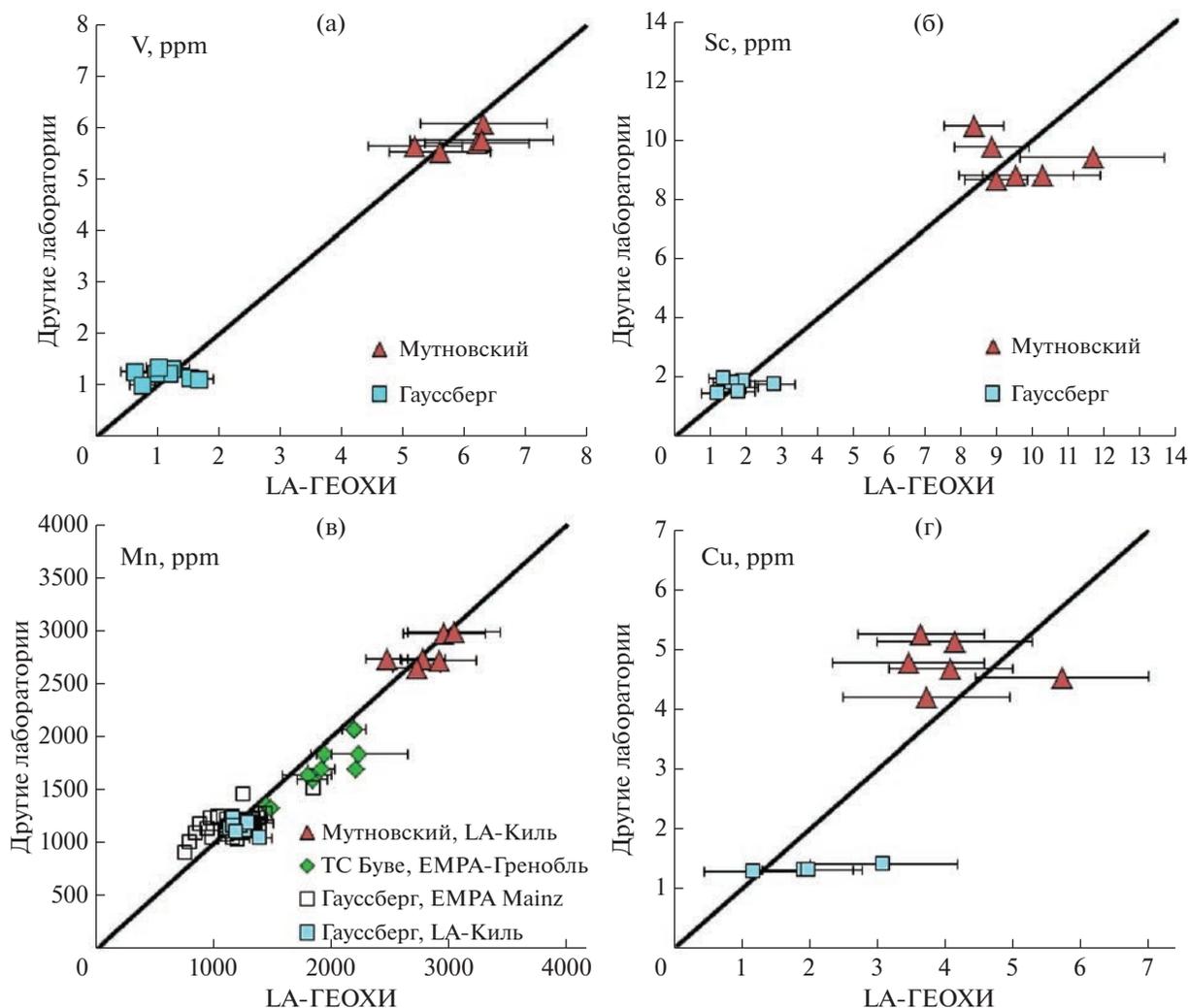


Рис. 1. Сравнение концентраций элементов-примесей в зернах оливина, определенных методом LA-ICP-MS в GEOXI РАН с данными других лабораторий (LA-метод LA-ICP-MS, EMPA – электронный микронзондовый анализ). Планки погрешностей соответствуют ошибке измерения (1σ) для единичных анализов или стандартному отклонению среднего значения при нескольких анализах одного зерна (см. электронное приложение).

придает наличие комплементарной информации о составах расплавных включений, содержащихся в оливине. Оливин из вышеперечисленных работ по вулканам Камчатки преимущественно имеет относительно магнезиальный состав ($Fo > 82$), поэтому наши данные о составе более железистых оливинов вулкана Мутновского являются важным дополнением в общую базу составов Камчатки.

Полученные в настоящей работе и ранее опубликованные данные по выбранным геологическим объектам демонстрируют наличие глобальных закономерностей изменения содержания редких элементов в ходе эволюции магматических систем: концентрации Ni и Cr снижаются, в то время как Mn, Co, Ti, Sc, Zn возрастают от примитивных к более продвинутым составам. Наблюдаемые тренды составов оливина являются

отражением эволюции составов равновесных расплавов в ходе кристаллизации, которая определяется физико-химическими условиями магматической системы (давление, температура, окислительно-восстановительные условия, содержание воды).

Одновременно с наличием общих закономерностей состава оливина, наблюдаются явные различия как в абсолютных содержаниях некоторых редких элементов в одинаковом по магнезиальности оливине, так и в особенностях поведения элементов-примесей в ходе эволюции системы между изверженными породами разных геологических обстановок.

Содержания Ni в высокомагнезиальных оливинах вулкана Гауссберг варьируют в пределах 2000–4500 ppm при узком диапазоне форстерито-

вой составляющей, что превышает содержания Ni в ликвидусных оливинах БСОХ. Близки к этим значениям и высокомагнезиальные оливины Камчатки. Железистые оливины вулкана Мутновский содержат менее 500 ppm Ni, что соответствует наиболее продвинутому составу оливина в опубликованных данных по Камчатке (например, Плечова и др., 2011). Содержание Ni в измеренных оливинах ТС Буве снижается от 2500 до 1000 ppm при снижении магнезиальности оливина.

Содержания Mn в изученных образцах варьируют от примерно 700 ppm в наиболее примитивных оливинах Гауссберга до ~3000 ppm в продвинутых оливинах вулкана Мутновского, что соответствует общему тренду, наблюдаемому по литературным данным.

Значительные различия между оливинами разных геологических обстановок наблюдаются в отношении Al и Ca. На рис. 2 можно отметить два тренда вариаций содержания Al в наиболее магнезиальных составах оливинов. Первый относится к оливинам Гауссберга и Камчатки, отличающихся более низкими концентрациями Al по сравнению с оливинами БСОХ, Камчатского мыса и тройного сочленения Буве. Кроме того, повышенные содержания Al отмечаются в оливинах вулкана Кекукнайский (Nekrylov et al., 2018). Наиболее магнезиальные оливины вулкана Гауссберг заметно обеднены алюминием (0–70 ppm Al) по сравнению с магнезиальными оливинами Камчатки (70–200 ppm Al). При этом в самых магнезиальных оливинах БСОХ, в том числе ТС Буве и Камчатского мыса может содержаться до 500 ppm Al. В ходе эволюции состава оливина БСОХ содержание алюминия снижается до ~100 ppm. В оливинах Камчатки снижается содержания алюминия – незначительно. А в оливинах Гауссберга не отмечается закономерного изменения содержания алюминия. Содержание Ca в оливинах Гауссберга варьирует в широких пределах: от 2200 ppm, что перекрывается с магнезиальными составами оливина Камчатки. Концентрации Ca в БСОХ и ТС Буве выше и могут достигать 2500 ppm. Важно отметить, что для них наблюдается закономерный тренд понижения содержания Ca по мере фракционирования расплавов, что не отмечается для оливинов Гауссберга и Камчатки. Содержание Ca в оливинах ТС Буве снижается к более железистым разностям при широких вариациях содержания, на уровне ~1700 ppm. Наиболее желези-

стые оливины Камчатки содержат ~700–1500 ppm Ca, что не отличается от составов магнезиальных оливинов.

