

УДК 552.11

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОЛИВИНОВЫХ БАЗАЛЬТОВ ГОРЫ МЕДВЕЖЬЯ (АВАЧИНСКАЯ ГРУППА ВУЛКАНОВ, КАМЧАТКА): СВИДЕТЕЛЬСТВО АССИМИЛЯЦИИ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ КУМУЛАТОВ¹

© 2023 г. Д. П. Савельев^a, *, Н. В. Горбач^a, М. В. Портнягин^c, В. Д. Щербаков^b

^aИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

^bМосковский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^cGEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, Germany

*e-mail: savelyev@kscnet.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 04.11.2022 г.

Принята к публикации 18.11.2022 г.

Роль и условия ликвационного отделения или кристаллизации сульфидной фазы в процессе эволюции магм в зонах субдукции — это дискуссионные вопросы, имеющие отношение к механизму формирования медно-порфировых месторождений и эволюции континентальной коры. Нами изучены редкие вулканические породы с включениями магматических сульфидов в оливине — базальты горы Медвежья в Авачинской группе вулканов. Породы относятся к примитивным ($Mg\# = 66$ мол. %) островодужным оливиновым базальтам умеренно-К серии. Среди вкрапленников оливина преобладают (~98%) кристаллы с нормальной зональностью и типичным для базальтов Камчатки составом, за исключением необычного тренда увеличения содержания MnO от 0.20 до 0.55 мас. % и понижения Fe/Mn от 60 до 35 при изменении состава оливина от $Fo_{87.8}$ до $Fo_{78.2}$. Оливин этой группы содержит многочисленные включения минералов группы шпинели, варьирующие по составу от хромистой шпинели до магнезиального магнетита. Вкрапленники оливина с сульфидными включениями отличаются отсутствием или слабой обратной зональностью, пониженными содержаниями Ca , Ni , Mn , Cr и Al . Оцененные температуры кристаллизации оливина преобладающего типа составляют 1036–1241°C, для сульфидсодержащего оливина — 1010–1062°C. Полученные данные позволяют предположить, что кристаллизация основной популяции оливина происходила в относительно малоглубинных условиях и сопровождалась сильным окислением магм. Характер зональности и особенности состава сульфидсодержащего оливина, напротив, предполагают его ксеногенную природу и вероятную кристаллизацию в глубинных коровых условиях из низкотемпературных выскоководных и/или низко-Са магм. Полученные результаты подтверждают возможность насыщения окисленных островодужных магм сульфидной фазой в условиях нижней коры, но показывают редкость этого процесса и его нетипичность для низкотемпературной стадии кристаллизации.

Ключевые слова: оливин, шпинель, сульфидное насыщение, базальт, Камчатка

DOI: 10.31857/S086959032303007X, **EDN:** CGRIWK

ВВЕДЕНИЕ

Процессы силикатно-сульфидной ликвации и кристаллизации сульфидных фаз в островодужных магмах определяют характер фракционирования халькофильных элементов в расплавах (например, Jenner et al., 2010; Lee et al., 2012; Park et al., 2015; Richards, 2015; Nekrylov et al., 2022), приводят к концентрации рудных элементов, и поэтому могут играть ключевую роль в образовании медно-порфировых месторождений (например, Mungall et al., 2015; Lee, Tang, 2020; Bai et al., 2020), а

также способны объяснить характерные содержания халькофильных элементов в континентальной коре (например, Chen et al., 2019). Свидетельства участия сульфидов в процессах фракционирования островодужных магм, как правило, не прямые и основаны на анализе содержаний халькофильных элементов в породах и стеклах (например, Jenner et al., 2010; Lee, Tang, 2020). В связи с этим особую ценность имеют данные по составу и условиям нахождения сульфидов в примитивных островодужных породах (например, Bai et al., 2020; Kamenetsky et al., 2017). Одними из наиболее детально изученных являются образцы магнезиальных базальтов из моногенных конусов Толбачинского дола (Камчатка), в оливине которых описаны и

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi:10.31857/S086959032303007X для авторизованных пользователей.

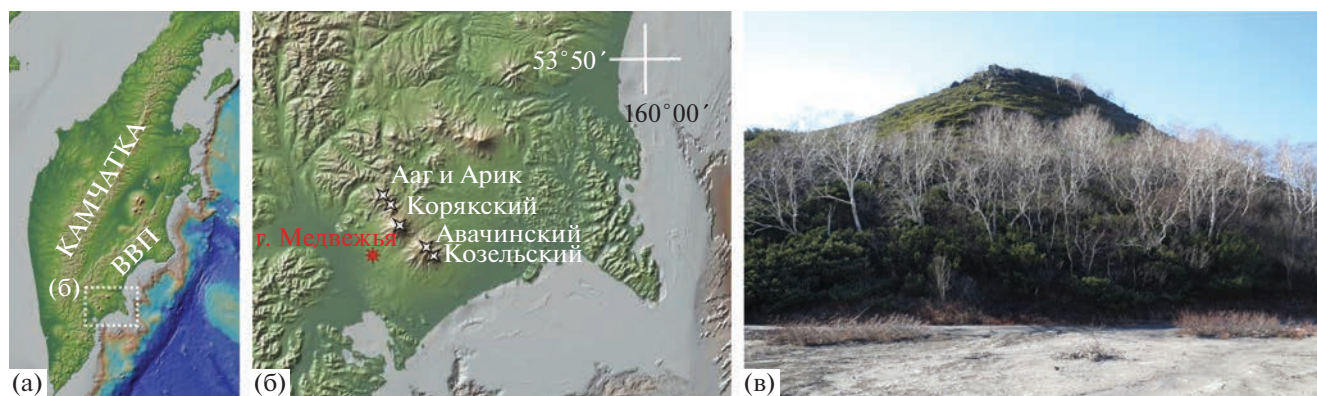


Рис. 1. Гора Медвежья в составе Авачинской группы вулканов. (а, б) — положение объекта исследования, (в) — фото горы Медвежья. ВВП — Восточный вулканический пояс.

детально проанализированы сульфидные включения (Kamenetsky et al., 2017; Zelenski et al., 2018, 2022).

Причины появления сульфидной фазы на ранних этапах эволюции островодужных магм остаются предметом дискуссии (например, Kamenetsky et al., 2017; Lee, Tang, 2020; Zelenski et al., 2022), а имеющиеся модели во многом спекулятивны и нуждаются в более точных оценках условий насыщения магм сульфидной фазой. В настоящей статье мы представляем еще один объект, фиксирующий раннее сульфидное насыщение в островодужных вулканитах, — магнезиальные базальты горы Медвежья, расположенной между Авачинским и Корякским вулканами на Камчатке. На основе новых детальных минералогических данных мы показываем, что кристаллизация резко преобладающего большинства вкрапленников в изученных породах происходила в условиях недосыщенности сульфидом, а вкрапленники оливина с включениями сульфидов являются ксеногенными в базальтах. Находки этих кристаллов указывают на достижение насыщенности сульфидом магм, кристаллизовавшихся при более низких температурах и, вероятно, на больших глубинах, чем большинство минералов-вкрапленников в базальтах горы Медвежья.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лавовый конус горы Медвежья (53.236° с.ш., 158.676° в.д.) расположен в пределах Авачинской группы вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки (рис. 1а). Эта группа вулканов включает действующие вулканы Авачинский и Корякский, потухшие вулканы Козельский, Ааг и Арик, а также ряд шлаковых и лавовых конусов (Пузанков, 1990; Масуренков и др., 1991; Krasheninnikov et al., 2020). Гора Медвежья находится в 8 км на юго-запад от Авачинского перевала на правом борту долины р. Сухая Речка (рис. 1б, 1в)

и имеет абсолютную отметку 613.7 м и относительную высоту около 80 м. По данным С.П. Крашенинникова с соавторами, тефра, связанная с извержением горы Медвежья, имеет возраст 13.1 тыс. лет (Krasheninnikov et al., 2020). Образцы лавы горы Медвежья были отобраны в коренных обнажениях вблизи вершины и на северо-восточном склоне.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение химического состава двух образцов было выполнено в центре коллективного пользования Института геохимии им. А.П. Виноградова, г. Иркутск. Концентрации петрогенных оксидов определены методом рентгенофлуоресценции (XRF) на оборудовании Bruker AXS S4 Pioneer, согласно методике (Amosova et al., 2016). Содержания микроэлементов определялось методом ICP-MS на приборе Thermo Finnigan ELEMENT 2 с использованием стандартов AGV-2 и BHVO-2 для контроля качества анализов. Результаты анализа опубликованы в работе (Nekrylov et al., 2022) и приведены в Supplementary², ESM_1.

² В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены Supplementary:

ESM_1.xlsx — Состав исследуемых образцов;
ESM_2.xlsx — Высокоточный WDS-анализ состава оливина из изученных образцов (МГУ);
ESM_3.xlsx — WDS измерение вторичного стандарта оливина;
ESM_4.xlsx — Высокоточный WDS-анализ состава оливина из изученных образцов;
ESM_5.xlsx — Состав включений шпинели в оливине и высокоточный WDS-анализ оливина-хозяина;
ESM_6.xlsx — WDS-анализ состава вкрапленников шпинели из исследованных образцов;
ESM_7.xlsx — СЭМ-анализ включений сульфидов в оливине;
ESM_8.xlsx — WDS-анализ клинопироксенов;
ESM_9.xlsx — WDS-анализ плагиоклаза;
ESM_10.xlsx — WDS-анализ рудных минералов основной массы.

