

УДК 550.42

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ ФЕНОКРИСТ–РАСПЛАВ: ОЦЕНКА РАВНОВЕСИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ЛАВАХ ВУЛКАНА ЧАНБАЙШАНЬ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ КИТАЙ)

© 2020 г. Е. О. Дубинина^а, *, О. А. Андреева^а, А. С. Авдеенко^а, И. А. Андреева^а, Ji Jianqing^б

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

^бSchool of Earth and Space Sciences of Peking University, Peking, China

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 02.08.2019 г.

После доработки 08.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Рассмотрены механизмы возникновения неравновесных соотношений в изотопном составе кислорода между фенокристами оливина, плагиоклаза и матриксом пород вулкана Чанбайшань, изменяющихся по составу от щелочных базальтов до щелочных риолитов. В ряду трахиандезибазальт–трахит–комендит–пантеллерит наблюдается закономерное возрастание величины $\delta^{18}\text{O}$ в полевом шпате (от 5.4 до 7.8‰) и в основной массе породы (от 5.6 до 7.1‰). В этом же ряду уменьшаются значения $\delta^{18}\text{O}$ в оливине: от 5.35‰, что соответствует таковому в мантийных перидотитах, до существенно более низких (3.88–4.14‰). Одновременно фиксируется изменение магнезиальности оливина – от богатого форстеритовым миналом ($Fo = 74–79$) до практически чистого фаялита ($Fo = 1$). Установлена прямая корреляция между магнезиальностью оливина и величиной $\delta^{18}\text{O}$ в нем. Показано, что полевой шпат близок к изотопному равновесию кислорода с матриксом породы, в то время как между оливином и матриксом, а также между оливином и полевым шпатом изотопное равновесие кислорода отсутствует. Рассмотрены основные механизмы, приводящие к нарушению изотопного равновесия кислорода в системе минерал–расплав. Предложен подход к оценке изотопного равновесия кислорода между фенокристами и расплавом, при котором учитывается степень его полимеризации, выраженная через отношение NBO/T. Такой подход позволяет объяснить положительную корреляцию между величиной $\delta^{18}\text{O}$ и магнезиальностью оливина в лавах вулкана Чанбайшань, а также возникновение низких, вплоть до +3‰, значений $\delta^{18}\text{O}$ в железистом оливине из щелочно-салических пород. Наблюдаемые соотношения величины $\delta^{18}\text{O}$ в оливине и матриксе породы отражают изменения степени полимеризации расплавов в ходе кристаллизационной дифференциации. В рамках предложенной модели не требуется привлечение дополнительных геологических процессов, подразумевающих участие субстрата с низкими значениями величины $\delta^{18}\text{O}$ при формировании дифференцированной серии пород вулкана Чанбайшань.

Ключевые слова: изотопное фракционирование кислорода, фенокристалл, расплав, оливин, плагиоклаз, NBO/T, дифференциация, вулкан Чанбайшань

DOI: 10.31857/S0869590320030036

ВВЕДЕНИЕ

Оценка степени изотопного равновесия кислорода между минералами-фенокристами и окружающим их матриксом породы является актуальной задачей в области изотопной геохимии кислорода порфириновых пород. Считается, что система фенокристалл–расплав должна быть близка к равновесию в силу высоких скоростей диффузии (Farver, 2010; Leshner, 2010 и др.) и малых коэффициентов фракционирования изотопов кислорода, что характерно для большинства силикатных расплавов и минералов при высоких температурах

(Bigeleisen, Mayer, 1947; Chacko et al., 2001; Clayton, Kieffer, 1991). Если для мантийных выплавов достижение внутреннего изотопного равновесия, по-видимому, не является проблемой, то для расплавов, претерпевших дальнейшую эволюцию, отсутствие объемного изотопного равновесия кислорода между минералами-фенокристами и матриксом породы может оказаться, скорее, правилом, чем исключением (Bindeman et al., 2008; Genske et al., 2013). Например, часто наблюдается отсутствие изотопного равновесия кислорода между фенокристами оливина и вмещающим их

матриком в основных и ультраосновных породах, что интерпретируется как отражение изотопного равновесия оливина с мантийными расплавами более ранних стадий (Day et al., 2014; Genske et al., 2013; Günther et al., 2018). Нужно отметить, что оценки степени изотопного равновесия в системе фенокрист–расплав на данный момент основаны на очень небольшом количестве экспериментальных данных (Muehlenbachs, Kushiro, 1974; Appora et al., 2003), эмпирических построениях (Eiler, 2001; Kalamarides, 1986) и полуэмпирическом расчете (Zhao, Zheng, 2003). Отсутствие систематических знаний о равновесных коэффициентах фракционирования изотопов кислорода между минералами-фенокристами и расплавами является основной причиной, которая не позволяет однозначно установить, находятся фенокристы в равновесии с окружающим их матриком породы или нет.