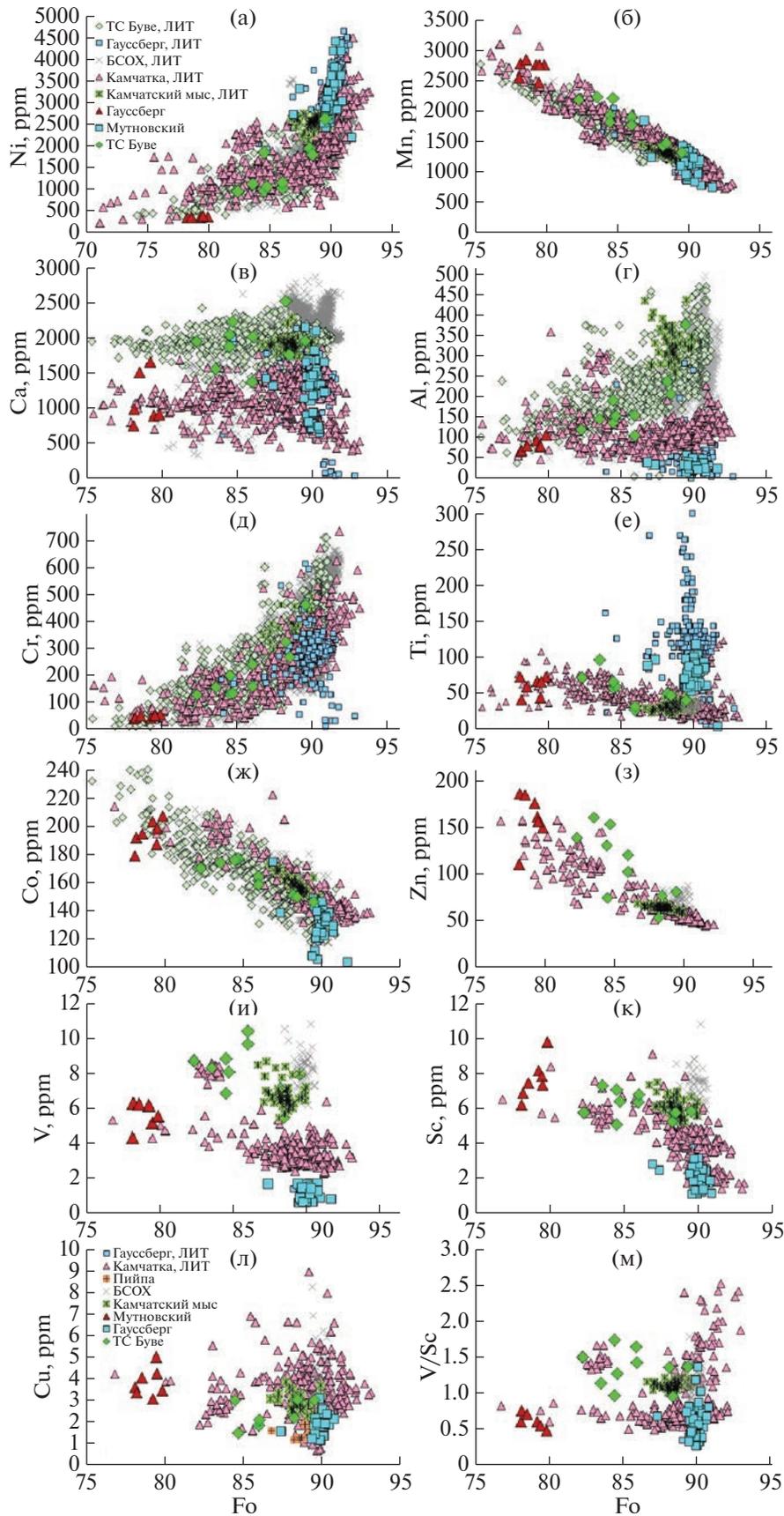
Характерными особенностями оливинов вулкана Гауссберг являются значительно повышенные содержания Ti и пониженные содержания V и Sc по сравнению с высокомагнезиальными оливинами ТС Буве и СОХ. При этом содержания V в оливинах толеитов ТС Буве и СОХ (5–10 ppm) значительно выше, чем в оливинах Камчатки (2–6 ppm) и Гауссберга (менее 2 ppm). Отмечается значительная неоднородность содержания Sc в магнезиальных оливинах Камчатки, что также выражается в значительных вариациях отношения V/Sc.

Существенные различия в содержаниях элементов-примесей в наиболее магнезиальных оливинах из разных геологических обстановок могут объясняться принципиальным различием составов расплавов, из которых кристаллизовался оливин. В свою очередь, составы исходных расплавов отражают как состав плавившегося источника, так и степень его плавления в зависимости от условий в магматической системе.

В случае ванадия еще одним фактором, объясняющим различия между составами оливина разных обстановок могут быть значительные различия окислительно-восстановительных условий кристаллизации расплавов. Вследствие того, что ванадий является поливалентным элементом, коэффициент его распределения между оливином и расплавом зависит от степени окисления элемента. В природных магматических системах трехвалентный ванадий (V^{3+}), существующий при более восстановленных обстановках, является более совместимым элементом для оливина, по сравнению с более окисленными формами этого элемента (Mallmann, O'Neill, 2013). Таким образом, повышенные содержания ванадия в оливине БСОХ и ТС Буве могут являться отражением более восстановленных условий кристаллизации магмы в обстановке срединно-океанических хребтов, по сравнению с островодужными базальтами и континентальными высокощелочными вулканитами. Более подробно взаимосвязь содержания ванадия в оливине с составами расплавов и окислительно-восстановительными условиями рассмотрена ниже, в соответствующем разделе.

Содержание меди в оливинах ТС Буве и Гауссберга, а также вулкана Пийпа, определяется в диапазоне 1–3 ppm, что систематически ниже

Рис. 2. Содержание элементов-примесей и отношение V/Sc в оливине в зависимости от магнезиальности (Fo). Мутновский, Гауссберг и ТС Буве – данные настоящей работы. Для сравнения нанесены составы оливинов по литературным данным: базальтов СОХ (Sobolev et al., 2007; Putirka et al., 2018), Камчатки (Plechova et al., 2011; Portnyagin et al., 2017; Tobelko et al., 2019; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018; Nekrylov et al., 2018, 2021, 2022), Камчатского мыса (Korneeva et al., 2020), вулкана Пийпа (Portnyagin et al., 2017) ТС Буве (Мигдисова и др., 2017) и Гауссберга (Foley, Jenner, 2004; Мигдисова и др., 2023).



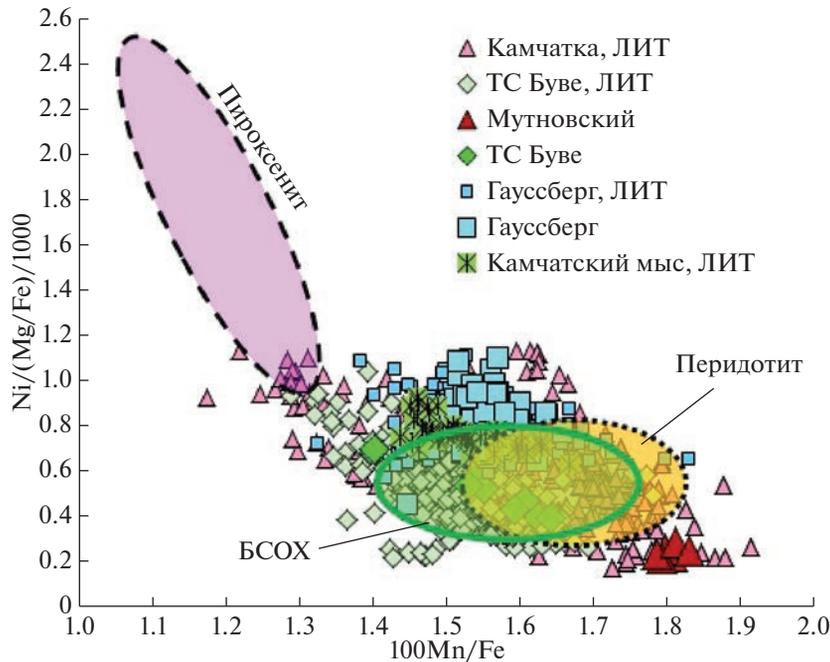


Рис. 3. Характеристические отношения $Ni/(Mg/Fe)/1000$ и $100Mn/Fe$ в оливине изученных образцов вулканов Мутновский, Гауссберг и тройного сочленения Буве. Для сравнения нанесены литературные данные (ЛИТ) по составам оливина Камчатки (Plechova et al., 2011; Portnyagin et al., 2017; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018; Tobelko et al., 2018; Nekrylov et al., 2018, 2021), ТС Буве (Мигдисова и др., 2017), Гауссберга (Мигдисова и др., 2023), поле базальтов СОХ (Sobolev et al., 2007). Поля, соответствующие пироксенитовому и перидотитовому компоненту в мантийном источнике магм – по работе (Sobolev et al., 2007).

оливинов Камчатки, где содержание меди достигает 6, а в некоторых образцах 9 ppm.

Состав мантийного источника

В работе (Sobolev et al., 2007) был предложен, ставший уже классическим, способ определения вклада “пироксенитового” и “перидотитового” мантийных источников в состав выплавляющихся расплавов на основании отношения содержания Ni к Fe и Mg во вкрапленниках оливина. На рис. 3 продемонстрированы значения характеристических отношений в оливине изученных образцов и литературных данных.

Поле базальтов СОХ в значительной степени перекрывается с составом перидотитового источника. В тоже время составы вкрапленников оливинов ТС Буве формируют гораздо более широкий диапазон, достигающий значений, соответствующих пироксенитовому источнику. Гетерогенность составов источников толеитовых магм района ТС Буве ранее была продемонстрирована в работах (Сушевская и др., 1999, 2003; Мигдисова и др., 2017) на основании геохимической и изотопной систематики закалочных стекол и оливина. По модели (Sobolev et al., 2007) было рассчитано, что вклад пироксенитового компонента может достигать 90% для лав, содержащих вкрапленники

наиболее магнезиального оливина с высоким содержанием Ni (Мигдисова и др., 2017). Формирование возможного “высококремнистого” пироксенитового источника могло произойти как в ходе рециклинга океанической литосферы, так и в ходе плавления остаточных фрагментов континентальной литосферы при перескоке осей спрединга (Сушевская и др., 2003; Мигдисова и др., 2017).

Составы вкрапленников оливина из пород вулканов Камчатки, относящихся к Восточному вулканическому поясу и Центральной Камчатской депрессии, образуют поле, которое перекрывается с составом перидотитового источника. Изученные нами оливины вулкана Мутновский с низким содержанием Ni занимают крайнее положение относительно других образцов Камчатки. Стоит отметить, что в недавних работах (Nekrylov et al., 2018, 2021), посвященных исследованию вулканитов Срединного хребта (вулканы Кекукнайский, Южный Черпук, ЛИ и Тобельцен), было выявлено, что породы содержат вкрапленники высокомагнезиального оливина с высоким содержанием Ni , указывающие на вовлечение “пироксенитового” источника, например, при плавлении вещества деламинарованной нижней коры совместно с окружающим перидотитом (Nekrylov et al., 2018, 2021).