Около 10 кг базальтов было издроблено на щековой дробилке до размерности частиц 3 мм. Под бинокулярным микроскопом из раздробленного материала были выбраны монофракции оливина и шпинели. Зерна, содержащие сульфидные включения, были обнаружены в оливине размерных фракций 0.5–1 и 1–2 мм. Примерно 100 зерен оливина было смонтировано в препараты из эпоксидной смолы и отполировано с применением алмазных паст. На сканирующем электронном микроскопе SEM Vega 3 Tescan, оборудованном энергетическим спектрометром Oxford X-max, в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН изучен состав сульфидов (содержания Fe, Ni, Cu и S) и зерен оливина (только Mg, Fe и Si) и шпинели (Ti, Al, Cr, V, Mn, Mg, Ni, Fe), которые их вмещают. Содержания элементов-примесей в оливине (Ti, Al, Mn, Ca, Cr, Ni), а также состав оливина и шпинели по профилям кристаллов определялись на электронном зонде JEOL JXA-8230 на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ (условия измерений: оливин – 20 кВ, 300 нА, шпинель – 20 кВ, 100 нА). Было выполнено 122 анализа по 88 зернам оливина, а также сделано 170 точек измерения по 7 профилям по вкрапленникам оливина (4 с включениями сульфидных капель и 3 – без сульфидов) для изучения зональности. В качестве вторичного стандарта использовался оливин MongOL-Sh11-2 (Batanova et al., 2019). Пределы обнаружения элементов-примесей для данного анализа опубликованы в (Nekrylov et al., 2022). Аналитическая погрешность измерения составов оливина (два стандартных отклонения при анализах состава оливина MongOL-Sh11-2), мас. %: 0.0017 для Al_2O_3 , 0.0026 для TiO_2 , 0.003 для CaO , 0.0026 для Cr_2O_3 , 0.0067 для MnO , 0.0107 для NiO , 0.45 для SiO_2 , 0.0026 для Cr_2O_3 , 0.46 для MgO , 0.13 для FeO . Измеренные вместе с образцами составы стандарта оливина приведены в Supplementary, ESM_3. Также было сделано 52 анализа зерен шпинели, включенных в оливин, и два профиля (19 и 20 анализов) по вкрапленникам шпинели (определялись Si, Ti, Al, Cr, V, Mn, Mg, Ni, Zn, Fe). Были сделаны анализы вкрапленника клинопироксена (два профиля – 17 и 12 анализов – вдоль и поперек кристалла) и 32 анализа клинопироксенов основной массы (Supplementary, ESM_8). Анализы плагиоклаза и рудных минералов основной массы также приведены в Supplementary, ESM_9 и ESM_10.

Кроме этого, составы оливина и шпинели (содержания Si, Ti, Al, Cr, Mn, Mg, Ni, Fe) были определены при помощи электронного зонда JEOL JXA-8200 в Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel (GEOMAR, г. Киль, ФРГ) – сделано 74 анализа по вкрапленникам оливина, 24 анализа зерен шпинели, включенных в оливин, и 17 ана-

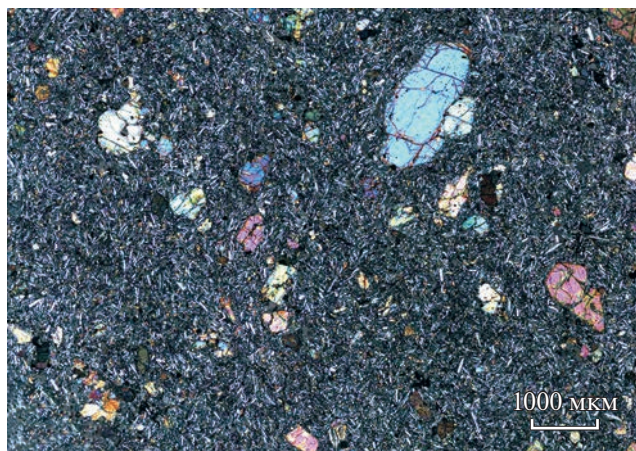


Рис. 2. Базальты горы Медвежья. Фотографии сделаны на оптическом микроскопе в проходящем свете, николи скрещены. Вкрапленники в шлифе представлены оливином.

лизиров вкрапленников шпинели (по 17 зернам, в центре зерен) (Supplementary, ESM_4–ESM_6).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Петрография и состав пород

Изученные образцы горы Медвежья являются оливиновыми базальтами. Вкрапленники оливина в базальтах составляют 10–12% объема породы и представлены идиоморфными кристаллами с преобладающим размером 0.5–1.5 мм (рис. 2). Реже встречаются более крупные (до 3 мм) фенокристаллы. В некоторых вкрапленниках оливина наблюдаются включения сульфидов (рис. 3). Кроме оливина, среди вкрапленников отмечено небольшое количество (1–2 об. %) умеренно-магнезиального высоко-Са ($Mg\# = 75–83$ мас. %) клинопироксена размером до 0.5 мм и единичные крупные выделения шпинели размером до 1 мм. Основная масса породы сложена микролитами высоко-Са клинопироксена и плагиоклаза и магнезиальным титаномагнетитом. Составы минералов приведены в Supplementary, ESM_8–ESM_10.

По химическому составу лавы отвечают умеренно-калиевым базальтам нормальной щелочности (Supplementary, ESM_1). По содержанию MgO (10.5 мас. %) и величине магнезиальности ($Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+}) \sim 0.66$) породы представляют собой одну из наиболее примитивных разновидностей базальтов, известных среди пород Восточного вулканического пояса Камчатки (например, Nekrylov et al., 2022). Содержания элементов-примесей в породе имеют типичное островодужное распределение, характерное для базальтов ВВП.

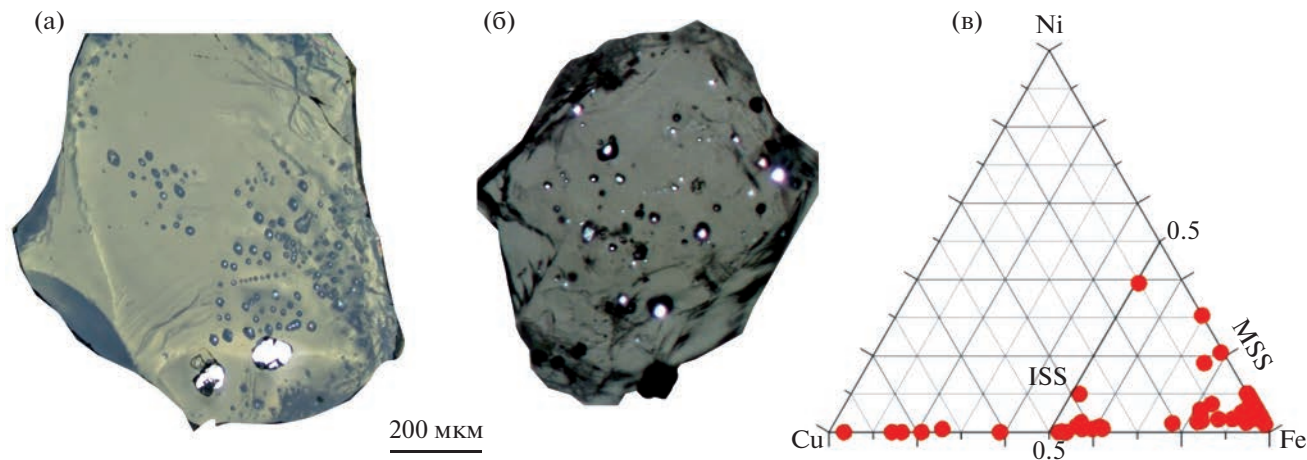


Рис. 3. Фрагменты вкрапленников оливина с сульфидными включениями. Микрофотографии сделаны на оптическом микроскопе: (а) – в режиме свободного фокуса в отраженном свете, (б) – в проходящем и отраженном свете одновременно, (в) – индивидуальные анализы сульфидных фаз во включениях в оливинах на графике мольных долей Cu-Fe-Ni. MSS (monosulfide solid solution) – Fe-Ni фаза – моносulfидный твердый раствор, ISS (intermediate solid solution) – Fe-Cu-Ni фаза – промежуточный твердый раствор.

Оливин

Вкрапленники оливина в базальтах горы Медвежья варьируют по составу от $Fo_{78.2}$ до $Fo_{87.8}$ (Supplementary, ESM_2). Вариации содержаний элементов-примесей (Ca, Ni, Mn, Al) в зависимости от магнезиальности для оливина с включениями сульфидов и оливина без включений показаны на рис. 4. Вкрапленники оливина демонстрируют отчетливую бимодальность по содержанию CaO. В группе низко-Са оливина содержание $CaO < 0.12$ мас. %, а в высоко-Са группе >0.12 мас. % (рис. 4а). Практически все оливины низко-Са группы содержат сульфидные включения (около

1.5% всех вкрапленников), а высоко-Са оливины (около 98.5%) таких включений не содержат. Кроме разного содержания кальция, зерна оливина с сульфидом и без сульфида имеют систематически различные содержания никеля, марганца, хрома и алюминия (табл. 2). Зерна низко-Са сульфидсодержащего оливина содержат меньше всех перечисленных компонентов по сравнению с бессульфидными зернами при близкой магнезиальности (рис. 4а–4г). Отличительной особенностью бессульфидного высоко-Са оливина в базальтах горы Медвежья является высокое содержание марганца (до 0.56 мас. % MnO в наименее магнезиальных зернах) (рис. 4в). Это наибольшие

Таблица 1. Представительные составы вкрапленников оливина, мас. %

Компоненты	Оливин с сульфидами						Оливин без сульфидов					
	зерно 3-5		зерно 3-6		зерно 9-1		зерно Ol2		зерно Ol1		зерно Ol3	
	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край
SiO ₂	39.72	39.93	39.72	40.36	39.20	39.53	39.71	38.33	39.36	38.53	38.32	38.53
TiO ₂	0.011	0.009	0.011	0.015	0.012	0.014	0.007	0.012	0.008	0.011	0.008	0.013
Al ₂ O ₃	0.014	0.014	0.014	0.023	0.017	0.015	0.026	0.016	0.028	0.018	0.022	0.015
FeO	16.59	15.48	16.59	14.59	18.58	17.66	13.9	19.52	13.73	17.96	18.04	19.38
MnO	0.27	0.27	0.27	0.28	0.31	0.34	0.28	0.52	0.25	0.45	0.43	0.52
MgO	43.72	44.58	43.72	45.33	41.9	42.57	45	39.93	44.8	41.01	42.87	39.93
CaO	0.093	0.130	0.093	0.161	0.109	0.147	0.134	0.186	0.172	0.183	0.158	0.185
Cr ₂ O ₃	0.010	0.012	0.010	0.018	0.005	0.008	0.128	0.033	0.024	0.011	0.02	0.008
NiO	0.118	0.142	0.118	0.195	0.107	0.124	0.276	0.099	0.194	0.123	0.131	0.094
Сумма	100.55	100.56	100.6	100.97	100.24	100.41	99.46	98.64	98.57	98.30	100.00	98.68
Fo	82.4	83.7	82.4	84.71	80.1	81.1	85.2	78.5	85.3	80.3	80.90	78.60