Среди механизмов, приводящих к отсутствию объемного изотопного равновесия кислорода между фенокристом и расплавом, наиболее очевидным является локально-равновесная кристаллизация минерала из расплава, в котором независимо от процесса кристаллизации изменяется величина $\delta^{18}\text{O}$, например, за счет контаминации или глубокой кристаллизационной дифференциации (DePaolo, 1981; Taylor, 1980). Для реализации этого механизма необходимо, чтобы изотопное равновесие по всему объему кристалла не успевало устанавливаться по мере изменения изотопного состава среды кристаллизации, что может произойти при изоляции кристаллической фазы от изотопного обмена либо за счет удаления, либо за счет низкой скорости диффузии кислорода в минерале (Dubinina, Lakshantov, 1997). Таким образом, для термоустойчивых минералов, таких как оливин или циркон (Valley, 2003; Cherniak, Watson, 2003; Gérard, Jaoul, 1989; Chakraborty, 2010), отсутствие объемного изотопного равновесия с окружающими минералами или расплавом в случае быстрого остывания должно наблюдаться наиболее часто (Dodson, 1973; Giletti, 1986; Valley, 2001).

При быстром остывании отсутствие изотопного равновесия кислорода фенокристов с матриком породы может наблюдаться даже для минералов с высокими скоростями диффузии. Например, в кислых вулканитах района Кавказских Минеральных Вод (КМВ) наблюдается характерная корреляция величин $\delta^{18}\text{O}$ в фенокристах полевого шпата и во флогопите с этой величиной в основной массе породы, обусловленная контаминацией расплава карбонатным материалом (Дубинина и др., 2010). Как было показано, отсутствие внутреннего изотопного равновесия кислорода в порфировых породах лакколитов района КМВ было

обусловлено высокой скоростью остывания и низкой активностью воды в расплаве.

Отсутствие объемного изотопного равновесия между расплавом и минералом может быть следствием быстрого изменения коэффициента фракционирования кристалл–расплав, например, при резком снижении температуры или изменении состава расплава во время дифференциации. В последнем случае установить природу изотопного сдвига крайне сложно, поскольку при высоких степенях дифференциации существенно меняется химический состав расплава, а следовательно, и его структура — он становится, как правило, более полимеризованным. В этом случае возможно проявление изотопных эффектов, связанных с изменением степени полимеризации расплавов, которые наблюдались экспериментально (Борисов, Дубинина, 2014; Дубинина, Борисов, 2018).

Настоящая статья посвящена детальному рассмотрению изотопных соотношений кислорода между фенокристами и матриком в серии пород, связанных единым процессом кристаллизационной дифференциации. Цель работы состоит в оценке степени объемного изотопного равновесия кислорода и поиске механизмов, определяющих соотношение величин $\delta^{18}\text{O}$ в системе фенокрист–расплав. Для достижения этой цели требовалось найти комплекс магматических пород, удовлетворяющих целому ряду требований. Во-первых, они должны иметь максимально возможный диапазон степени дифференциации, чтобы наблюдался ряд пород с максимальными вариациями состава — от основных к кислым разновидностям, при этом не имея признаков заметной контаминации. Во-вторых, расплавы должны иметь высокие скорости остывания, чтобы исключить фактор ретроградного изотопного обмена. В-третьих, в породах должны присутствовать фенокристы “сквозных” минералов, желательнее с низкой скоростью диффузии кислорода.

Как оказалось, данным требованиям удовлетворяют щелочные лавы вулкана Чанбайшань, расположенного на границе Китая и Северной Кореи. Состав лав вулкана варьирует от трахибазальтов до щелочных риолитов, при этом отсутствуют признаки значимой контаминации магм (Hsu et al., 2000; Fan et al., 2007; Сахно, 2007, 2008; Андреева и др., 2018). Специфика минерального состава пород вулкана Чанбайшань, обусловленная их высокой щелочностью и железистостью, состоит в том, что во всем спектре вулканитов в качестве фенокристов фиксируется оливин различной магнетиальности (Fo (мол. % форстерита) варьирует от 78–79 до 1) и полевой шпат (от плагиоклаза (An_{74}) до анортоклаза ($An_{0.3}$)) (Андреева и др., 2018). Таким образом, в дифференциатах магматической системы вулкана Чанбайшань содержатся фенокристы двух “сквозных” минера-

лов, имеющих контрастные диффузионные характеристики — оливин и плагиоклаз. Например, при температуре 1000°C скорость диффузии кислорода в плагиоклазе может превышать скорость диффузии кислорода в оливине примерно на пять порядков (Giletti et al., 1978; Farver, Yund, 1990; Jaoul et al., 1980; Chakraborty, 2010).