Высокомагнезиальные оливины лампроитов вулкана Гауссберг характеризуются повышенным

относительно базальтов СОХ содержанием Ni, что может свидетельствовать о вкладе наряду с перидотитовым и безоливинового мантийного источника, в качестве которого могло выступать вещество древней литосферы Гондваны (Мигдичева и др., 2023, в печати).

Распределение элементов-примесей между оливином и расплавом

Закономерности поведения химических элементов в магматических процессах определяются их химической природой, которая обуславливает их сродство к тем или иным жидким, твердым или газообразным фазам. В ходе процессов плавления или кристаллизации происходит перераспределение элементов между сосуществующими фазами в соотношении, которое выражается в виде коэффициентов распределения элемента между фазами ($D_{\text{element}}^{\text{Фаза1/Фаза2}}$). Содержание элемента-примеси в кристалле оливина определяется значением коэффициента распределения этого элемента между оливином и сосуществующим силикатным расплавом ($D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}}$). Элементы, для которых $D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}} > 1$ являются совместимыми, если же $D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}} < 1$ — несовместимыми для оливина.

Определению коэффициентов распределения редких элементов между оливином и равновесными силикатными расплавами, а также выявлению зависимости их значений от физико-химических параметров (состав исходного расплава, температура, давление, окислительно-восстановительные условия) посвящено большое количество экспериментальных работ (Beattie, 1994; Canil, Fedortchouk, 2001; Evans et al., 2008; Mallmann, O'Neill, 2009; Laubier et al., 2014).

Для определения значений коэффициентов распределения необходимо использовать составы минерала и расплава, находящиеся в равновесии. В экспериментальных работах это достигается благодаря поддержанию определенных физико-химических условий в течение времени, необходимого для достижения равновесия, с последующей быстрой закалкой образца. В природных образцах составы расплава, сосуществующего с оливином, не всегда соответствуют исходному равновесному расплаву вследствие изменения в ходе последующих магматических и постмагматических процессов. Например, составы расплавных включений, заключенных во вкрапленниках оливина, изменяются в результате кристаллизации новых порций оливина из небольшого объема расплавного включения. Данный процесс приводит к изменению содержания элементов-примесей в расплаве, причем в наибольшей степени для наиболее совместимых с оливином эле-

ментов, например Ni. Для корректного определения коэффициентов распределения элементов-примесей между вкрапленниками оливина и расплавными включениями необходимо производить реконструкцию состава исходного расплава по измеренным составам включений. Еще одним важным процессом, приводящим к изменению составов расплавных включений, является диффузионный обмен с минералом-хозяином как главными (Fe, Mg), так и примесными элементами (Gaetani, Watson, 2000; Spandler et al., 2007; Spandler, O'Neill, 2010 и др.).

Помимо расплавных включений в качестве состава расплава, сосуществующего с оливином, может использоваться состав закалочного стекла, валовый состав основной массы или валовый состав породы. Но в данном случае необходимо оценивать, может ли данный состав считаться равновесным для оливина. Одним из критериев равновесия в системе оливин–расплав является коэффициент разделения Fe и Mg между оливином и расплавом ($K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$) (Ford et al., 1983; Toplis, 2005). На рис. 4 представлены составы оливина (Fo) и расплава или породы в изученных образцах и из обсуждаемых литературных источников. Составы расплавных включений вулкана Мутновского, так же как и для других вулканов Камчатки и Камчатского мыса, были пересчитаны авторами на равновесие с оливином-хозяином, что выражается в формировании закономерного тренда, близкого к линии $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}} = 0.27$. Валовые составы пород вулкана Гауссберг также могут считаться равновесными для высокомагнетических вкрапленников оливина. Однако $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$ для составов закалочных стекол в основной массе вулкана Гауссберг варьирует в пределах 0.1–0.15, что не позволяет считать эти стекла равновесными оливины и использовать их для расчета коэффициентов распределения элементов-примесей, особенно Ni. Ниже в обсуждении демонстрируется различие коэффициентов распределения разных элементов, определенных с использованием составов пород и закалочных стекол вулкана Гауссберг. Для вулкана Гауссберг приведены составы пород, определенные двумя разными методами: в одном случае выполнялся валовый анализ методом рентген-флуоресцентного анализа (XRF), в другом тонкорастертые пробы переплавлялись в стекло и анализировались методами EMPA и LA-ICP-MS (данные из работы Сушевская и др., 2014). Для определения коэффициентов распределения элементов-примесей в образцах ТС Буве использовались составы закалочных стекол подущечных лав, в которых содержались вкрапленники оливина. Следует отметить, что значения параметра $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$ свидетельствуют о том, что не все вкрапленники оливина в океанических толеитах

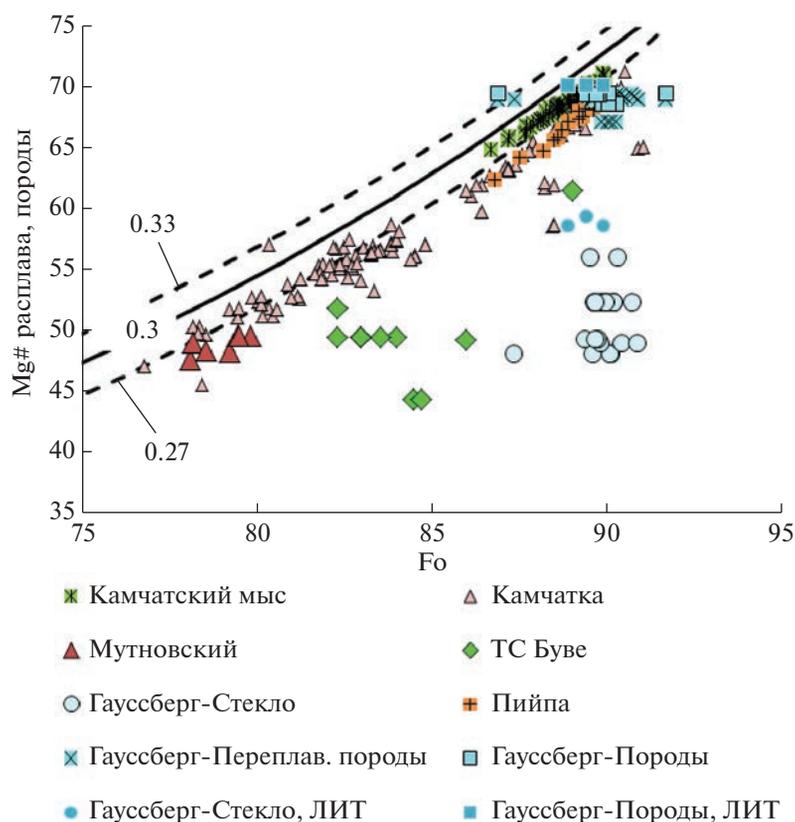


Рис. 4. Соотношение магнезиальности вкрапленников оливина (Fo) и магнезиальности (Mg#) расплава или породы. Для вулкана Мутновского, а также литературных данных по Камчатке, Камчатскому мысу и вулкану Пийпа (см. ссылки к рис. 1) в качестве расплава выступают стекловатые включения в оливине, составы которых были пересчитаны на равновесие с оливином (см. текст). Для океанических толеитов ТС Буве приведен состав закалочного стекла. Для вулкана Гауссберг приведены составы пород, определенные двумя разными методами (см. текст), и закалочных стекол основной массы. Для сравнения приведены составы пород и закалочного стекла с оливином вулкана Гауссберг (ЛИТ) по работе (Foley, Jenner, 2004). Линии соответствуют значениям $K_{D_{Ol-M}}^{Fe-Mg}$ равным 0,27, 0,30 и 0,33.

ТС Буве находятся в равновесии с вмещающими стеклами. Как было показано, в некоторых образцах отмечаются вариации состава оливина в пределах десяти номеров Fo (Мигдисова и др., 2017).

Коэффициенты распределения элементов-примесей между оливином и расплавом

Значения рассчитанных для исследованных образцов коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и расплавом приведены в табл. 2. Для всех изученных объектов наблюдаются схожие закономерности вариаций коэффициентов распределения (рис. 5). Халькофильный элемент Cu является сильно несовместимым элементом для оливина ($D_{Cu}^{Ol/M} \sim 0.03-0.08$), в то время как Zn является умеренносовместимым ($D_{Zn}^{Ol/M} \sim 1$). Наиболее совместимыми с оливином элементами-примесями являются Ni и Co, а наименее совместимым среди изученных элементов — Al. литофильные элементы Mn и Cr — умеренносовместимыми. Значения коэффициентов

распределения убывают в ряду несовместимых литофильных элементов: Sc—Ca—V—Ti—Al.

$$D_{Ni}^{Ol/M}$$

Самые высокие значения коэффициента распределения между оливином и расплавом среди примесных элементов демонстрирует никель. Содержания Ni во вкрапленниках оливина вулканических пород могут достигать нескольких тысяч ppm, тогда как базальтовые расплавы содержат в среднем менее 100 ppm Ni (табл. 1, рис. 1, 6).