Таблица 2. Сравнение зональности оливина из двух разных групп

Зональность	Оливин с сульфидом	Оливин без сульфида
По Mg#	Сложная зональность — центр с низкой Mg#, ее повышение к краю, иногда — внешняя каемка с низкой Mg#	Нормальная зональность — Mg# возрастает от центра к краю
По CaO	Центры зерен с CaO < 0.1, повышение к краям до 0.14 мас. %	Центры зерен CaO = 0.14–0.17 мас. %, повышение к краям до 0.18, но есть вкрапленники с более сложной зональностью
По MnO	Почти не зональны, MnO около 0.3 мас. %	Четкая зональность с возрастанием от центра к краю, центральные части MnO = (0.25, 0.3, 0.4 мас. % — в зависимости от Mg#), края — до 0.55 мас. % MnO
По Al ₂ O ₃	Зональности нет, содержание Al ₂ O ₃ в основном 0.010–0.018 мас. %	Зональность нечеткая, в основном падение от центра к краю, центральные части — Al ₂ O ₃ > 0.020 мас. %, края — меньше

значения MnO из всех составов оливина вулканических пород Камчатки (Nekrylov et al., 2018). При этом низко-Са оливин с сульфидами (в базальтах горы Медвежья) показывает содержания, типичные для оливина вулканических пород Камчатки (0.20–0.36 мас. % MnO). Высоко-Са оливин в изученных базальтах отличается также четким трендом понижения величины Fe/Mn (рис. 4д) с уменьшением магнезиальности в область значений Fe/Mn < 40, которые не типичны для оливина из других базальтов Камчатки и также для оливина, кристаллизующегося из магм, имеющих перидотитовый мантийный источник (Fe/Mn = 60–70; Herzberg, 2011).

Зерна оливина с включениями сульфидов и без сульфидов различаются также характером зональности (табл. 2, рис. 5, 6). Высоко-Са вкрапленники оливина без сульфидов характеризуются прямой зональностью — имеют более магнезиальное ядро и менее магнезиальную периферию (рис. 5а). Низко-Са вкрапленники оливина, содержащие сульфидные включения, обладают более сложной, как правило, обратной зональностью. Ядра вкрапленников не зональны или слабозональны и имеют меньшую магнезиальность, чем их краевая часть (рис. 5б, 6). В некоторых зернах имеется узкая внешняя каемка с меньшей магнезиальностью. В зернах оливина без сульфидов наблюдается слабый рост содержания СаО при понижении *Fo* оливина. Во вкрапленниках оливина, содержащих сульфидные включения, от центра к периферии наблюдается рост содержания СаО в узком интервале значений *Fo*, так что краевые части зерен имеют состав, близкий к вкрапленникам оливина без сульфидных включений. Зональность по никелю аналогична поведению магнезиальности (рис. 5). В бессульфидных зернах оливина с прямой зональностью содержание никеля снижается от ядра к краю, а в сульфидсодержащих зернах на-

блюдается обратное распределение — концентрация никеля растет в краевых зонах кристаллов. По содержанию MnO оливин с сульфидом не зонален, без сульфидов — зонален с возрастанием содержания от центра к периферии (рис. 5).

Сульфидные включения в оливине

Сульфидные включения имеют размер от 5 до 50 мкм (рис. 3а, 3б). В большинстве зерен обнаружено не более трех включений сульфида, но в некоторых зернах наблюдались “рои” — десятки мелких включений, видимых в оптический микроскоп. Включения имеют округлую (сферическую или эллипсообразную) форму. Среди зерен оливина, содержащих сульфиды, наблюдалось несколько кристаллов, в которых сульфидные включения располагаются по зонам роста оливина, причем размер этих включений увеличивается от центра к периферии зерна. В центральной части этих зерен, а также на периферии сульфидные включения отсутствуют. В других зернах оливина с сульфидными включениями такой зональности не было отмечено, сульфидные включения разного размера располагаются хаотично.

Часть включений имели однородный состав на вскрытой поверхности и были представлены Fe-Ni фазой с содержанием Ni < 4 ат. % или Fe-Cu-Ni фазой с различным соотношением Cu/Fe (рис. 3в). В другой части включений были установлены обе эти фазы при преобладании Fe-Ni фазы. Состав сульфидных включений показывает, что они являются продуктом кристаллизации сульфидных жидкостей с различным соотношением Fe, Cu и Ni. В некоторых включениях кроме сульфидных фаз наблюдались выделения оксидов железа, что говорит в пользу существования сульфида в жидкой фазе в момент его захвата оливином (например, Fonseca et al., 2008). Полученные результаты

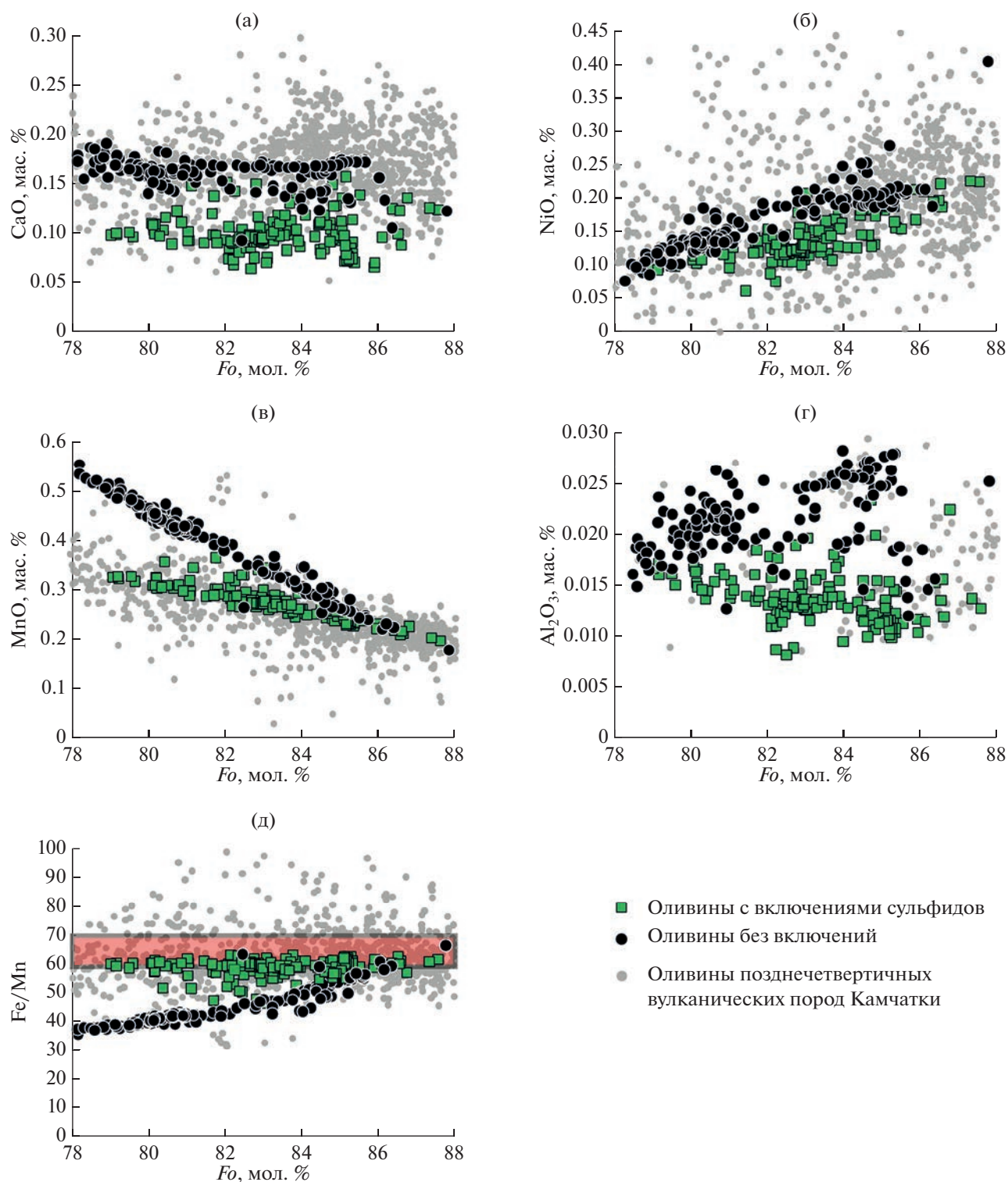


Рис. 4. Состав вкрапленников оливина в базальтах горы Медвежья. Оливины позднечетвертичных вулканических пород Камчатки на (а–в, д) показаны по данным работы (Nekrylov et al., 2018) с дополнением неопубликованных данных, на (г) — по (Nekrylov et al., 2022). На рис. (д) затененным полем показана область оливинов, производных из первичных мантийных магм с MgO 8–20 мас. % по (Herzberg, 2011).