Геохимические исследования пород вулкана Чанбайшань показали, что для всей магматической серии исходными расплавами являлись высокотитанистые базальтовые магмы повышенной щелочности. Их источник близок по составу к мантии океанических островов (ОИВ) с высокими концентрациями Ва и P_2O_5 , обусловленными взаимодействием мантийного плюма с веществом субдуцированного слэба (Kuritani et al., 2011; Андреева и др., 2018). В результате исследования расплавных включений в минералах всей серии пород вулкана Чанбайшань был прослежен путь эволюции магматического расплава от базитов до комендитов и пантеллеритов, резко обогащенных редкими элементами (Th, Nb, Ta, Zr, REE) (Андреева и др., 2018). Эти исследования позволили установить, что ведущим процессом в формировании данной серии вулканических пород являлась кристаллизационная дифференциация родоначальных базальтовых магм, которая протекала в пределах малоглубинных (13–3.5 км) магматических камер в широком интервале температуры (от 1220 до 700°C) и давления (от 3100 до 1000 бар). При изучении изотопного состава Sr и Nd в трахиандезибазальтах, трахитах, комендитах и пантеллеритах вулкана Чанбайшань (Liu et al., 1998, 2015; Андреева и др., 2018) было выявлено, что кислые породы идентичны базальтам вулкана по изотопному составу Nd, но отличаются от них по изотопному составу Sr. Вариации отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ коррелируют с величиной отношения $^{87}Rb/^{86}Sr$, что указывает на накопление радиогенного стронция в расплаве с высоким Rb/Sr отношением в течение короткого геологического временного интервала (Андреева и др., 2018).

Приведенные данные показывают, что щелочные вулканы Чанбайшаня уникальны по своим характеристикам для решения поставленной нами задачи — проследить эволюцию соотношений изотопного состава кислорода минералов-фенокристов и матрикса породы в пределах единой высокодифференцированной серии, чтобы понять механизмы, контролируемые соотношения изотопного состава кислорода в системе фенокрист–расплав.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения были выбраны образцы, представляющие крайние члены дифференцированных пород вулкана Чанбайшань. Вулкан является

наиболее крупным в пределах одноименного вулканического ареала, занимающего площадь свыше 15000 км² и расположенного в северной краевой части архейско-протерозойского Сино-Корейского кратона, в зоне пересечения рифтовой системы Таньлу северо-восточного простирания с Пэктусанской системой разломов северо-западного направления (Liu et al., 2015; Сахно, 2008; Андреева и др., 2014, 2018). Помимо излияния базальтовых лав, вулкан характеризуется масштабными проявлениями кислого магматизма (Ярмолюк и др., 2011): его 2700-метровый конус сложен преимущественно щелочно-салическими породами, обогащенными редкими элементами (Th, Nb, Ta, Zr, REE). Вулкан формировался в несколько этапов, включающих трещинные излияния щитовой платформы и рост конуса (2.77–0.31 и 0.52–0.02 млн лет назад соответственно; Wei et al., 2007a, 2007b), также кальдерный этап, связанный с мощнейшей эксплозией 946 г. н. э. (Oppenheimer et al., 2017) и современный посткальдерный этап (Wei et al., 2007). Лавы базальт-трахибазальт-трахиандезибазальтового состава приурочены к щитовому этапу, а в строении конуса и кальдеры преобладают щелочно-салические породы — трахиты, комендиты и пантеллериты.

Щелочные базальты, участвующие в строении щитовой постройки и кальдеры вулкана (к ним относятся обр. В-10 и ВТ-2), тоже близки между собой по геохимическим характеристикам (Андреева и др., 2018). Они представляют собой высокотитанистые (TiO_2 до 2.9 мас. %), железистые ($Fe_2O_{3общ}$ до 9.8 мас. %), глиноземистые (Al_2O_3 до 17.8 мас. %) породы с высокими содержаниями щелочей (до 6.9 мас. %) и P_2O_5 (до 0.7 мас. %) (табл. 1). Для них характерны низкие концентрации редкоземельных элементов со значительным преобладанием легких REE над тяжелыми ($(La/Yb)_N = 12–14$). Породы обогащены Ва (до 1020 ppm в образце трахиандезибазальта В-10) и обеднены Th и U, концентрации которых не превышают 10 ppm. Концентрации щелочей увеличиваются при переходе от базальтов к трахитам. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в ряду от трахитов к пантеллеритам и комендитам сопровождается незначительным снижением суммы щелочей ($Na_2O + K_2O$) и концентраций некоторых петрогенных оксидов — Al_2O_3 , $FeO_{общ}$, MgO, TiO_2 , CaO, P_2O_5 (табл. 1).