Определению значений $D_{Ni}^{Ol/M}$ посвящено большое количество экспериментальных работ, которые выявили зависимость этого параметра от температуры и состава расплава (Matzen et al., 2013; Pu et al., 2017). Экспериментально определенные значения $D_{Ni}^{Ol/M}$ варьируют в диапазоне $\sim 5-30$. За исключением единичных выбросов в сторону более высоких значений, $D_{Ni}^{Ol/M}$, определенные для исследованных в работе природных

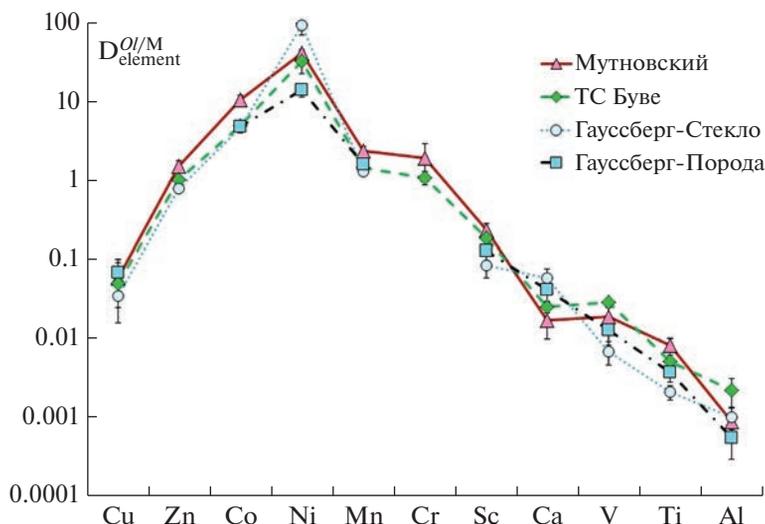


Рис. 5. Вариации коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и “расплавом”. Сравнение усредненных значений коэффициентов распределения, определенных для разных объектов: (вулкан Мутновский (расплавные включения), океанические толеиты тройного сочленения Буве (закалочные стекла); лампроиты вулкана Гауссберг (приведены коэффициенты распределения, полученные для валовых составов пород и закалочных стекол).

образцов, соответствуют экспериментальным данным (рис. 6б). Особый интерес представляют образцы вулкана Гауссберг. Значения $D_{Ni}^{O/M}$, определенные по валовым составам пород варьируют в диапазоне 11–21, в то время как по составам закалочных стекол – 53–153. Ранее подобные высокие $D_{Ni}^{O/M}$ (62–95) были определены для лампроитов Гауссберга в работе (Foley, Jenner, 2004), где коэффициенты распределения элементов-примесей определялись по составам минералов-

вкрапленников и закалочного стекла основной массы. Авторы объясняли полученные экстремально высокие значения $D_{Ni}^{O/M}$ (а также для Co и Cr) возможным влиянием высокого содержания щелочных катионов, особенно калия, на структуру расплава. Однако новая экспериментальная работа (Koshlyakova et al., 2022), посвященная определению $D_{Ni}^{O/M}$ для высокощелочных мафических расплавов, выявила сильный негативный

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и “расплавом”

Элемент	Мутновский (расплавные включения)				ТС Буве (закалочные стекла)				Гауссберг (закалочные стекла)				Гауссберг (породы)			
	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл
Cu	0.027	0.144	0.060	0.044	0.032	0.081	0.051	0.019	0.021	0.055	0.035	0.010	0.038	0.127	0.070	0.023
Zn	1.1	1.9	1.5	0.3	0.6	1.4	1.06	0.26	0.8	0.9	0.81	0.03	N/A	N/A	N/A	N/A
Co	9.2	13.4	10.6	1.5	3.5	6.2	5.1	0.7	3.5	5.6	4.8	0.5	3.3	7.0	4.9	0.8
Ni	36.2	48.8	42.0	5.2	24.9	53.9	33.5	10.4	52.5	153.5	95.1	23.8	8.6	21.2	14.4	2.9
Mn	2.0	2.9	2.4	0.3	0.95	1.67	1.46	0.21	0.98	1.53	1.34	0.15	0.95	2.99	1.61	0.39
Cr	1.10	3.61	1.96	0.98	0.85	1.51	1.10	0.21	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Sc	0.19	0.32	0.24	0.05	0.15	0.27	0.19	0.04	0.05	0.15	0.09	0.03	0.07	0.21	0.13	0.04
Ca	0.011	0.030	0.018	0.008	0.020	0.034	0.026	0.005	0.032	0.093	0.060	0.017	0.021	0.072	0.042	0.012
V	0.014	0.029	0.020	0.005	0.026	0.037	0.029	0.003	0.004	0.011	0.007	0.002	0.007	0.024	0.013	0.005
Ti	0.006	0.010	0.008	0.002	0.002	0.009	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.0004	0.0002	0.005	0.004	0.001
Al	0.0007	0.0011	0.0009	0.0001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.0005	0.002	0.001	0.0002	0.0002	0.001	0.001	0.0003

Примечания. Мин – минимальное значение, Макс – максимальное значение, Ср.Знач – среднее значение, Ст.Откл – стандартное отклонение. N/A – элемент не анализировался.

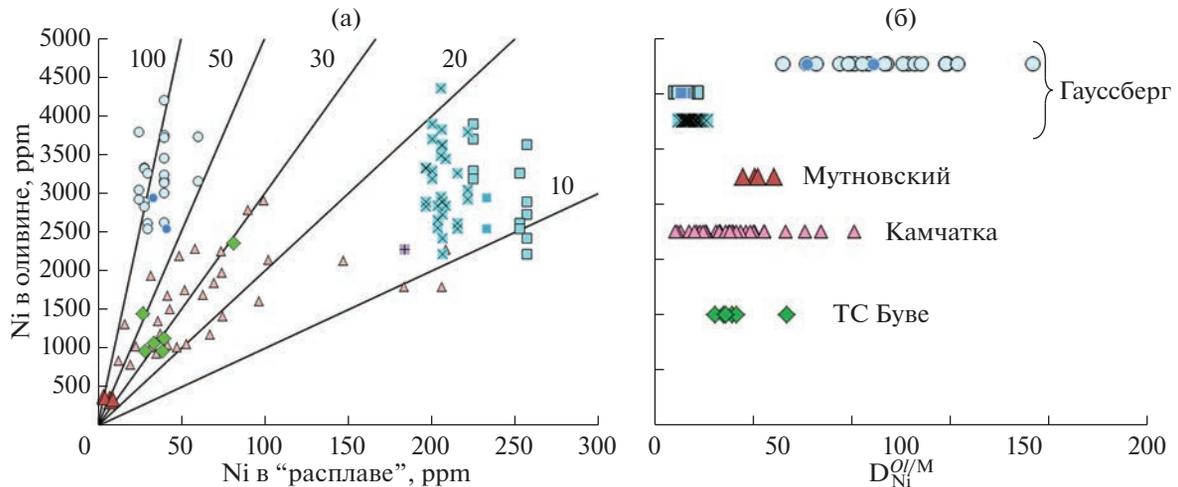


Рис. 6. (а) Содержания Ni во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и (б) вариации коэффициента распределения Ni для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам Камчатки (ссылки те же, что на рис. 1) и вулкана Гауссберг (Foley, Jenner, 2004). Условные обозначения как на рис. 4.

эффект содержания калия в расплаве на $D_{Ni}^{Ol/M}$. Значения $D_{Ni}^{Ol/M}$ для расплавов, содержащих от 1.5 до 12 мас. % K_2O и 0.5–8.0 мас. % Na_2O , варьируют от 4.5 до 10.0, что не соответствует значениям, определяемым для закалочных стекол Гауссберга. Таким образом, в качестве равновесного расплава для высокомагнезиальных оливинов вулкана Гауссберг лучше использовать валовые составы пород, соответствующие высокомагнезиальным оливинам по K_{Dol-M}^{Fe-Mg} . Закалочные стекла являются более дифференцированными порциями расплава, состав которых изменился в ходе кристаллизации ассоциации минералов оливин + клинопироксен + лейцит, что отражается в низких значениях K_{Dol-M}^{Fe-Mg} (рис. 4).

$$D_{Cu}^{Ol/M}$$

Исследование поведения меди в магматических процессах представляет особый интерес, т.к. этот элемент содержится в природных расплавах и минералах в достаточных количествах, по сравнению с благородными металлами (Au, Ag, элементы платиновой группы), позволяющих определять ее концентрацию с использованием современных локальных аналитических методов. Содержания меди в оливине изученных образцов варьирует от ~1 до ~6 ppm, а в стеклах и породах — от 14 до 214 ppm (рис. 7а). Определению значений коэффициентов распределения Cu между оливином и силикатным расплавом был посвящен ряд экспериментальных работ (Gaetani, Grove, 1997; Adam, Green, 2006; Fellows, Canil, 2012; Liu et al., 2014). Экспериментально определенные значе-

ния $D_{Cu}^{Ol/M}$ варьируют в широком диапазоне от 0.038 до 0.41. Одним из факторов, влияющих на распределение меди между оливином и расплавом, являются окислительно-восстановительные условия: с ростом fO_2 значения $D_{Cu}^{Ol/M}$ увеличиваются (Liu et al., 2014, 2015).

В работе (Portnyagin et al., 2017) по данным составов расплавных включений во вкрапленниках оливина для вулканов Горелый, Толбачинского дола и Пийпа были определены коэффициенты распределения меди в диапазоне 0.02–0.04. В этой работе было предложено значение $D_{Cu}^{Ol/M} = 0.028 \pm 0.009$, которое может использоваться для оценки содержания меди в родоначальных магмах Центральной Камчатской депрессии.