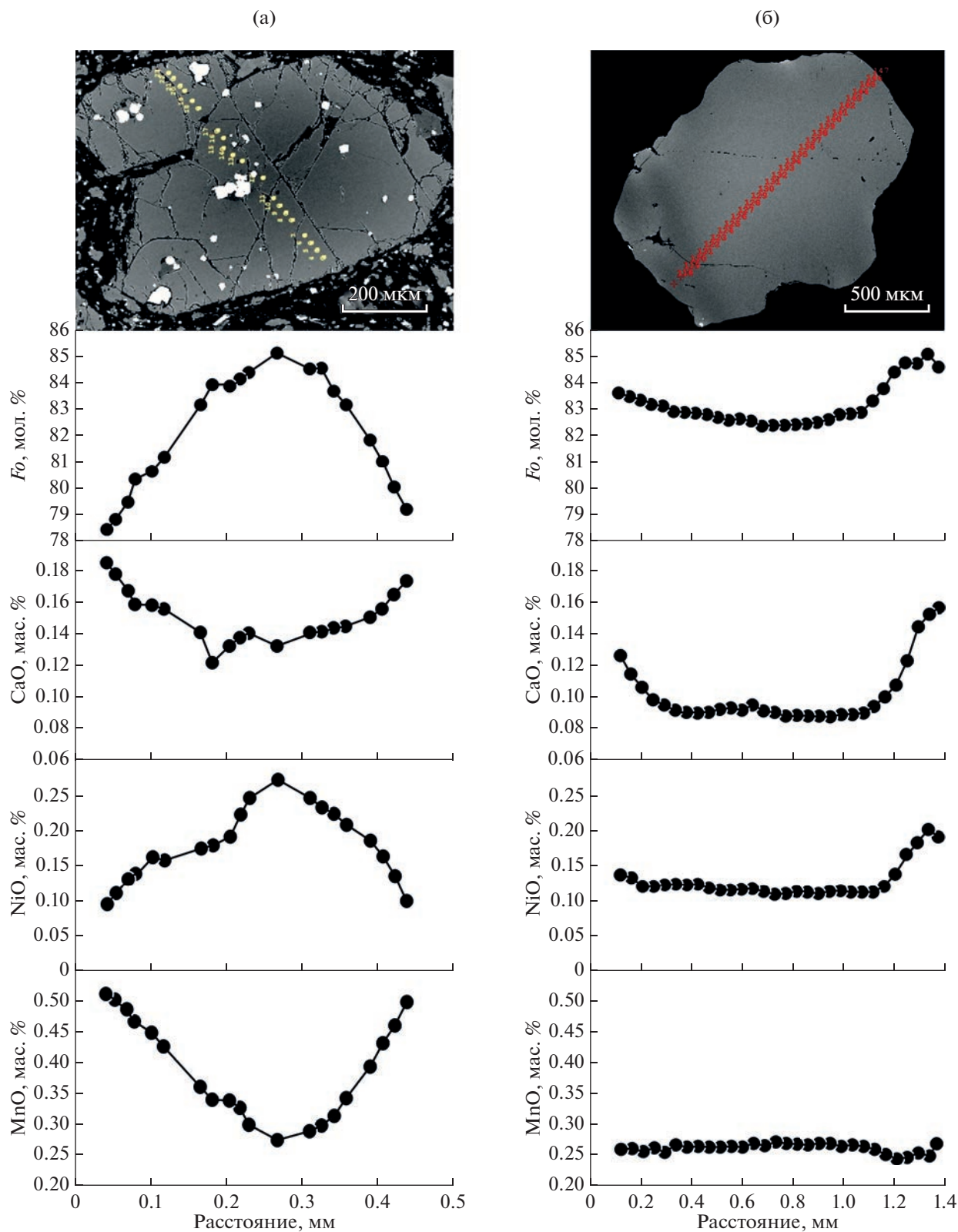


Рис. 5. Зональность оливинов двух популяций. Изображение в отраженных электронах (а — зерно оливина с включениями шпинели, без включений сульфида; б — зерно оливина, содержащее сульфидные включения). На шкале абсцисс показано расстояние от одного края зерна оливина до другого через его центр.

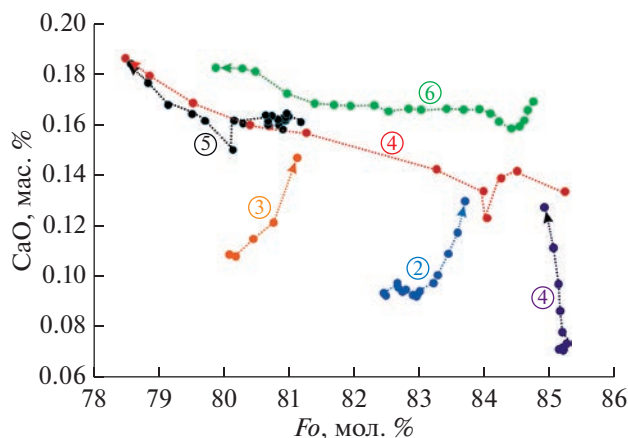


Рис. 6. Тренды зональности зерен оливина на графике зависимости CaO от магнезиальности оливина. Стрелками показаны направления от центра вкрапленника к периферии. 1–3 — тренды зональности зерен оливина с включениями сульфидов, 4–6 — тренды зональности вкрапленников оливина без сульфидов.

показывают сходство составов сульфидных включений в зернах оливина горы Медвежья с сульфидами в изученных базальтах Толбачинского дола (Zelenski et al., 2018) и п-ова Камчатский мыс (Savelyev et al., 2018), отличаясь от них меньшим содержанием Ni в Fe-Ni-фазе, что коррелирует с меньшим содержанием Ni в оливине-хозяине включений в случае горы Медвежья.

Шпинель

Минералы группы шпинели присутствуют в изученных образцах в виде включений в оливине и отдельных редких вкрапленников. Состав кристаллов шпинели, заключенных внутри вкрапленников оливина, приведены в табл. 3 и показаны на рис. 7. Шпинель, заключенная в зернах оливина с сульфидными включениями, отличается несколько пониженной хромистостью ($Cr\# = Cr/(Al + Cr) = 0.14–0.48$) по сравнению со шпинелями в бессульфидных зернах ($Cr\# = 0.30–0.77$) (рис. 7в, табл. 4). Окисленность шпинелей, заключенных в этих двух группах оливина, практически не различается (рис. 7г), $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.85–1.92$ при $FeO < 50$ мас. %. При этом в базальтах горы Медвежья большая часть включений шпинели, не ассоциирующих с сульфидными (27 из 43 анализов), содержит $FeO > 50$ мас. %. Многие вкрапленники оливина типичного высоко-Са состава обогащены кристаллами такой шпинели (рис. 5а).

Включения шпинели представлены двумя группами, различающимися морфологией, составом и наличием в них расплавных включений (табл. 5). В группе I содержится много расплавных включений (рис. 8а), более титанистых ($TiO_2 > 0.5$ мас. %), в основном менее хромистых

($Cr\# = 0.42–0.70$) (рис. 9а) и сходных по составу с включениями шпинели во вкрапленниках оливина. Включения шпинели группы II (три зерна из 19 изученных) имеют однородное ядро, не содержат расплавных включений и часто обладают четкой внешней более железистой каймой (рис. 8б). Центральные части кристаллов шпинели группы II по составу соответствуют таковым из мантийных ксенолитов Авачинского вулкана (Ionov et al., 2010; Kepezhinskas et al., 2022) (рис. 9а, 9б) и характеризуются низкой титанистостью ($TiO_2 < 0.1$ мас. %) и высокой хромистостью ($Cr\# = 0.62–0.73$). Включения шпинели группы I близки по составу таковым в оливине (рис. 9), а внешние каймы кристаллов шпинели группы II близки по титанистости шпинели I группы (рис. 8).

Расчетные параметры кристаллизации оливин-шпинелевых пар

Температуры кристаллизации, рассчитанные по распределению Al между оливинами и шпинелями по модели (Coogan et al., 2014), показаны на рис. 10а и табл. 4. Для вкрапленников оливина, содержащих включения сульфидов, интервал оцененных температур составляет $1010–1062^\circ C$, а для оливина без сульфидов — $1036–1241^\circ C$. Магнезиальность вкрапленников оливина, для которых проведены оценки температур, близка для обеих групп: $For_{83–86.1}$ и $For_{81.2–87.8}$ соответственно (рис. 10а). Погрешность определений составляет $+21/–24^\circ C$ для температур вблизи $1000^\circ C$ и $\pm 17^\circ C$ для температур вблизи $1200^\circ C$ (значения рассчитаны, исходя из погрешностей измерения Al_2O_3 в оливине). Следует отметить, что абсолютные значения оценок температур носят ориентировочный характер в силу очевидного различия условий экспериментальной калибровки данного термометра ($T > 1250^\circ C$, 1 атм.) и состава шпинели по сравнению с оцененными условиями кристаллизации минералов изученных базальтов. Однако значительная разница температур равновесия шпинели и оливина в оливине, содержащем включения сульфидов и без него, едва ли может быть объяснена погрешностью модели и, вероятно, отражает реальное различие температур кристаллизации.

Редокс-условия кристаллизации, рассчитанные по модели (Николаева и др., 2016), для обеих популяций оливина практически не различаются и составляют $\Delta QFM = 1–2$ для большинства определений (рис. 10б, табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свидетельство гибридного происхождения базальтов

Особенности состава минералов в базальтах горы Медвежья предполагают их гибридное про-

Таблица 3. Составы сосуществующих оливина и шпинели, мас. %

Компоненты		Шпинели														
SiO ₂	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.18	0.2	0.24	0.23	0.21	0.25	1.07	0.19	0.48
TiO ₂	1.49	1.00	1.08	1.55	1.32	1.12	0.85	0.54	0.58	0.73	0.66	0.54	2.06	0.54	3.09	3.4
Al ₂ O ₃	26.97	21.7	20.88	26.11	24.83	23.94	33.11	22.94	20.21	15.44	13.78	20.66	14.47	17.97	12.27	10.68
Cr ₂ O ₃	23.73	28.55	28.36	23.25	22.98	20.47	7.79	30.64	33.98	36.73	37.6	29.07	30.71	26.78	27.45	24.18
V ₂ O ₃	0.34	0.21	0.23	0.32	0.34	0.19	0.25	0.13	0.19	0.14	0.16	0.13	0.23	0.19	0.25	0.2
MnO	0.20	0.25	0.23	0.24	0.22	0.24	0.29	0.49	0.5	0.55	0.44	0.41	0.44	0.53	0.52	0.48
MgO	11.43	10.83	10.99	10.86	11.5	10.59	11.03	11	10.35	8.72	8.46	9.52	9.78	8.1	9.17	8.35
NiO	0.17	0.15	0.21	0.16	0.16	0.22	0.23	0.14	0.23	0.12	0.11	0.2	0.15	0.24	0.15	0.14
ZnO	0.08	0.10	0.08	0.09	0.08	0.10	0.18	0.24	0.22	0.18	0.16	0.24	0.15	0.19	0.06	0.1
FeO	19.42	18.84	18.43	20.21	18.69	19.36	19.89	18.56	19.38	21.41	21.31	20.46	20.79	22.89	22.21	23.12
Fe ₂ O ₃	16.11	17.83	18.70	17.35	19.62	22.58	25.89	15.80	15.62	17.22	17.62	19.15	22.15	21.09	25.76	27.77
Сумма	99.96	99.47	99.20	100.15	99.74	98.83	99.55	100.66	101.45	101.49	100.54	100.59	101.18	99.59	101.12	98.90
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Spl	1.3	1.2	1.1	1.3	1.1	1.0	0.9	1.3	1.4	1.4	1.3	1.2	1.0	1.2	1.0	0.9
Cr# Spl	0.37	0.47	0.48	0.37	0.38	0.36	0.14	0.47	0.53	0.61	0.65	0.49	0.59	0.50	0.60	0.60
Оливины без сульфидов																
Оливины с сульфидами																
SiO ₂	39.97	40.36	40.39	39.89	40.35	40.01	39.73	39.4	39.71	39.32	39.64	39.5	39.48	39.37	39.17	39.47
TiO ₂	0.012	0.008	0.006	0.012	0.008	0.008	0.010	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007	0.010	0.008	0.010	0.009
Al ₂ O ₃	0.017	0.012	0.012	0.017	0.012	0.013	0.013	0.025	0.026	0.022	0.021	0.027	0.019	0.025	0.024	0.023
FeO	15.3	13.51	13.34	15.38	14	14.77	16.09	15.37	14.52	15.64	14.65	14.99	15.02	15.97	15.88	14.67
MnO	0.25	0.23	0.22	0.24	0.24	0.25	0.30	0.33	0.29	0.33	0.28	0.30	0.30	0.36	0.33	0.29
MgO	44.59	46.23	46.43	44.6	45.92	45.18	43.95	43.83	44.57	43.54	44.42	44.17	44.28	43.18	43.38	44.41
CaO	0.102	0.065	0.095	0.097	0.070	0.082	0.090	0.136	0.135	0.162	0.163	0.137	0.155	0.141	0.171	0.166
Cr ₂ O ₃	0.029	0.014	0.024	0.016	0.015	0.008	0.011	0.074	0.140	0.049	0.034	0.041	0.090	0.038	0.023	0.028
NiO	0.16	0.17	0.21	0.17	0.15	0.19	0.15	0.21	0.24	0.18	0.19	0.25	0.20	0.21	0.18	0.21
Сумма	100.43	100.59	100.73	100.42	100.76	100.51	100.34	99.37	99.64	99.25	99.41	99.42	99.55	99.30	99.17	99.27
Fo(Ol)	83.9	85.9	86.1	83.8	85.4	84.5	83.0	83.6	84.5	83.2	84.4	84.0	84.0	82.8	83.0	84.4
T _{Ol-Spl} , °C	1062	1019	1021	1061	1010	1030	1017	1134	1151	1154	1161	1160	1143	1170	1215	1241
ΔQFM	1.1	1.6	1.8	1.2	1.7	1.8	1.7	1.0	1.2	1.2	1.5	1.4	1.8	1.6	2.0	2.4