Щелочно-салические породы (обр. ВТ-26, ВТ-2b и ВТ-3) имеют схожие геохимические характеристики. Отношение $(La/Yb)_N$ в них составляет 8–13, значение Eu/Eu^* не превышает 0.06. Содержания редкоземельных элементов в этих породах высокие и в сумме достигают 1000 ppm (Андреева и др., 2014, 2018). Эти породы отличаются высокой концентрацией Zr (до 2340 ppm) и низкими концентрациями Ва (до 12 ppm) и Sr (не более 5 ppm). Петрохи-

Таблица 1. Состав изученных образцов щелочных лав вулкана Чанбайшань

Компоненты	В-10	ВТ-2	ВТ-26	ВТ-2b	ВТ-3
SiO ₂	52.18	52.37	67.48	71.88	70.18
TiO ₂	2.87	2.25	0.42	0.24	0.33
Al ₂ O ₃	16.33	17.82	14.19	10.79	11.27
FeO	9.77	8.64	5.69	4.44	5.88
MnO	0.14	0.11	0.13	0.08	0.12
MgO	3.89	4.17	0.2	0.19	0.17
CaO	6.63	7.24	0.91	0.37	0.46
Na ₂ O	4.13	4.23	6.07	5.19	6.14
K ₂ O	2.8	2.35	4.9	4.28	4.58
P ₂ O ₅	0.66	0.41	0.03	0.02	0.03
П.п.п.	0	0.37	0.03	2.15	0.71
Сумма	99.4	99.95	100.06	99.63	99.87
NBO/T*	1.009	1.118	0.127	0.112	0.135

*Расчет по уравнениям из работы (Mysen, 1990).

мические характеристики трахитов определяются вариациями содержания SiO₂ (от 62 до 69 мас. %) при незначительных колебаниях отношения Na/K при сумме щелочей, равной 10–11.3 мас. % (табл. 1).

Изотопно-кислородные исследования проведены в образцах, представляющих крайние типы дифференциатов – щелочно-базальтовых и щелочно-салических: крупнопорфировых разновидностей трахиандезибазальтов, трахитов, комендитов и пантеллеритов, отобранных из разреза южного склона и в пределах щитовой постройки вулкана Чанбайшань (рис. 1).

Таблица 2. Состав фенокристов (*Ol*, *Pl*) и результаты изотопного анализа кислорода фенокристов и матрикса щелочных лав вулкана Чанбайшань

Номер образца	<i>T</i> , °C*	<i>T(Pl-Ol)**</i>	<i>Fo(Ol)</i>	<i>An(Pl)</i>	$\delta^{18}\text{O}(Pl)$, ‰	$\delta^{18}\text{O}(Ol)$, ‰	$\delta^{18}\text{O}(m)$, ‰
В-10	1180	1600	74.5 (72–77)	65 (61–69)	5.92	5.34	5.64
ВТ-2	1200	1670	78.5 (78–79)	74	5.87	5.35	5.81
ВТ-26	1050	800	3 (2–4)	1.9 (1.5–2.3)	6.24	3.88	6.44
ВТ-2b	700	670	12.7	0.4 (0.1–0.6)	7.22	4.14	6.90
ВТ-3	1020	560	0.9 (0.8–1)	0.3	7.84	3.88	7.09

*Определено методом изучения РВ, точность $\pm 10^\circ\text{C}$. **Расчет с использованием изотопных геотермометров (Chacko et al., 2001).

Описание образцов

Образец трахиандезибазальтов, отобранный в пределах щитовой платформы вулкана (**обр. В-10**), является крупнопорфировой породой (рис. 2а), фенокристы которой представлены оливином, плагиоклазом и значительно реже клинопироксеном (авгитом). Гипидиоморфные кристаллы оливина имеют размеры около 0.5–1 мм, как правило, оливин не имеет зональности и характеризуется относительно железистым составом ($Fo = 72–76.5$, табл. 2). Фенокристы плагиоклаза представлены призматическими, реже таблитчатыми кристаллами размером от 0.5–7 мм, по составу отвечающими лабрадору ($An_{61–69}$, табл. 2). Основная масса сложена высокотитанистым авгитом ($TiO_2 = 1.5–3.2$ мас. %), низкомагнезиальным оливином ($Fo = 50–62$), средним и основным плагиоклазом ($An_{68–73}$), титаномагнетитом, ильменитом и остаточным стеклом трахитового состава.

Трахиандезибазальты из южного обрамления кальдеры вулкана (**обр. ВТ-2**) представлены шлаками, для которых характерна порфировидная структура (рис. 2б). В качестве фенокристов установлены оливин, плагиоклаз и крайне редко клинопироксен. Вкрапленники оливина образуют гипидиоморфные кристаллы размером 0.1–0.3 мм и имеют магнезиальный состав ($Fo = 78.1–79.1$) (табл. 2). Плагиоклаз присутствует в виде призматических кристаллов, осложненных полисинтетическими двойниками, размеры которых варьируют от 0.5 до 1 мм в длину. По составу плагиоклаз отвечает битовниту (An_{74} , табл. 2). Основная масса частично раскристаллизована и сложена параллельно ориентированными пластинчатыми кристаллами плагиоклаза ($An_{61–74}$), интерстиции между которыми заполнены клинопироксеном (титанавгитом), оливином ($Fo = 44.6–45.5$),