Значения $D_{Cu}^{Ol/M}$, определенные в данной работе для Мутновского вулкана, в среднем составляют 0.03–0.07, что пересекается с диапазоном значений, полученных в работе (Portnyagin et al., 2017) и более широким диапазоном $D_{Cu}^{Ol/M} = 0.02–0.12$, рассчитанных по данным для других вулканов Камчатки. Следует отметить, что значения $D_{Cu}^{Ol/M}$, определенные для океанических толеитов ТС Буве, вулканических Камчатского мыса и по составам пород вулкана Гауссберг, смещены в сторону более высоких значений относительно средних определений для Камчатки (рис. 7б).

$$D_V^{Ol/M} \text{ и } D_{Sc}^{Ol/M}$$

Вследствие того, что ванадий является поливалентным элементом, его поведение в магматических процессах во многом обусловлено параметра-

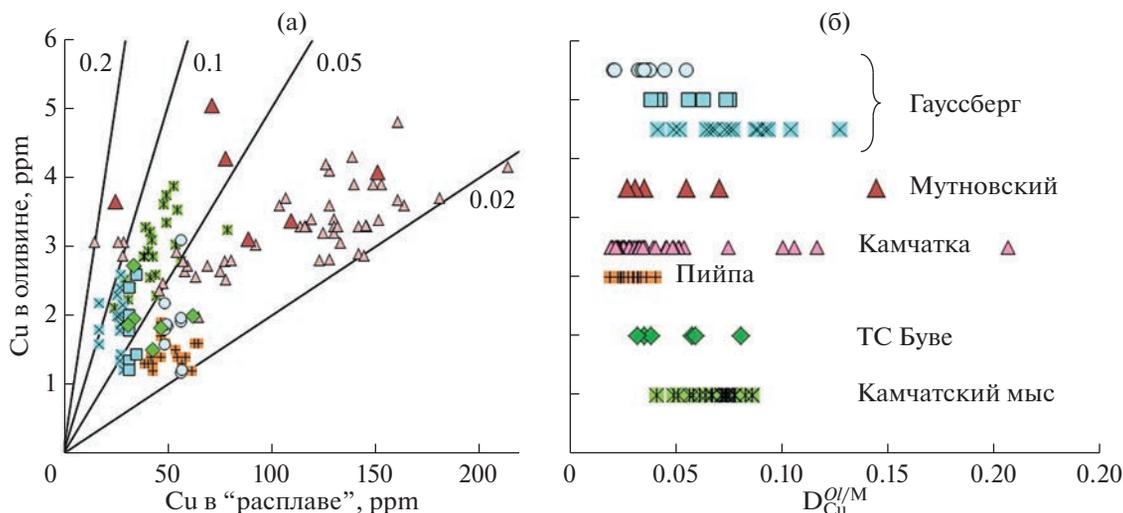


Рис. 7. (а) Содержания Cu во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и (б) вариации коэффициента распределения Cu для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам вулканов Камчатки, Камчатского мыса и вулкана Пийпа (ссылки те же, что на рис. 1). Условные обозначения как на рис. 4.

ми, характеризующими окислительно-восстановительные условия. В природных магматических системах трехвалентный ванадий (V^{3+}), существующий при более восстановленных условиях, является более совместимым элементом для оливина по сравнению с четырехвалентным (V^{4+}). Таким образом, наблюдается обратная корреляция между значениями фугитивности кислорода (fO_2) и $D_V^{Ol/M}$, продемонстрированная в ряде экспериментальных работ, проведенных в диапазоне окислительно-восстановительных условий от QFM-13.5 до QFM + 10 (Mallmann, O'Neill, 2013; Laubier et al., 2014).

Содержания ванадия в оливинах и породах/стеклах вулкана Гауссберг являются самыми низкими из исследованных образцов (рис. 8а). При этом диапазон значений $D_V^{Ol/M}$, определенный для лампроитов Гауссберга соответствует диапазону лав вулкана Мутновский и значительной части вулканитов Камчатки (рис. 8б). Океанические толеиты ТС Буве и породы Камчатского мыса характеризуются более высокими содержаниями V в оливине, что выражается в повышенных значениях $D_V^{Ol/M}$. Стоит отметить, что содержания V в оливине и расплаве, а также рассчитанные $D_V^{Ol/M}$ в породах вулкана Кекукнайский (Срединный Хребет) (Nekrylov et al., 2018) принципиально отличаются от значений, полученных для других вулканов Камчатки, и перекрываются с полем составов Камчатского мыса, соответствующих составам БСОХ. Выявленные различия $D_V^{Ol/M}$ между разными геологическими обстановками могут являться отражением различий окислительно-

восстановительных условий в магматических системах.

В отличие от ванадия скандий обладает постоянной валентностью (трехвалентный), поэтому коэффициент распределения скандия между оливином и расплавом не зависит от окислительно-восстановительных условий, хотя наблюдаются вариации для разных составов расплава ($D_{Sc}^{Ol/M}$: 0.135–0.284, Mallmann, O'Neill, 2009; 0.11–0.25, Evans et al., 2008).

В изученных образцах вулкана Гауссберг диапазон $D_{Sc}^{Ol/M}$ (0.05–0.20) совпадает со значениями для вулканов Камчатки. Тогда как для вулкана Мутновский определены более высокие значения, как и для базальтов ТС Буве и Камчатского мыса ($D_{Sc}^{Ol/M} = 0.15–0.30$) (рис. 8в, 8г).

Оценка окислительно-восстановительных условий магматических систем по распределению ванадия между оливином и расплавом

Экспериментальные исследования сильной отрицательной зависимости $D_V^{Ol/M}$ от fO_2 позволили сформулировать несколько уравнений — оксибарометров, с помощью которых можно оценивать окислительно-восстановительные условия в магматической системе по данным распределения ванадия между сосуществующими оливином и расплавом (Canil, 1997; Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018).

Результаты расчетов окислительно-восстановительных условий (выраженных через величину ΔQFM — отклонение значений fO_2 от значений,

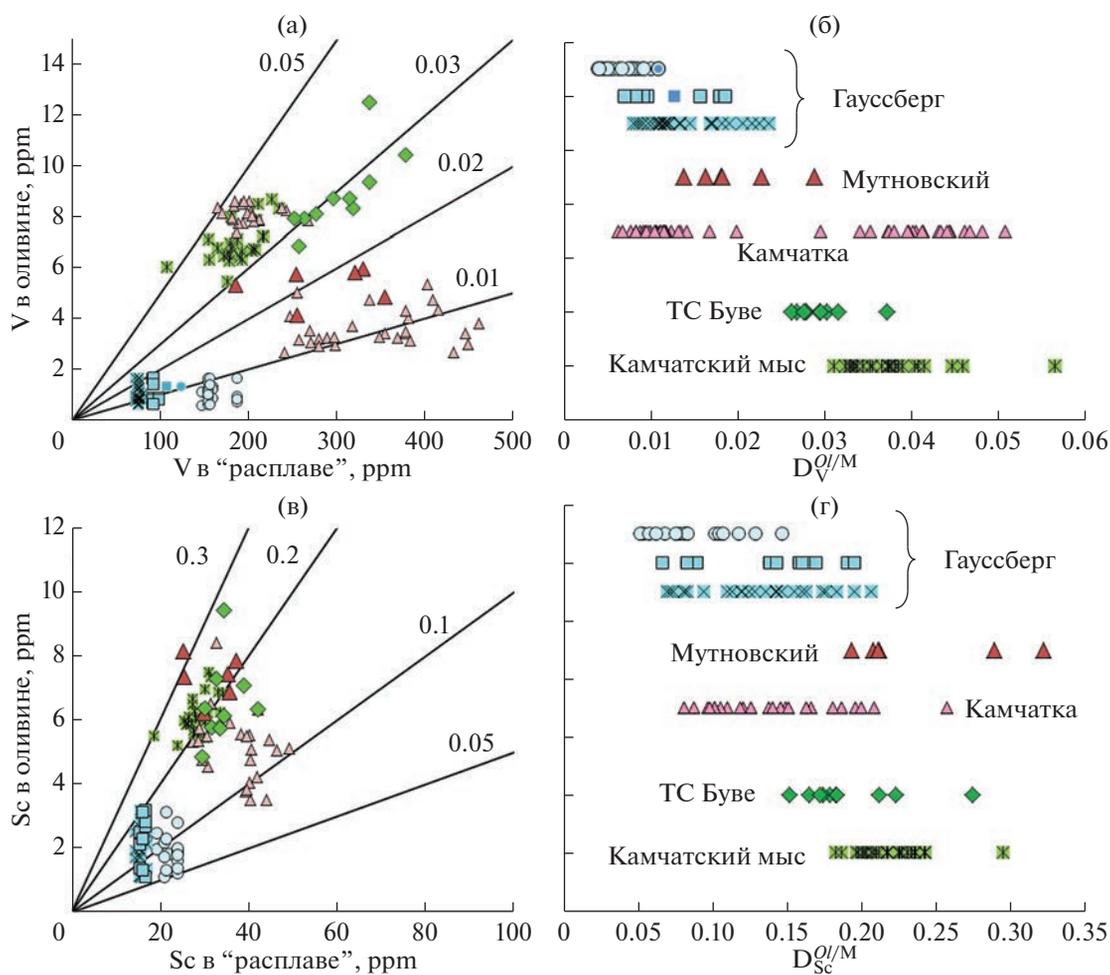


Рис. 8. Содержания V (а) и Sc (в) во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и вариации коэффициента распределения V (б) и Sc (г) для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам Камчатки (ссылки те же, что на рис. 1). Условные обозначения как на рис. 4.

соответствующих буферу “кварц-фаялит-магнетит”) для изученных образцов ТС Буве, Мутновского и Гауссберга приведены на рис. 9. Расчеты проводились с использованием трех моделей. Модель Canil, Fedortchouk, 2001 (CF'01) была откалибрована для высокотемпературных коматитовых и базальтовых составов и представляет собой линейное уравнение отрицательной зависимости $\lg D_V^{Ol/M}$ от fO_2 . Модель Shishkina et al., 2018 (Sh'18) была откалибрована для экспериментальных данных, полученных при $T < 1250^\circ\text{C}$ для базальтов вулкана Мутновского и других базальтовых составов по литературным данным. Уравнения этих моделей несколько различаются, что приводит к расхождению результатов расчетов для наиболее окисленных или восстановленных условий. В работе (Mallmann, O'Neill, 2013, MON'13) проведена комплексная калибровка, учитывающая также температуру и составы оливина

(Fo) и расплава (содержания главных петрогенных элементов). В наших расчетах использовались усредненные значения температуры, определенные ранее для изучаемых объектов: 1200°C для лампроитов Гауссберга (Мигдисова и др., 2023, в печати), 1075°C для андезибазальтовой тефры Мутновского (Shishkina et al., 2018), 1200°C для океанических толеитов ТС Буве (Мигдисова и др., 2017).