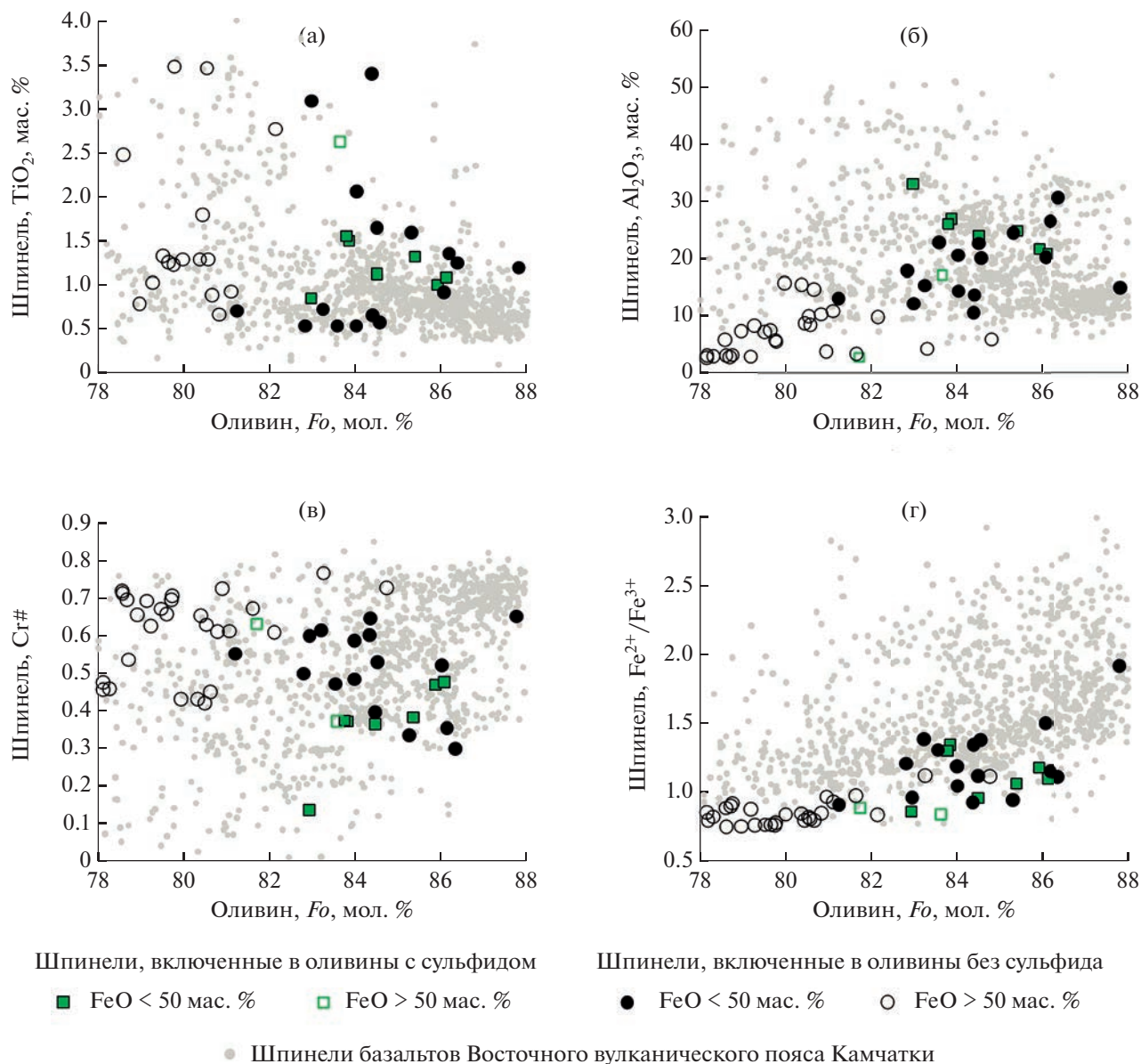


Рис. 7. Зависимость состава шпинели, заключенной во вкрапленниках оливина, от состава вмещающих оливинов в базальтах горы Медвежья. Состав шпинели из базальтов Восточного вулканического пояса по (Nekrylov et al., 2018).

исхождение. Наряду с преобладающими в этих породах вкрапленниками оливина высоко-Са состава, которые имеют нормальную кристаллизационную зональность и с высокой степенью вероятности кристаллизовались из магм, отвечающих валовому составу пород, было обнаружено небольшое количество минералов экзотического состава, которые интерпретируются нами как ксенокристы. В первую очередь это вкрапленники оливина низко-Са состава, составляющие около 1.5% всех кристаллов оливина, выделенных из пород. Также экзотический состав имеют редкие вкрапленники высокохромистой низкотитанистой шпинели.

Ключевой особенностью вкрапленников низко-Са оливина является наличие обратной зональности в кристаллах разного состава, причем в краевых частях этих кристаллов состав оливина приближается к преобладающему в породах высоко-Са оливину (рис. 6). Важной особенностью этих ксенокристов также является наличие включений сульфидов и относительно глиноземистой шпинели по сравнению с включениями этого минерала в оливине высоко-Са группы. Особенность зональности кристаллов низко-Са группы позволяет предположить, что они были захвачены магмами в результате дефрагментации существенно затвердевших пород — оливиновых куму-

Таблица 4. Расчетные параметры и состав шпинели (с FeO < 50 мас. %), заключенной во вкрапленниках оливина (в скобках — медианное значение, *n* — количество пар оливин—шпинель)

Параметр	Оливин с сульфидом <i>n</i> = 7	Оливин без сульфида <i>n</i> = 16
Cr# <i>Spl</i>	0.14–0.48 (0.37)	0.30–0.65 (0.53)
Mg# <i>Spl</i>	0.49–0.52 (0.51)	0.32–0.58 (0.46)
Al ₂ O ₃ , мас. %	21–33 (25)	11–31 (19)
TiO ₂ , мас. %	0.85–1.55 (1.12)	0.54–3.40 (1.06)
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ <i>Spl</i>	0.85–1.34 (1.10)	0.91–1.92 (1.17)
ΔQFM (Николаев и др., 2016)	1.1–1.8 (1.7)	1.0–2.4 (1.5)
<i>T</i> , °C (Coogan, 2014)	1010–1062 (1021)	1036–1241 (1153)

Таблица 5. Представительные составы вкрапленников шпинели, мас. %

Компоненты	зерно 9-5		зерно 9-5		Spl1	Spl2	Spl3	Spl4	Spl5	Spl6	Spl7	Spl8	Spl14	Spl15	Spl16	Spl17
	центр	край	центр	край	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр	центр
SiO ₂	0	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.05	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.03	0.01
TiO ₂	0.04	1.41	1.66	1.64	0.97	1.35	0.56	1.83	1.56	1.16	1.38	1.09	0.09	1.11	1.45	0.07
Al ₂ O ₃	17.42	14.33	19.24	22.18	12.67	16.46	14.38	17.28	14.73	16.11	21.68	20.49	12.32	25.47	20.99	15.48
Cr ₂ O ₃	43.28	38.04	23.92	25.12	41.61	32.08	49.33	29.57	34.09	37.92	32.12	33.75	49.98	27.12	27.69	47.45
V ₂ O ₃	0.31	0.19	0.34	0.30	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
MnO	0.29	0.38	0.31	0.35	0.34	0.35	0.34	0.34	0.38	0.41	0.34	0.39	0.23	0.38	0.34	0.34
MgO	11.09	9.71	10.23	10.59	9.81	10.21	10.53	10.61	9.69	10.05	11.30	10.67	11.13	11.20	10.92	10.77
NiO	0.18	0.09	0.19	0.17	0.09	0.12	0.13	0.10	0.10	0.13	0.14	0.10	0.18	0.09	0.15	0.15
ZnO	0.10	0.08	0.07	0.10	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
FeO	17.09	19.77	19.92	19.82	19.75	19.97	18.88	20.13	20.81	19.96	19.32	19.84	17.02	19.67	19.79	18.11
Fe ₂ O ₃	10.17	15.51	23.89	19.38	16.21	20.90	7.87	22.01	20.47	15.61	15.40	15.41	10.62	16.19	20.35	9.55
Сумма	99.97	99.52	99.78	99.70	101.44	101.46	102.06	101.92	101.86	101.36	101.70	101.76	101.58	101.26	101.72	101.94

латов — и испытывали частичное переуравновешивание с транспортирующими их магмами. В данном случае мы не видим явных признаков смешения магм, содержащих фенокристы оливина разного состава. В случае смешения магм контрастного состава можно было бы ожидать встречной и обратной зональности в направлении низко-Са составов в оливинах основной популяции. Однако эти оливины демонстрируют нормальную зональность с плавным повышением содержания СаО с уменьшением магнезиальности оливина (рис. 5, 6).