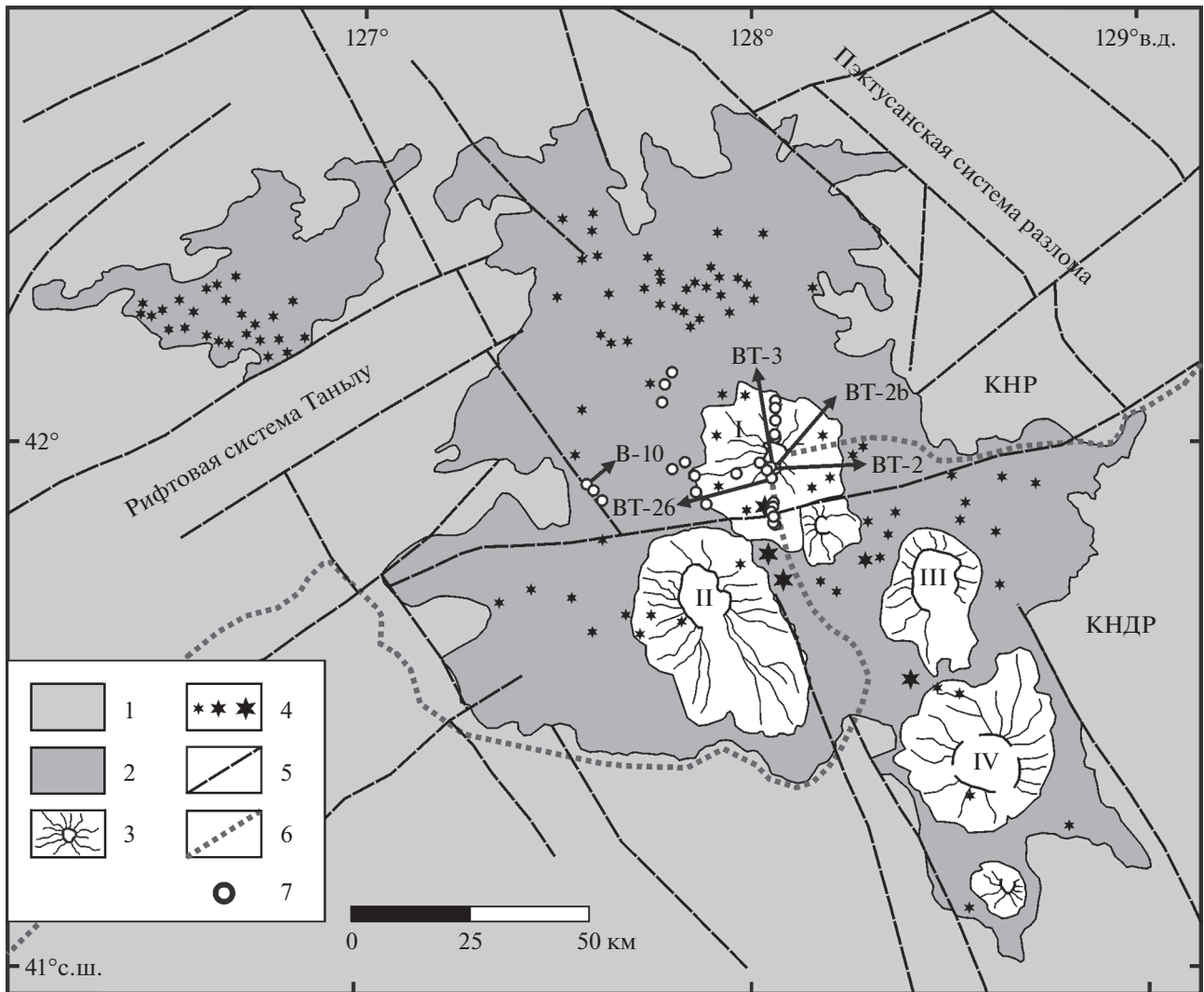


Рис. 1. Карта вулканического ареала Чанбайшань.

1 – вмещающие породы; 2 – вулканический комплекс шитовой стадии (миоцен–ранний плейстоцен); 3 – стратовулканы кальдерной стадии плиоцен–голоценового возраста (I – Чанбайшань, II – Ван-Тянь, III – Северный Баотайшань, IV – Южный Баотайшань); 4 – небольшие вулканические конусы, диатремы и купола; 5 – разломы; 6 – государственная граница, 7 – места отбора образцов.

титаномагнетитом, ильменитом, апатитом и стеклом трахиандезитового-трахитового состава.

Трахиты, отобранные на южном склоне вулкана (**обр. ВТ-26**) представляют собой порфировидные породы (рис. 2в), содержащие до 20% вкрапленников анортоклаза, субфенокристов фаялита и клинопироксена (геденбергита). В данных породах доминирует анортоклаз ($An_{1,5-2,3}$) (табл. 2), образуя прозрачные призматические кристаллы размером около 4–5 мм, иногда до 1 см в длину. Оливин в этих породах представлен практически чистым фаялитом ($Fo = 2,1-3,7$) (табл. 2), который образует гипидиоморфные таблитчатые кристаллы желтовато-бурого цвета размером до 0.1 мм. Содержание MgO в нем не превышает 1.4 мас. %. Фенокристы геденбергита представлены мелкими

(0.2–0.4 мм) таблитчатыми, иногда ксеноморфными кристаллами зеленого цвета. Основная масса сложена агрегатом анортоклаза, геденбергита, кварца, иногда арфведсонита. В числе акцессорных минералов отмечается ильменит и титаномагнетит.