Диапазоны оценки окислительно-восстановительных условий, полученные разными методами для ТС Буве являются сходными: от QFM + 0.6 до +1.5. Значения, полученные с использованием модели MON'13 для вулкана Мутновского QFM + 2.0 до +3.2 выше, чем определенные по модели Sh'18 и CF'01: от QFM + 1.5 до +2.4. Значительное расхождение наблюдается в оценках окислительно-восстановительных условий для вулкана Гауссберг. Расчеты, проведенные с помощью моделей Sh'18 и CF'01 приводят к значительно более высоким оценкам fO_2 для пород Гаусс-

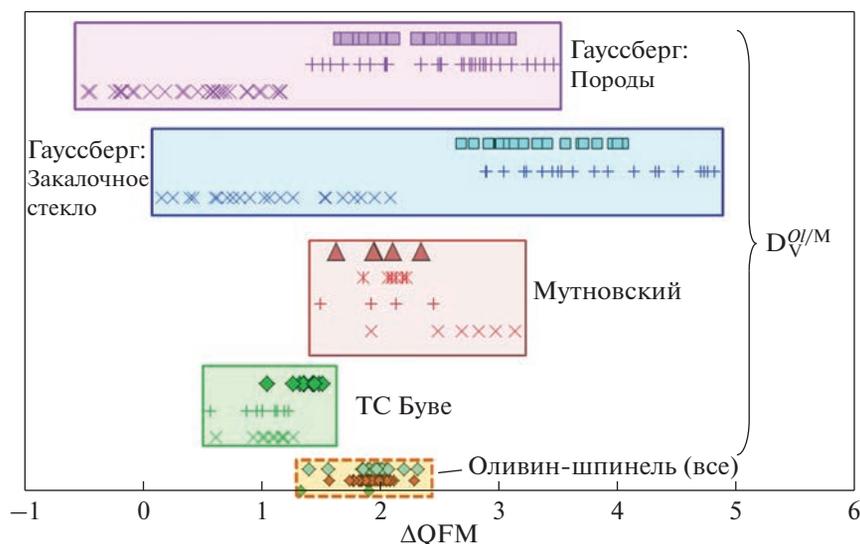


Рис. 9. Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации оливина в лампроитах вулкана Гауссберг, островодужных базальтов вулкана Мутновский и океанических толеитов ТС Буве, полученные с использованием трех моделей. Для каждого объекта: залитые символы – модель (Shishkina et al., 2018), прямые крестики – (Canil, Fedortchouk, 2001), косые крестики – (Mallmann, O'Neill, 2013). Для вулкана Мутновского также приведены оценки для этих же образцов по данным работы (Shishkina et al., 2018). В нижней части диаграммы приведены оценки окислительно-восстановительных условий, полученные по оливин-шпинелевому оксибарометру (Ballhaus et al., 1991) по имеющимся опубликованным данным для этих объектов. Зеленые значки – ТС Буве, голубые – Гауссберг, красные – Мутновский.

берга: от QFM + 1.4 до +3.5. Тогда как применение модели MON'13 дает оценки в диапазоне fO_2 от QFM-0.5 до +1.2. Подобные относительно восстановленные условия кристаллизации лампроитов Гауссберга на уровне NNO (или QFM + 0.7) были получены в результате экспериментальных исследований, проведенных в работе (Foley, 1985).

Интересно, что оценки окислительно-восстановительных условий с использованием модели (Ballhaus et al., 1991) на основании имеющихся данных о составе сосуществующих оливина и шпинели (Мутновский-Shishkina et al., 2018; Гауссберг-Мигдисова и др., 2023, в печати; ТС Буве – данные авторов), дают близкие диапазоны значений для трех объектов: от QFM + 1.3 до QFM + 2.3 (рис. 9).

Сравнительные диаграммы значений fO_2 (ΔQFM), определенных в изученных образцах с помощью разных моделей позволяют наглядно определить причины расхождения оценок (рис. 10). Вследствие разного угла наклона линейных калибровок, модель Sh'18 получает более высокие значения ΔQFM в восстановленной области, и более низкие – в окисленной по сравнению с моделью CF'01 (рис. 10а). В диапазоне окислительно-восстановительных условий от QFM + 1 до QFM + 4 разница оценок этими двумя моделями находится в пределах ± 0.5 лог. ед. fO_2 .

Разница определений окислительно-восстановительных условий между моделями Sh'18 и MON'13 для большинства составов ТС Буве,

Камчатки и Камчатского мыса находится в пределах ± 0.5 лог. ед. fO_2 . Оценки с помощью модели Sh'18 для вулкана Мутновского более чем на 0.5 лог. ед. fO_2 ниже, чем по MON'13. Наибольшее расхождение наблюдается для высокощелочных пород вулкана Гауссберг, где модели Sh'18 и CF'01 показывают оценки fO_2 более чем на 2 лог. ед. выше, чем MON'13 (рис. 10б, 10в).

Более окисленные условия для лампроитов Гауссберга, определенные моделями Sh'18 и CF'01 связаны с простой линейной калибровкой, напрямую связанной только со значением $D_V^{Ol/M}$, которое для Гауссберга имеет такой же диапазон значений, как для вулканитов Мутновского и Камчатки.

Однако в уравнении MON'13 значительный вклад вносят параметры состава оливина (Fo) и расплава (K_2O , Na_2O + CaO , SiO_2 + Al_2O_3). Коэффициент для K_2O имеет очень большую отрицательную величину, что приводит к сильному расхождению в оценках окислительно-восстановительных условий для высококалиевых составов (рис. 10г). Низкая магнезиальность оливина и относительно высокое содержание SiO_2 + Al_2O_3 в расплавах Мутновского, наоборот, приводят к более высоким оценкам фугитивности с использованием модели MON'13 по сравнению с Sh'18 (рис. 10д, 10е).

В калибровке модели MON'13, основанной на анализе нескольких десятков экспериментов, ис-

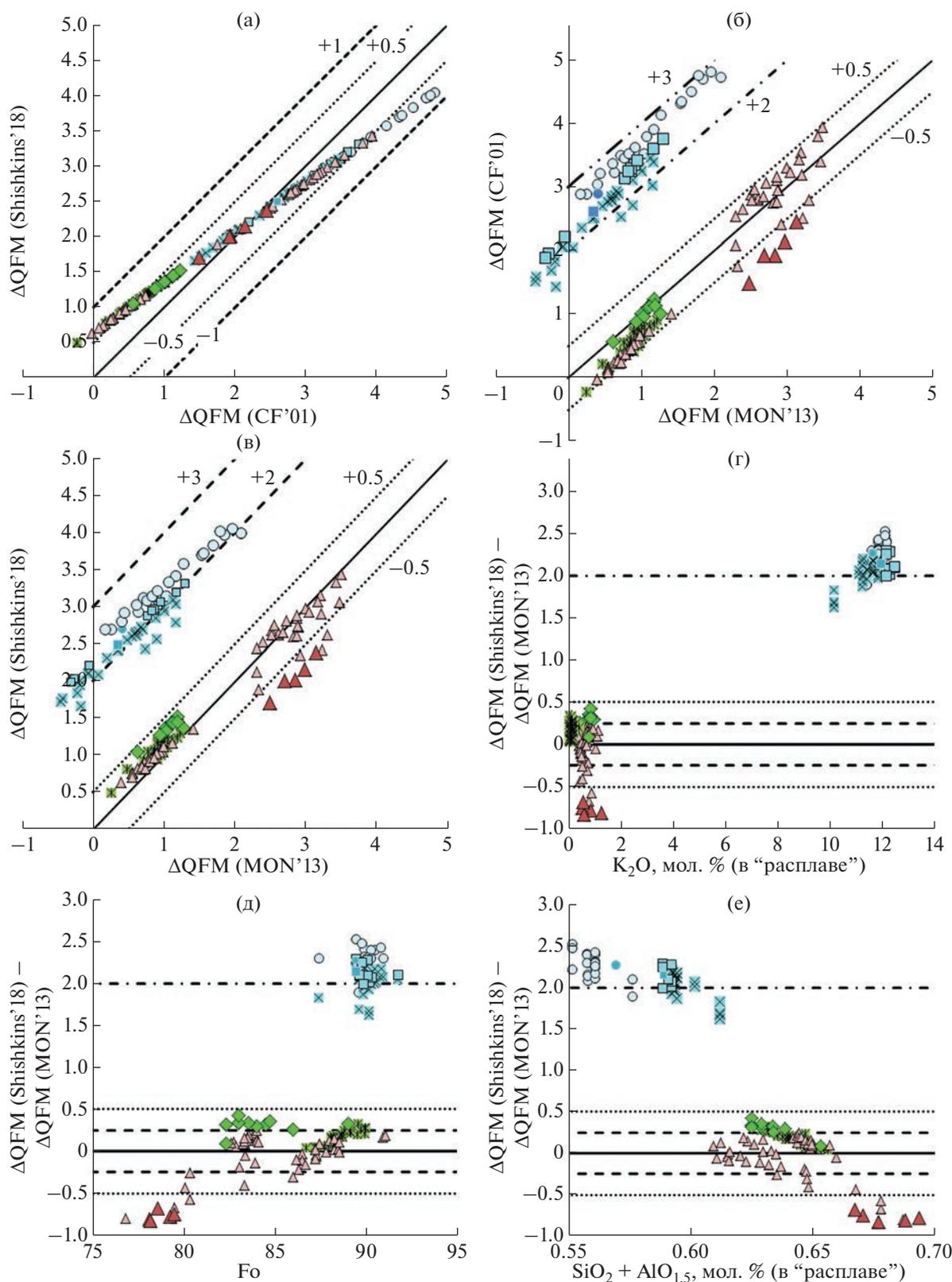


Рис. 10. (а), (б), (в) Сравнение оценок окислительно-восстановительных условий кристаллизации вулканических пород, определенных по распределению V между оливином и расплавом с помощью разных моделей: Shishkina et al., 2018, CF'01 – Canil, Fedortchouk, 2001, MON'13 – Mallmann, O'Neill, 2013. (г), (д) и (е) Зависимость разницы определений fO_2 (ΔQFM) между моделями (Shishkina et al., 2018) и (Mallmann, O'Neill, 2013) от параметров состава расплава и оливины, учитывающихся в модели MON'13. Условные обозначения как на рис. 4.