Две генерации оливина, имеющие различное содержание Са, были описаны в базальтах Ключевского вулкана (Хубуная и др., 2018). Их происхождение интерпретируется как результат двух последовательных этапов кристаллизации одной магмы: высокобарического этапа для низко-Са и высоко-Мg оливина и низкобарического этапа, возможно, сопровождавшегося дегазацией магм, для высоко-Са и низко-Мg оливина. Однако в отличие от оливина Ключевского вулкана, оливин с разным содержанием кальция в базальтах горы

Медвежья имеет близкий интервал магнезиальности и не может объясняться последовательной кристаллизацией из одного расплава при изменении давления кристаллизации.

Ключевой особенностью ксенокристов шпинели является их крайне низко-Ti состав (TiO₂ < 0.1 мас. %), отсутствие расплавных включений и наличие резко зональной краевой каймы (рис. 8б). Особенности состава этих шпинелей соответствуют типичным составам этого минерала в мантийных ксенолитах в породах Авачинского вулкана (рис. 9) и, вероятно, они являются продуктами дезинтеграции подобных ксенолитов.

Особенности условий кристаллизации основной популяции оливина

Оливин высоко-Са состава является главным минералом-вкрапленником в изученных породах. Нормальная зональность кристаллов подразумевает спокойные условия кристаллизации без эпизодов смешения с магмами контрастного со-

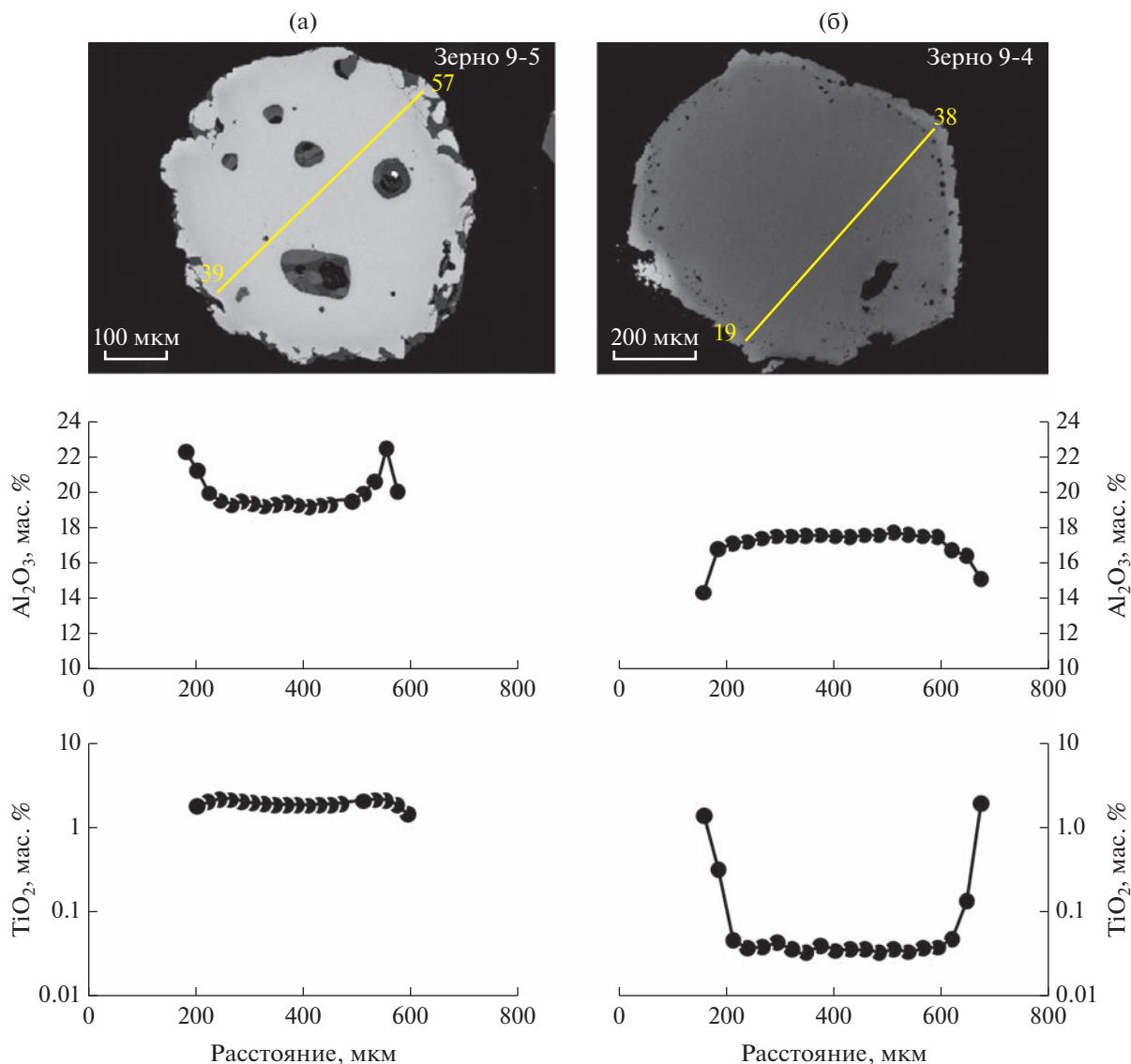


Рис. 8. Два типа включений шпинели. Изображение в отраженных электронах (а – I группа, с включениями расплава, б – II группа, более магнезиальная шпинель с однородным ядром без включений).

става. По содержанию Ca, Ni и Al этот оливин имеет состав, типичный для высокомагнезиальных базальтов Камчатки. Условия кристаллизации были оценены по составам включений хромистой шпинели и их оливина-хозяина. Оцененные температуры находятся в интервале 1241–1036°C, а редокс-условия отвечают $\Delta QFM = 1-2$, что также типично для примитивных магм Камчатки (Тобелко и др., 2019; Mironov et al., 2015; Kamenetsky et al., 2018; Nekrylov et al., 2018). Имеющиеся данные не позволяют количественно оценить давление кристаллизации. Однако редкость вкрапленников высоко-Ca пироксена, их низкомагнезиальный состав ($Mg\# < 80$ мол. %) и отсутствие пироксена в виде включений в оливине позволяют предположить отсутствие этого минерала на ликвидусе при-

митивных магм и низкобарические условия кристаллизации, предположительно менее 5 кбар. В этом отношении изученные базальты отличаются от авачитов (Портнягин и др., 2005) и высокомагнезиальных базальтов Ключевского вулкана (например, Арискин, Бармина, 2004), в которых присутствуют вкрапленники высоко-Mg# пироксена, свидетельствующие о его раннем появлении на ликвидусе при высоких давлениях (вероятно, ≥ 1 ГПа).

Особенностью высоко-Ca оливина базальтов горы Медвежья является тренд обогащения марганцем, не типичный для оливина из других позднечетвертичных базальтов Камчатки (рис. 4д), в которых Fe/Mn обычно остается на постоянном уровне, что ожидаемо для совместно кристаллизу-

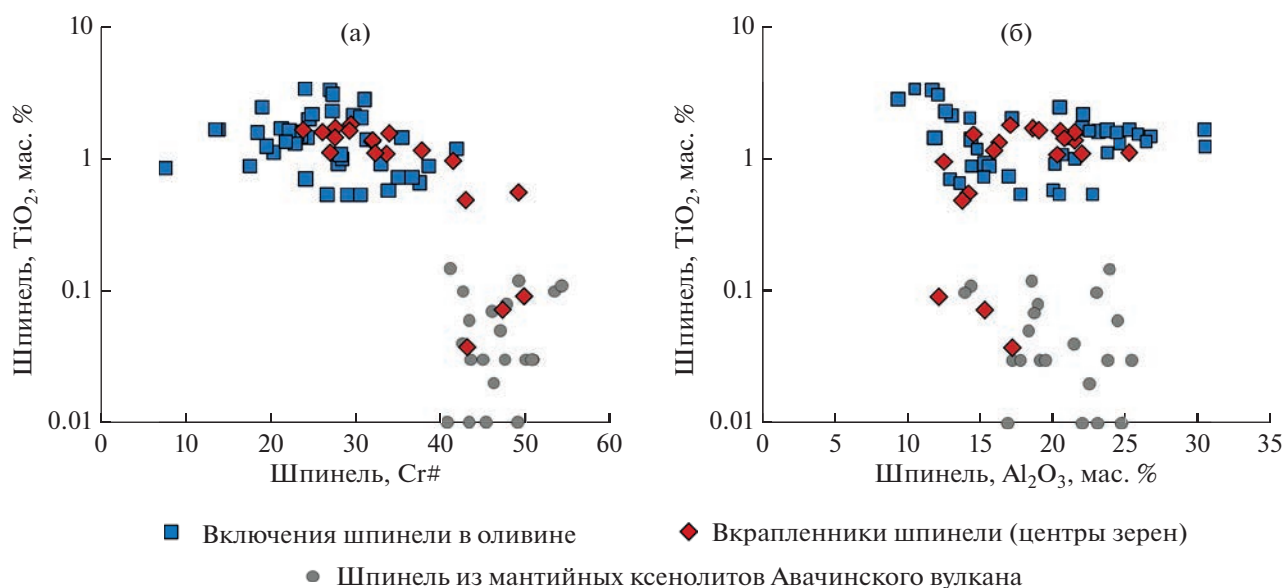


Рис. 9. Состав шпинели (с FeO < 50 мас. %) из базальтов горы Медвежья. Состав шпинели из мантийных ксенолитов вулкана Авачинский приведен по (Ionov et al., 2010; Kepezhinskas et al., 2022).