Образец комендитов представлен пемзами, отобранными в обрамлении южной части кальдеры вулкана Чанбайшань (**обр. ВТ-2b**), и также имеет порфировую структуру. Вкрапленники представлены в основном анортоклазом, иногда санидином. Редко встречаются субфенокристы фаялита и клинопироксена (феррогеденбергита). Анортоклаз ($An_{0,1-0,6}$) (табл. 2) образует короткопризматические и таблитчатые кристаллы размером 1–4 мм. В анортоклазе отмечается высокое со-

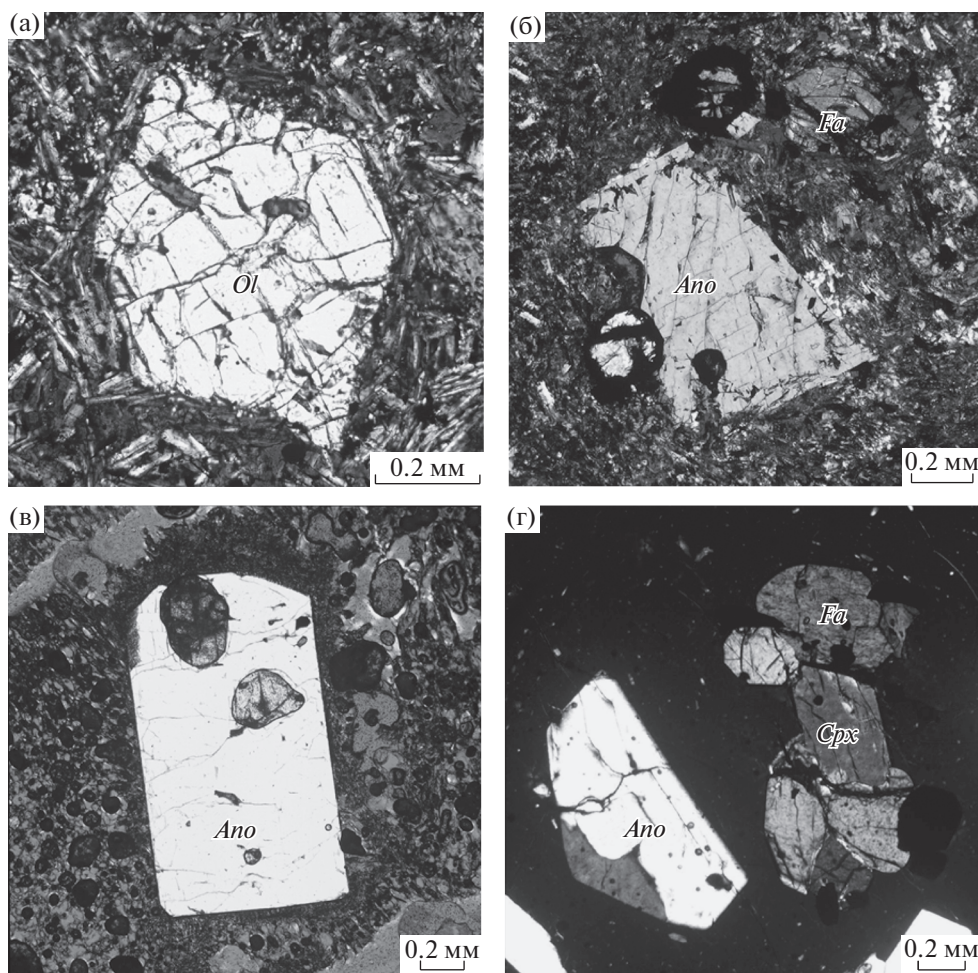


Рис. 2. Фото шлифов: (а) – трахиандезибазальта, обр. В-10, (б) – трахита, обр. ВТ-26, (в) – комендита, обр. ВТ-2б, (г) – пантеллерита, обр. ВТ-3. *Ol* – оливин, *Fa* – фаялит, *Ano* – анортоклаз, *Cpx* – клинопироксен.

держание FeO – до 0.3–0.6 мас. %. Санидин образует бесцветные таблитчатые кристаллы размером 0.2–0.4 мм. Субфенокристы фаялита образуют гипидиоморфные кристаллы таблитчатого облика с несколько скругленными ребрами. Размеры кристаллов варьируют в диапазоне 0.1–0.2 мм. Содержание MgO в фаялите ($Fo = 12.7$) не превышает 8 мас. % (табл. 2). Основная масса породы рыхлая, состоит из стекла и микролитов клинопироксена (ферросалита), щелочного амфибола (эденита), титаномагнетита и фторапатита, содержащего до 15–20% бритолитового минала (рис. 2г). Стекло основной массы характеризуется агпатитовым (коэффициент агпатитности, $Ka = 1–1.1$) трахит-риолитовым составом.