пользовано всего три состава расплава с относительно высокими содержаниями K_2O (5–8 мас. %), в то время как остальные составы содержали менее 0.15 мас. % K_2O . В расплавах 21 эксперимента, использованного в калибровке MON'13, присутствовали повышенные содержания Na_2O (6–13 мас. %).

Детальное сравнение значений $D_V^{ol/m}$, полученных в разных экспериментальных работах (Shishkina et al., 2018) показало, что в экспериментах с высоко-Na и -K расплавами действительно наблюдается значительное уменьшение значения $D_V^{ol/m}$ при одинаковых значениях fO_2 относительно низкосщелочных расплавов. Однако небольшое количество экспериментов, проведенных с высококалциевыми расплавами, выявляет необходимость дополнительных экспериментальных исследований подобных составов для получения более надежной калибровки оксибарометра для высокощелочных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые данные о содержании элементов-примесей в оливинах из различных геодинамических обстановок с использованием разработанной методики масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в ГЕОХИ РАН для количественного определения содержания ряда элементов-примесей. Новые данные подтвердили принципиальные различия в содержании некоторых редких элементов в оливине вулканических пород, сформированных в разных геологических обстановках. Например, содержание меди в оливине океанических толеитов ТС Буве и щелочных породах вулкана Гауссберг варьирует в диапазоне 1–3 ppm, что систематически ниже оливинов Камчатки, где содержание меди достигает 6, а в некоторых образцах 9 ppm. Определения концентраций меди в оливине могут использоваться для оценки содержания этого металла в исходном силикатном расплаве и источнике магм с учетом значений экспериментально определенного коэффициента распределения этого элемента между оливином и расплавом.

Для корректного определения коэффициентов распределения редких элементов между оливином и силикатным расплавом в природных образцах необходимо проводить оценку равновесности этих пар, а также учитывать возможные эффекты диффузии компонентов. В качестве силикатного расплава могут выступать составы расплавных включений, закалочного стекла и валовые составы пород. На примере высокощелочных пород вулкана Гауссберг показано, что закалочное стекло основной массы в частично раскристаллизованных породах с большим содержанием кристаллов, т.е. претерпевшее значительное фракцио-

нирование, скорее всего не отвечают равновесным расплавам для вкрапленников оливина. Интересным будет проведение сравнения значений коэффициентов распределения, полученных для природных образцов с результатами экспериментов, проведенных при разных физико-химических условиях с составами расплавов, близкими природным.

Проведена оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации магм на основании содержания редких элементов в оливине и равновесном расплаве. Методика анализа оливина, примененная в ГЕОХИ РАН, позволяет с высокой точностью определять содержания V, с помощью которых возможна оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации магм. Сравнение результатов расчетов уровня окислительно-восстановительных условий с использованием разных моделей, основанных на распределении ванадия между оливином и расплавом, показало значительные расхождения в оценках для высокощелочных пород. Для надежной калибровки оксибарометра, учитывающего состав расплава, необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований, включающих высокощелочные составы. Дальнейшее усовершенствование аналитической методики LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН при изучении оливина магматических пород может быть направлено на определение содержания Sc и Y в оливине с высокой точностью. Это позволит оценивать температуры кристаллизации с помощью модели, основанной на распределении Y-Sc между сосуществующими оливином и расплавом (Mallmann, O'Neill, 2013).

Авторы выражают большую благодарность д.г.-м.н. А.А. Арискину и анонимному рецензенту, а также научному редактору д.г.-м.н. О.А. Луканину за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00990 (разработка методики и получение данных методом LA-ICP-MS), а также за счет средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся в рамках темы Государственного задания ГЕОХИ РАН (электронно-микронный анализ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Костицын Ю.А., Белоусова Е.А., Силантьев С.А., Бортников Н.С., Аносова М.О. (2015) Современные проблемы геохимических и U-Pb геохронологических исследований циркона в океанических Англ. версия пород. *Геохимия*. (9), 771-800.
- Kostitsyn Y.A., Belousova E.A., Silant'ev S.A., Bortnikov N.S., Anosova M.O. (2015) Modern problems of geochemical and U-Pb geochronological studies of zircon in oceanic rocks. *Geochem. Int.* 53(9), 759-785.

- Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сушевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливиновых вкрапленников. *Геология и геофизика*. **11**, 1633-1648.
- Мигдисова Н.А., Сушевская Н.М., Портнягин М.В., Кузьмин Д.В., Батанова В.Г. (2023, в печати) Редкие элементы в минералах-вкрапленниках из лейцититовых лав вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида. *Геохимия*. В печати.
- Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M., Portnyagin M.V., Batanova V.G. (2023, in press) Rare Elements in Phenocrysts from Leucite Lavas of Gaussberg Volcano, East Antarctica. *Geochem Int.* in press
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *Ol–Opx–Sp* оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия*. (4), 323-343.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S., Nazarova M.A., Almeev R.R. (2016) Test of the Ballhaus–Berry–Green *Ol–Opx–Sp* oxybarometer and calibration of a new equation for estimating the redox state of melts saturated with olivine and spinel. *Geochem. Int.* **54**(4), 301-320.
- Плечова А.А., Портнягин М.В., Базанова Л.И. (2011) Происхождение и эволюция исходных магм фронтальных вулканов Камчатки по данным изучения магматических включений в оливине вулкана Жупановский. *Геохимия*. **8**, 1-26.
- Plechova A.A., Portnyagin M.V., Bazanova L.I. (2011) The origin and evolution of the parental magmas of frontal volcanoes in Kamchatka: evidence from magmatic inclusions in olivine from Zhupanovsky volcano. *Geochem. Int.* **49**(8), 787-812.
- Сушевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беляцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. (1999) Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве. *Российский журн. наук о Земле*. **1**(3), 221-250.
- Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Беляцкий Б.В., Пейве А.А. (2003) Образование обогащенных толеитовых магм в пределах западной части Африкано-Антарктического Хребта (Южная Атлантика). *Геохимия*. (1), 3-24.
- Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Belyatskii B.V., Peyve A.A. (2003) Genesis of enriched tholeiitic magmas in the western segment of the Southwest Indian Ridge, South Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* **41**(1), 1-20.
- Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) – результат влияния мантийного плюма Кергелен. *Геохимия*. (12), 1079-1098.
- Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.S., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Y.V. (2014) Geochemical features of the quaternary lamproitic lavas of Gaussberg volcano, East Antarctica: result of the impact of the Kerguelen plume. *Geochem. Int.* **52**(12), 1030-1048.
- Чашин А.А., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б., Екимова Н.И., Владимиров Т.П. (2011) Физико-химические условия формирования и эволюции позднеплейстоцен-голоценовых магм вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка). *Тихоокеанская геология*. **4**(30), 87-108.
- Adam J., Green T. (2006) Trace element partitioning between mica and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behavior. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**(1), 1-17.
- Audetat A., Pettke T. (2006) Evolution of a porphyry-Cu mineralized magma system at Santa Rita, New Mexico (USA). *J. Petrol.* **47**(10), 2021-2046.
- Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 27-40.
- Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. (2015) Trace element analysis of olivine: high precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chem. Geol.* **419**, 149-157.
- Batanova V.G., Thompson J.M., Danyushevsky L.V., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Hauri E., Kimura J.I., Chang Q., Senda R., Goemann K., Chauvel C., Campillo S., Ionov D.A., Sobolev A.V. (2019) New olivine reference material for in situ microanalysis. *Geostand. Geoanal. Res.* **419**, 149-221.
- Beattie P. (1994) Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: implications for the nature of mineral/melt partitioning. *Chem. Geol.* **117**, 57-71.
- Bussweiler Y., Giuliani A., Greig A., Kjarsgaard B.A., Petts D., Jackson S.E., Barrett N., Luo Y., Pearson D.G. (2019) Trace element analysis of high-Mg olivine by LA-ICP-MS – Characterization of natural olivine standards for matrix-matched calibration and application to mantle peridotites. *Chem. Geol.* **524**, 136-157.
- Canil D., Fedortchouk Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *Can. Min.* **39**, 319-330.
- Canil D. (1997) Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature*. **389**, 842-845.
- Canil D. (2002) Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 75-90.
- Cao Y., Wang C.Y., Wei B. (2020) Magma oxygen fugacity of mafic-ultramafic intrusions in convergent margin settings: Insights for the role of magma oxidation states on magmatic Ni-Cu sulfide mineralization. *Am. Min.* **105**, 1841-1856.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chem. Geol.* **368**, 1-10.
- Danyushevsky L.V. (2001) The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **110**, 265-280.
- Danyushevsky L.V., Plechov P. (2011) Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, <https://doi.org/10.1029/2011GC003516>