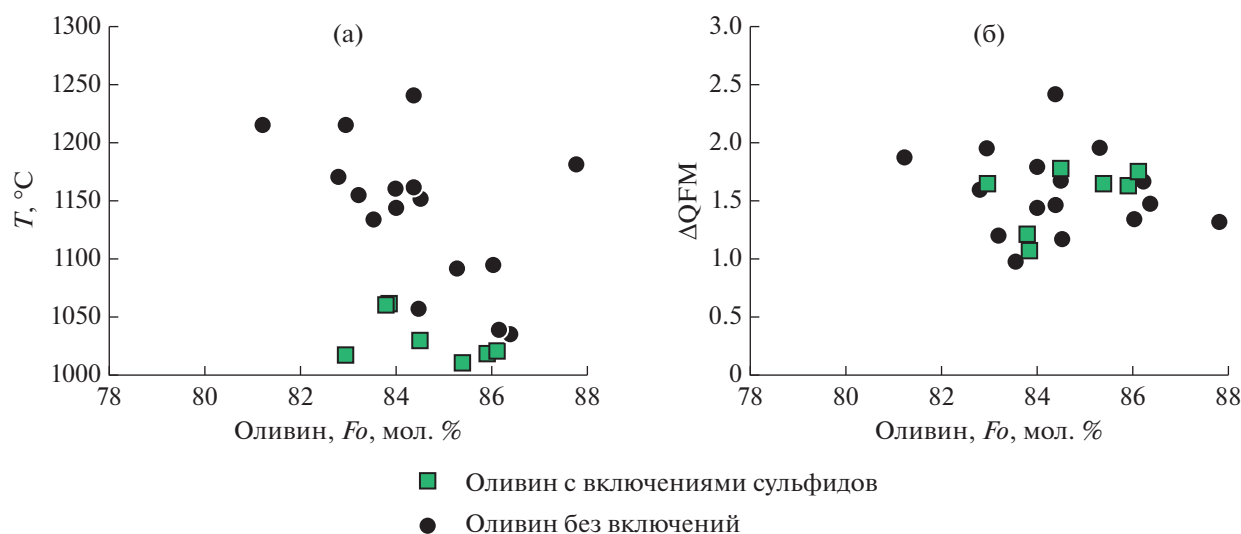


Рис. 10. Условия кристаллизации оливин–шпинелевых пар (для шпинели с FeO < 50 мас. %). Температура рассчитана по (Coogan et al., 2014), фугитивность кислорода – по (Николаев и др., 2016).

ющихся пироксенов и оливина или при плавлении мантийных перидотитов (например, Humayun et al., 2004; Herzberg, 2011). Поскольку $K_d(\text{Mg-Fe}^{2+})$ и $K_d(\text{Mn-Mg})$ очень слабо зависят от температуры, давления и состава оливина (Blundy et al., 2020), наблюдаемые изменения Fe/Mn в оливине от 60 до 35 необходимо связывать с аномальным уменьшением Fe/Mn в расплаве в ходе кристаллизации магм. Это может происходить 1) при ассимиляции магмой богатого Mn материала, 2) при уменьшении Fe/Mn в расплаве в результате кристаллизации

фазы с высоким Fe/Mn либо 3) при уменьшении Fe^{2+}/Mn в результате окисления расплава.

Валовые составы базальтов горы Медвежья имеют $\text{FeO}/\text{MnO} \approx 55$, что типично для магнезиальных базальтов – продуктов плавления мантийных перидотитов (Herzberg, 2011). Следовательно, низкие значения Fe/Mn в оливине нельзя объяснить ассимиляцией богатого Mn материала, что должно было сказываться на составе пород. Более обоснованным выглядит сценарий, при котором происходила кристаллизация минерала с высоким значением Fe/Mn и также окисление Fe

в расплаве. Действительно, вкрапленники высоко-Са оливина в породах содержат обильные включения высокожелезистой шпинели (магнезиального магнетита) с более высокими Fe/Mn (60–140), чем в оливине и валовом составе самой магмы. Кристаллизация магнетита могла приводить к понижению Fe/Mn в расплаве и равновесном оливине. Необычно раннее появление магнетита на ливидусе магм горы Медвежья можно связывать с высокой степенью окисления расплавов (например, Ariskin, Varmina, 1999), что также должно было оказывать влияние на понижение Fe^{2+}/Mn в расплаве и оливине. Хотя во многих отношениях базальты горы Медвежья близки другим магнезиальным породам Камчатки, их отличительной особенностью, вероятно, была низкобарическая кристаллизация, которая сопровождалась окислением расплава и выпадением обильного магнетита, что нашло отражение в необычном тренде уменьшения Fe/Mn в оливине при кристаллизации.

Происхождение оливина с сульфидными включениями

Наличие сульфидов, включенных в виде мельчайших капель во вкрапленниках оливина с магнезиальностью Fo_{79-88} — редкий феномен для базальтов Камчатки. Ранее подобные включения были описаны только в базальтах Толбачинского дола и также присутствуют в магнезиальном оливине Ключевского вулкана (Н.Л. Миронов, устное сообщение).

В случае базальтов Толбачинского дола в работе (Kamenetsky et al., 2017) показано, что составы вкрапленников оливина, содержащего сульфидные включения и без них, практически идентичны за исключением небольших различий в содержании микроэлементов (Sc, Co, Zn, V). Это позволило сделать вывод о том, что кристаллизация происходила из одной магмы, а присутствие сульфидов объяснялось ассимиляцией и локальным пересыщением расплава серой при относительно высоком значении фугитивности кислорода ($\Delta QFM \sim +1.1$). Условия начала кристаллизации оценивались как 1220°C и не менее 300 МПа.

В отличие от базальтов Толбачинского дола, вкрапленники оливина, содержащие сульфидные включения, в базальтах горы Медвежья имеют отличный от преобладающей популяции вкрапленников состав и интерпретируются нами как ксенокристы. Условия кристаллизации этих вкрапленников оцениваются нами как 1010–1062°C и $\Delta QFM = 1-2$. Свидетельством магматического происхождения этих ксенокристов является широкий интервал магнезиальности и ее низкие величины ($Fe_{78.2-87.8}$) по сравнению с типичным оливином из мантийных ксенолитов Авачинского вулкана

(Fe_{90-92} : Ionov et al., 2010; Kepezzhinskas et al., 2022). Оцененные температуры систематически ниже, чем температуры кристаллизации преобладающей популяции вкрапленников, редокс-условия кристаллизации близки. Имеющиеся данные не позволяют оценить давление кристаллизации низко-Са оливинов с сульфидами, но, учитывая их ксеногенное происхождение и ассоциацию с минералами из дезинтегрированных мантийных пород, мы предполагаем высокое давление кристаллизации, возможно, отвечающее условиям нижней коры (>700 МПа).

Количество СаО в оливине понижается при уменьшении кальция в расплаве, понижении температуры и увеличении содержания H_2O (например, Libourel, 1999; Gavrilenko et al., 2016). Стабильность сульфидной фазы также зависит от многих физико-химических параметров и при неизменном составе расплава расширяется при уменьшении температуры, увеличении давления и, возможно, увеличении количества воды в расплаве (например, Li, Ripley, 2005; Liu et al., 2007; Ariskin et al., 2013; Matjuschkin et al., 2016). Таким образом, ассоциация низко-Са оливина и сульфидов может говорить о низких температурах кристаллизации, что подтверждается расчетными нами оценками, а также о высоком содержании H_2O в магме и высоком давлении. Мы не можем исключать того, что кристаллизация происходила из низко-Са и низко-Fe андезитовых расплавов, что также могло способствовать сульфидно-силикатной несмесимости при умеренном содержании серы в расплаве и без необходимости гипотетической ассимиляции богатого серой материала в магматическом канале.

Сульфидно-силикатная несмесимость на ранних этапах эволюции островодужных магм

Документация сульфидно-силикатной несмесимости в случае базальтов горы Медвежья является еще одним фактом в пользу гипотезы о типичности этого процесса в островных дугах и на континентальных окраинах с корой континентального типа (например, Jenner et al., 2010; Lee, Tang, 2020). Причинно-следственная связь между мощностью коры и присутствием сульфида на ливидусе магм является дискуссионным вопросом. Наши новые данные показывают, что кристаллизация магм в присутствии сульфида происходила при относительно окислительных условиях, и, следовательно, редокс-условия не являются в данном случае фактором, контролирующим стабильность сульфидов. Более вероятно, такими факторами являются низкие температуры кристаллизации, высокое давление кристаллизации магм и, возможно, высокое содержание воды в расплавах. Решение этого фундаментального вопроса остро нуждается в дополнительных данных.

Ряд исследователей предполагают, что сульфидная фаза на ранних этапах эволюции островодужных магм представлена моносulfидным твердым раствором (MSS) (например, Chen et al., 2019), кристаллизация которого способна объяснить избирательное обеднение континентальной коры рядом халькофильных элементов, в частности низкое значение Cu/Ag по сравнению с таковым мантии Земли. Сульфидно-силикатная ликвидация, напротив, не способна фракционировать Cu/Ag в остаточном расплаве (например, Li, Audetad, 2012). В случае базальтов Толбачинского дола и горы Медвежья наблюдаются включения раскристаллизованной сульфидной жидкости. Эти данные не отрицают самой возможности насыщения расплавов MSS, но это должно было происходить на более поздних этапах фракционирования магм. Отметим также, что “скрытая” сульфидно-силикатная несмесимость в изверженных островодужных породах может быть ответственной за истощение их составов не только медью, но и элементами группы платины, проявляющими свойства халькофильных элементов (Nekrylov et al., 2022).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На Камчатке обнаружен еще один объект с систематическим присутствием включений сульфидов в оливинах — примитивные оливиновые базальты горы Медвежья, расположенной в пределах Авачинской группы вулканов. В результате проведенного исследования установлено, что:

1) Породы имеют гибридное происхождение и наряду с преобладающими вкрапленниками высоко-Са оливина содержат редкие (около 1.5%) ксенокристаллы низко-Са оливина с включениями сульфидов и также вкрапленники шпинели типично мантийного низко-Ti состава.

2) Вкрапленники высоко-Са оливина имеют нормальную зональность и типичный для базальтов Камчатки состав за исключением необычного обогащения MnO от 0.20 до 0.55 мас. % при изменении состава оливина в интервале $Fo_{78.2-87.8}$. Кристаллизация происходила при 1036–1241°C и, судя по отсутствию вкрапленников высоко-Mg# клинопироксена, при низкобарических условиях (вероятно, менее 500 МПа). Необычное обогащение марганцем объясняется понижением Fe/Mn в расплаве в результате взаимосвязанных процессов окисления железа и обильной кристаллизации магнетита с высоким значением Fe/Mn.