Образец пантеллеритовых игнимбринов (обр. ВТ-3) также отобран в южной части обрамления кальдеры вулкана Чанбайшань. Фенокристы в изученных породах представлены анортоклазом, фаялитом, реже феррогеденбергитом и кварцем. Анортоклаз ($An_{0.3}$) (табл. 2) образует столбчатые

кристаллы размером 3–4 мм. Фаялит ($Fo = 0.8–1$) практически не содержит MgO (менее 0.4 мас. %, табл. 2), а концентрация FeO в нем достигает 66 мас. %. Он представлен мелкими кристаллами ярко желтого цвета размером 0.2–0.4 мм. Порода имеет эвтакситовую текстуру, основная масса представлена стеклом пантеллеритового состава, среди аксессуарных минералов присутствуют редкоземельный фторапатит, титаномагнетит, ильменит, пирит и медистый пирит (рис. 2г).

Изотопный анализ кислорода

Химический состав пород и минералов был изучен ранее в ИГЕМ РАН (Москва) методами рентгенофлуоресцентного анализа, ICP-MS и электронно-зондового микроанализа. Эти результаты вместе с детальным описанием методов анализа, а также описание метода изучения расплавленных включений можно найти в работах О.А. Андреевой с коллегами (Андреева и др., 2014, 2018).

Изотопный анализ кислорода проводился в образцах, для которых был выполнен полный комплекс исследований, включая изучение расплавных включений. Для изучения были тщательно отобраны зерна фенокристов оливина и плагиоклаза, а также очищенные от фенокристов фрагменты матрикса породы, представленного либо стеклом, либо тонкокристаллической основной массой. Анализ проведен методом фторирования с применением лазерного нагрева (Sharp, 1990) в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН. Точность определения величины $\delta^{18}\text{O}$ составила $\pm 0.1\text{‰}$, калибровка измерений в шкале V-SMOW проведена относительно двух стандартов NBS 28 (кварц) и UWG 2 (гранат) (Valley et al., 1995). Детали методики описаны в работе (Dubinina et al., 2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Значения величины $\delta^{18}\text{O}$ фенокристов оливина ($\delta^{18}\text{O}(Ol)$) и плагиоклаза ($\delta^{18}\text{O}(Pl)$), а также матрикса трахиандезибазальтов, трахитов, комендитов и пантеллеритов, ($\delta^{18}\text{O}(m)$), вулкана Чанбайшань приведены в табл. 2. Для лав вулкана обнаруживается закономерное увеличение значений $\delta^{18}\text{O}(m)$ при переходе от щелочных базальтов к щелочным риолитам (от 5.6–5.8 до 6.4–7.1‰) (табл. 1). В том же направлении возрастает величина $\delta^{18}\text{O}$ плагиоклаза (от 5.4 до 6.2–7.8‰), а величина $\delta^{18}\text{O}$ фенокристов плагиоклаза практически повторяет состав матрикса породы. Величина $\delta^{18}\text{O}$ магнезиального оливина ($Fo = 74-79$) из щелочных базальтов (5.34–5.35‰) соответствует верхней границе значений, установленных для оливина мантийных перидотитов ($5.14 \pm 0.24\text{‰}$; Matthey et al., 1994). Величина $\delta^{18}\text{O}$ фаялита ($Fo = 15-1$) из щелочных риолитов имеет значения, существенно ниже мантийного интервала (3.88–4.14‰). Таким образом, при переходе от щелочных базальтов к щелочным риолитам и увеличении величины $\delta^{18}\text{O}(m)$ значения $\delta^{18}\text{O}(Pl)$ возрастают, а значения $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ снижаются (рис. 3). Поскольку в том же направлении возрастает железистость оливина, возникает обратная связь величины $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ с железистостью или прямая связь с магнезиальностью оливина.

Для всех изученных образцов наблюдается явное отсутствие изотопного равновесия кислорода между фенокристами оливина и матриксом породы. Изотопное равновесие кислорода отсутствует также и между фенокристами оливина и плагиоклаза. Приведенные в табл. 2 оценки температуры по термометрической зависимости для пары плагиоклаз–оливин (Chacko et al., 2001) являются нереальными: для щелочных базальтов они слишком высокие, а для щелочных риолитов – слишком низкие (табл. 2). Совпадение с оценками, прове-