- De Hoog J.C.M., Gall L., Cornell D.H. (2010) Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chem. Geol.* **270**, 196-215.
- Demouchy S., Alard O. (2021) Hydrogen, trace, and ultra-trace element distribution in natural olivines. *Contrib. Mineral. Petrol.* **176**(26).
- Duggen S., Portnyagin M., Baker J., Ulfbeck D., Hoernle K., Garbe-Schönberg, D., Grassineau N. (2007) Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatkan subduction zone: Evidence for the transition from slab surface dehydration to sediment melting. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 452-480.
- Evans T.M., O'Neill H.St.C., Tuff J. (2008) The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5708-5721.
- Fellows S.A., Canil D. (2012) Experimental study of the partitioning of Cu during partial melting of Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337-338**, 133-143.
- Foley S.F., Prelevic D., Rehfeldt T., Jacob D.E. (2013) Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **363**, 181-191.
- Foley S.F., Jenner G.A. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas – the Gausberg olivine leucitite. *Lithos.* **75**, 19-38.
- Foley S.F. (1985) The oxidation state of lamproitic magmas. *Tschermak's Mineral. Petrogr. Mitt.* **34**, 217-238.
- Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R. (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn. *J. Petr.* **24**, 256-265.
- Gaetani G.A., Watson E.B. (2000) Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **183**, 27-41.
- Gaetani G.A., Grove T.L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt and sulfide melts: Constraints on core formation on the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **32**, 1057-1086.
- Gavrilenko M., Herzberg C., Vidito C., Carr M.J., Tenner T., Ozerov A. (2016) A calcium-olivine geothermometer and its application to subduction zone magmatism. *J. Petrol.* **57**, 1811-1832.
- Herzberg C. (2011) Identification of Source Lithology in the Hawaiian and Canary Islands: Implications for Origins. *J. Petrol.*, **52**(1), 113-146.
- Jochum K.P., Nohl L., Herwig K., Lammel E., Stoll B., Hofmann A.W. (2005) GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostand. Geoanal. Res.* **29**, 333-338.
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A. (2011) Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand. Geoanal. Res.* **35**, 397-429.
- Kamenetsky V.S., Zelenski M., Gurenko A., Portnyagin M., Ehrig K., Kamenetsky M., Churikova T., Feig S. (2017) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chem. Geol.* **471**, 92-110.
- Korneeva A.A., Nekrylov N., Kamenetsky V., Portnyagin M., Krashennnikov S.P., Savelyev D.P., Abersteiner A., Kamenetsky M., Zelenski M.E., Shcherbakov V. (2020) Composition, crystallization conditions and genesis of sulfide-saturated parental melts of olivine-phyric rocks from Kamchatsky Mys (Kamchatka, Russia). *Lithos.* **370-371**, 105657.
- Koshlyakova A., Sobolev A., Krashennnikov S., Batanova V., Borisov A. (2022) Ni partitioning between olivine and highly alkaline melts: An experimental study. *Chem. Geol.* **587**, 120615.
- Laubier M., Grove T.L., Langmuir C.H. (2014) Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: an experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **392**, 265-278.
- Lee C.-T.A., Luffi P., Chin E.J., Bouchet R., Dasgupta R., Morton D.M., Le Roux V., Yin Q.-Z., Jin D. (2012) Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation. *Science.* **336**(6077), 64-68.
- Li X., Zeng Z., Dan W., Yang H., Wang X., Fang B., Li Q. (2020) Source lithology and crustal assimilation recorded in low $\delta^{18}\text{O}$ olivine from Okinawa Trough, back-arc basin. *Lithos.* **360-361**, 105444.
- Liu X., Xiong X., Audetat A., Li Y., Song M., Li L., Sun W., Ding X. (2014) Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **125**, 1-22.
- Locmelis M., Arevalo R.D., Puchtel I.S., Fiorentini M.L., Nisbet E.G. (2019) Transition metals in komatiitic olivine: Proxies for mantle composition, redox conditions, and sulfide mineralization potential. *Amer. Miner.* **104**, 1143-1155.
- Mallmann G., O'Neill H.St.G. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**(5), 933-949.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *J. Petrol.* **50**, 1765-1794.
- Matzen A.K., Baker M.B., Beckett J.R., Stolper E.M. (2013) The temperature and pressure dependence of nickel partitioning between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**, 2521-2545.
- Migdisova N.A., Sobolev A.V., Sushchevskaya N.M., Dubinin E.P., Kuz'min D.V. (2017) Mantle heterogeneity at the Bouvet triple junction based on the composition of olivine phenocrysts. *Rus. Geol. Geophys.* **58**(11), 1289-1304.
- Murphy D.T., Collerson K.D., Kamber B.S. (2002) Lamproites from Gausberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. *J. Petrol.* **43**(6), 981-1001.
- Neave D.A., Shorttle O., Oeser M., Weyer S., Kobayashi K. (2018) Mantle-derived trace element variability in olivines and their melt inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **483**, 90-104.
- Nekrylov N., Popov D., Plechov P., Shcherbakov V., Danyushevsky L., Dirksen O.V. (2018) Garnet-pyroxene-derived end-member magma type in Kamchatka: evidence from composition of olivine and olivine-hosted melt inclu-

- sions in Holocene rocks of Kekuknaisky volcano. *Petrology*. **26**, 329–350.
- Nekrylov N., Kamenetsky V.S., Savelyev D.P., Gorbach N.V., Kontonikas-Charos A., Paleskii S.V., Shcherbakov V.D., Kutyrev A.V., Savelyeva O.L., Korneeva A.A., Kozmenko O.A., Zelenski M.E. (2022) Platinum-group elements in Late Quaternary high-Mg basalts of eastern Kamchatka: Evidence for minor cryptic sulfide fractionation in primitive arc magmas. *Lithos*. **412–413**, 106608, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106608>
- Nekrylov N., Popov D.V., Plechov P.Y., Shcherbakov V.D., Danyushevsky L.V. (2021) The origin of the Late Quaternary back-arc volcanic rocks from Kamchatka: evidence from the compositions of olivine and olivine-hosted melt inclusions. *Contrib Mineral Petrol*. **176**, 71.
- Nikkola P., Guðfinnsson G.H., Bali E., Ramo O.T., Fusswinkel T., Thordarson T. (2019) Signature of deep mantle melting in South Iceland olivine. *Contrib. Mineral. Petrol*. **174**, 43. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1580-8>
- Portnyagin M.V., Mironov N.L., Nazarova D.P. (2017) Copper partitioning between olivine and melt inclusions and its content in primitive island-arc magmas of Kamchatka. *Petrology*. **25**, 419–432.
- Pu X., Lange R.A., Moore G. (2017) A comparison of olivine-melt thermometers based on DMg and DN_i: the effects of melt composition, temperature, and pressure with applications to MORBs and hydrous arc basalts. *Am. Mineral*. **102**(4), 750–765.
- Putirka K., Tao Y., Hari K.R., Perfit M.R., Jackson M.G., Arevalo R.Jr. (2018) The mantle source of thermal plumes: trace and minor elements in olivine and major oxides of primitive liquids (and why the olivine compositions don't matter). *Am. Mineral*. **103**, 1253–1270.
- Regelous M., Weinzierl C.G., Haase K.M. (2016) Controls on melting at spreading ridges from correlated abyssal peridotite – mid-ocean ridge basalt compositions. *Earth Planet. Sci. Lett*. **449**, 1–11.
- Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M., Holtz F. (2018) Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. *Am. Mineral*. **103**, 369–383.
- Shishkina, T.A. (2012) Storage conditions and degassing processes of low-K and high-Al tholeiitic island-arc magmas: Experimental constraints and natural observations for Mutnovsky volcano, Kamchatka, Ph.D. thesis. Leibniz University Hannover, 214 pp.
- Søager N., Portnyagin M., Hoernle K., Holm P.M., Hauff F., Garbe-Schönberg D. (2015) Olivine Major and Trace Element Compositions in Southern Payenia Basalts, Argentina: Evidence for Pyroxenite–Peridotite Melt Mixing in a Back-arc Setting. *J. Petrol*. **56**(8), 1495–1518.
- Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg, D., Krasheninnikov, S.P. (2016) Komatiites reveal an Archean hydrous deep-mantle reservoir. *Nature*. **531**, 628–632.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaia N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**, 412–417.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K. (2005) An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*. **434**, 590–597.
- Spandler C., O'Neill H.St.C., Kamenetsky V.S. (2007) Survival times of anomalous melt inclusions: constraints from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*. **447**, 303–306.
- Spandler C. O'Neill H.St.C. (2010) Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300°C with some geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol*. **159**, 791–818.
- Su B., Chen Y., Mao Q., Zhang D., Jia L.H., Guo S. (2019) Minor elements in olivine inspect the petrogenesis of orogenic peridotites. *Lithos*. **344–345**, 207–216.
- Tobelko D.P., Portnyagin M.V., Krasheninnikov S.P., Grib E.N., Plechov P.Y. (2019) Compositions and formation conditions of primitive magmas of the Karymsky volcanic center, Kamchatka: evidence from melt inclusions and trace-element thermobarometry. *Petrology*. **27**, 243–264.
- Toplis M.J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol*. **149**, 22–39.
- Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin, W.L. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix; In Sylvester, P.J. (ed.), *Laser Ablation – ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications*, Mineralogical Association of Canada Short Course Series. **29**, 239–243.
- Wan Z., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineral*. **93**, 1142–1147.
- Wang J., Su B.-X., Robinson P.T., Xiao Y., Bai Y., Liu X., Sakyi P.A., Jing J.-J., Chen C., Liang Z., Bao Z.-A. (2021) Trace elements in olivine: Proxies for petrogenesis, mineralization and discrimination of mafic-ultramafic rocks. *Lithos*. **388–389**, 106085.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A., Gurenko A.A., Danyushevsky L.V. (2018) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts. *Chem. Geol*. **478**, 102–111.