3) Вкрапленники оливина с сульфидными включениями отличаются отсутствием зональности или слабовыраженной обратной зональностью, пониженными содержаниями Ca, Ni, Mn, Cr и Al. Оцененные температуры кристаллизации сульфидсодержащих оливинов — 1010–1062°C,

редокс-условия отвечали $\Delta QFM = 1-2$. Характер зональности и особенности состава сульфидсодержащих вкрапленников оливина предполагают их кристаллизацию в глубинных коровых условиях из низкотемпературных высоководных и/или низко-Са магм.

4) Полученные результаты подтверждают реалистичность процесса насыщения окисленных островодужных магм сульфидом на ранних стадиях кристаллизации, но показывают редкость этого процесса и его нетипичность для низкобарической стадии кристаллизации. Условия протекания сульфидно-силикатной несмесимости и состав сульфидных фаз в примитивных окисленных островодужных магмах остаются плохо изученными и нуждаются в продолжении разносторонних исследований.

Благодарности. Авторы благодарят Н.А. Некрылова за ценные советы и помощь при работе над статьей, А.А. Арискина и М.Л. Толстых — за детальные рецензии, которые помогли авторам во многом переосмыслить полученные результаты.

Финансовые источники. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-27-00029 (Савельев Д.П.) и в рамках темы НИР № 0282-2019-0004 Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Масуренков Ю.П., Егорова И.А., Пузанков М.Ю. и др. Авачинский вулкан // Действующие вулканы Камчатки. Т. 2. М.: Наука, 1991. С. 246–254.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. и др. Тестирование $Ol-Orx-Sp$ оксидометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом // Геохимия. 2016. № 4. С. 323–343.
- Портнягин М.В., Миронов Н.Л., Матвеев С.В., Плечов П.Ю. Петрология “авачитов” — высокомагнезиальных базальтов Авачинского вулкана, Камчатка: II. Расплавные включения в оливине // Петрология. 2005. Т. 13. № 4. С. 358–388.
- Пузанков М.Ю. Геохимическая зональность в островной дуге (на примере Авачинского ряда вулканов) // Геохимическая типизация магматических и метаморфических пород Камчатки. Научн. ред. А.П. Кривенко. Новосибирск, 1990. С. 114–128.
- Тобелко Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П. и др. Состав и условия образования примитивных магм Карымского вулканического центра (Камчатка) по данным изучения расплавных включений и микроэлементной термобарометрии // Петрология. 2019. Т. 27. № 3. С. 258–281.
- Хубуная С.А., Гонтовая Л.И., Соболев А.В., Хубуная В.С. К вопросу о магматических очагах под вулканом Ключевской (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2018. № 2. С. 14–30.
- Ariskin A.A., Barmina G.S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 2. Fe-Ti oxides // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V. 134. P. 251–263.

- Ariskin A.A., Barmina G.S. COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrological applications // *Geochim. Int.* 2004. V. 42. Suppl. 1. P. 1–157.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A. et al. Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: the effect of nickel // *Econom. Geol.* 2013. V. 108. P. 1983–2003.
- Amosova A.A., Panteeva S.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2016. V. 122. P. 62–68.
- Bai Z.-J., Zhong H., Hu R.-Z., Zhu W.-G. Early sulfide saturation in arc volcanic rocks of southeast China: implications for the formation of co-magmatic porphyry–epithermal Cu–Au deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. V. 280. P. 66–84.
- Batanova V.G., Thompson J.M., Danyushevsky L.V. et al. New olivine reference material for in situ microanalysis // *Geostand. Geoanal. Res.* 2019. V. 43. P. 453–473.
- Blundy J., Melekhova E., Ziberna L. et al. Effect of redox on Fe–Mg–Mn exchange between olivine and melt and an oxybarometer for basalts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2020. V. 175. P. 103.
- Chen K., Rudnick R.L., Wang Z. et al. How mafic was the Archean upper continental crust? Insights from Cu and Ag in ancient glacial diamictites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 278. P. 16–29.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces // *Chem. Geol.* 2014. V. 368. P. 1–10.
- Fonseca R.O.C., Campbell I.H., O'Neill H.S.C., Fitzgerald J.D. Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. № 11. P. 2619–2635.
- Gavrilenko M., Herzberg C., Vidito C. et al. A Calcium-in-olivine geohygrometer and its application to subduction zone magmatism // *J. Petrol.* 2016. V. 57. P. 1811–1832.
- Herzberg C. Identification of source lithology in the Hawaiian and Canary Islands: implications for origins // *J. Petrol.* 2011. V. 52. № 1. P. 113–146.
- Humayun M., Qin L., Norman M.D. Geochemical evidence for excess iron in the mantle beneath Hawaii // *Science.* 2000. V. 306. P. 91–94.
- Ionov D.A. Petrology of mantle wedge lithosphere: new data on supra-subduction zone peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano, Kamchatka // *J. Petrology.* 2010. V. 51. № 1–2. P. 327–361.
- Jenner F.E., O'Neill H.S.C., Arculus R.J., Mavrogenes J.A. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu // *J. Petrol.* 2010. V. 51. № 12. P. 2445–2464.
- Kamenetsky V.S., Zelenski M., Gurenko A. et al. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt // *Chem. Geol.* 2017. V. 471. P. 92–110.
- Kepezhinskas P., Berdnikov N., Kepezhinskas N., Konovalova N. Metals in Avachinsky peridotite xenoliths with implications for redox heterogeneity and metal enrichment in the Kamchatka mantle wedge // *Lithos.* 2022. 106610.
- Krashenninnikov S.P., Bazanova L.I., Ponomareva V.V., Portnyagin M.V. Detailed tephrochronology and composition of major Holocene eruptions from Avachinsky, Kozelsky, and Koryaksky volcanoes in Kamchatka // *J. Volcanology and Geothermal Res.* 2020. V. 408. 107088.
- Lee C.-T.A., Tang M. How to make porphyry copper deposits // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2020. V. 529. 115868.
- Lee C.-T.A., Luffi P., Chin E.J. et al. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation // *Science.* 2012. V. 336. 6077.
- Libourel G. Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. V. 136. P. 63–80.
- Li C.S., Ripley E.M. Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits // *Mineral. Deposita.* 2005. V. 40. № 2. P. 218–230.
- Li Y., Audetat A. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 355. P. 327–340.
- Liu Y., Samaha N.-T., Baker D.R. Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 1783–1799.
- Matjuschkin V., Blundy J.D., Brooker R.A. The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for porphyry the formation of copper deposits // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. P. 66.
- Mironov N., Portnyagin M., Botcharnikov R. et al. Quantification of the CO₂ budget and H₂O–CO₂ systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H₂O pressure // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 425. P. 1–11.
- Mungall J.E., Brennan J.M., Godel B. et al. Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles // *Nature Geosci.* 2015. V. 8. P. 216–219.
- Nekrylov N., Portnyagin M.V., Kamenetsky V.S. et al. Chromium spinel in Late Quaternary volcanic rocks from Kamchatka: implications for spatial compositional variability of subarc mantle and its oxidation state // *Lithos.* 2018. V. 322. P. 212–224.
- Nekrylov N., Kamenetsky V.S., Savelyev D.P. et al. Platinum-group elements in Late Quaternary high-Mg basalts of eastern Kamchatka: evidence for minor cryptic sulfide fractionation in primitive arc magmas // *Lithos.* 2022. V. 412–413. March 2022. 106608
- Park J.-W., Campbell I.H., Kim J., Moon J.-W. The role of late sulfide saturation in the formation of a Cu- and Au-rich magma: insights from the platinum group element geochemistry of Niuatahi–Motutahi Lavas, Tonga Rear Arc // *J. Petrol.* 2015. V. 56. P. 59–81.
- Richards J.P. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: implications for metallogeny // *Lithos.* 2015. V. 233. P. 27–45.
- Savelyev D.P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V. et al. Immiscible sulfide melts in primitive oceanic magmas: evidence and implications from picrite lavas (Eastern Kamchatka, Russia) // *Amer. Mineral.* 2018. V. 103. № 6. P. 886–898.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A. et al. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts // *Chemical. Geol.* 2018. V. 478. P. 102–111.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Nekrylov N., Kontonikas-Charos A. High sulfur in primitive arc magmas, its origin and implications // *Minerals.* 2022. V. 12. № 1. P. 37.

The origin of olivine basalts from Medvezhya Mount (Avachinsky group of volcanoes, Kamchatka): The evidence of assimilation of sulfide-bearing cumulates

D. P. Savelyev¹, N. V. Gorbach¹, M. V. Portnyagin³, and V. D. Shcherbakov²

¹*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

³*GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, Germany*

The role and conditions of liquid immiscibility and crystallization of sulfide phase during evolution of subduction related magmas remains to be a debated topic, which bears relevance to mechanisms of porphyry copper deposit formation and evolution of the continental crust. We studied rare volcanic rocks with inclusions of magmatic sulfides in olivine – the basalts of Medvezhya Mount in the Avachinsky group of volcanoes. The rocks belong to primitive ($Mg\# = 66$ mol. %) middle-K island arc olivine basalts. Olivine with normal zoning predominate (~98%) among phenocrysts. The olivine compositions are typical for Kamchatka basalts, except for an unusual trend of increase of MnO content from 0.20 to 0.55 wt. % and decrease of Fe/Mn from 60 to 35 with change of olivine composition from $Fo_{87.8}$ to $Fo_{78.2}$. Olivines of this group contain numerous inclusions of minerals of the spinel group varying in composition from chromium spinel to magnesian magnetite. Olivine phenocrysts with sulfide inclusions are characterized by the absence or weak reverse zoning and reduced contents of Ca, Ni, Mn, Cr, and Al. The estimated crystallization temperatures for olivines of the prevailing type are 1036–1241°C, for sulfide-bearing olivines – 1010–1062°C. The data suggest that crystallization of the main olivine population occurred under relatively shallow conditions and was accompanied by strong oxidation of the magmas. On the contrary, the zoning and composition features of sulfide-bearing olivine suggest its xenogenic origin and probable crystallization at conditions of deep crust from low temperature water-rich and/or low-Ca magmas. The results obtained confirm the possibility of saturation of oxidized island-arc magmas with sulfide phase at lower crustal conditions, but show that this process is rare and not typical for low-pressure crystallization stage.

Keywords: olivine, spinel, sulfide saturation, basalt, Kamchatka