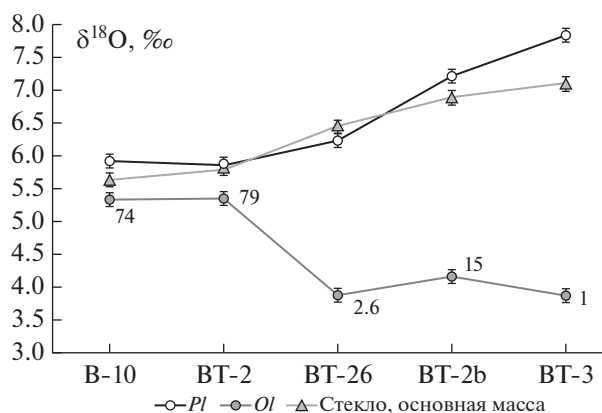


Рис. 3. Изотопный состав кислорода плагиоклаза, оливина и матрикса пород (стекло, основная масса). Цифры – содержание форстеритового минала в оливине (Fo).

денными по изучению расплавных включений (Андреева и др., 2018), наблюдается только в образце комендитов BT-2b, но оно может оказаться случайным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка объемного изотопного равновесия кислорода между фенокристами и матриксом породы

Основная особенность, обнаруженная нами в изотопных характеристиках лав вулкана Чанбайшань, состоит в том, что объемное изотопное равновесие кислорода с матриксом явно отсутствует для фенокристов оливина. Вполне вероятно, что оно отсутствует и для фенокристов плагиоклаза, что можно (в первом приближении) проверить расчетом. Нами были рассчитаны величины $\delta^{18}\text{O}$ для фенокристов плагиоклаза и оливина, соответствующие изотопному равновесию с матриксом породы. В расчете требовалось учесть варьирующий макроэлементный состав матрикса породы, который по мере дифференциации магм вулкана Чанбайшань приобрел контрастные составы – от трахиандезибазальтов до комендитов и пантеллеритов.

Несмотря на высокую изученность изотопного фракционирования кислорода в порообразующих минералах, информации об изотопном фракционировании кислорода в силикатных расплавах разного состава недостаточно. Экспериментальные оценки равновесных коэффициентов фракционирования для расплавов отрывочны (Kyser et al., 1998; Lester et al., 2013; Stolper, Epstein, 1991; Palin et al., 1996; Matthews et al., 1994; Appo et al., 2003), а теоретические расчеты отсутствуют в связи с недостаточной изученностью структуры силикатных расплавов (Арискин, Поляков, 2008). Неопределенность в отношении оценок факторов фракционирования кислорода в расплавах

Таблица 3. Расчет равновесного фракционирования изотопов кислорода в системе фенокрист–расплав через $\delta^{18}\text{O}$ индекс породы

$10^3 \text{Ln } \alpha (Pl-L)^*$	B-10	BT-2	BT-26	BT-2b	BT-3
$10^3 \text{Ln } \alpha (Pl-L)$ измеренное	0.28	0.06	-0.21	0.32	0.75
$10^3 \text{Ln } \alpha (Ol-L)$ измеренное	-0.30	-0.46	-2.56	-2.76	-3.21
$\delta^{18}\text{O}$ индекс породы (расплава)	0.8465	0.8486	0.9085	0.9265	0.9148
$10^3 \text{Ln } \alpha (Pl-L)$ расчет*	0.04	-0.04	0.17	0.36	0.19
$10^3 \text{Ln } \alpha (Ol-L)$ расчет*	-0.94	-0.95	-1.31	-2.40	-1.38

* Расчет по уравнениям из работы (Zhao, Zheng, 2003).

обычно решается путем аппроксимаций. Для этого можно применить либо пересчет расплава на нормативный минеральный состав (Eiler, 2001; Bucholz et al., 2017), либо использовать геохимические индексы, такие как индекс Гарлика (Garlick, 1966) или полуэмпирический изотопный индекс $\delta^{18}\text{O}$ (Zhao, Zheng, 2003). Аппроксимация расплава нормативным минеральным составом с вычислением средневзвешенного коэффициента фракционирования для отдельных минералов, чаще всего, используется для расплавов основного состава (Eiler, 2001; Bindeman et al., 2008; Bucholz et al., 2017). Как было показано в эксперименте, для стекол базальтового состава этот метод аппроксимации для предсказания факторов изотопного фракционирования кислорода оказался приемлемым (Arraona et al., 2003; Дубинина, Борисов, 2018). Однако для щелочных пород пересчет на нормативный минеральный состав не является тривиальным и часто приводит к экзотическим минеральным ассоциациям, для которых нет надежных изотопных геотермометров. Например, при пересчете химического состава пантеллерита (обр. BT-3) на нормативный минеральный состав получается минеральная ассоциация кварц-ортоклаз-альбит-акмит. В модальном минеральном составе этого образца присутствуют анортоклаз, фаялит, феррогеденбергит, ильменит, титаномагнетит и редкоземельный апатит. Следовательно, этот подход неудобен для щелочных пород, и более приемлемым является использование геохимических индексов, например изотопного индекса $\delta^{18}\text{O}$ (Zheng, 1993), с помощью которого можно рассчитать факторы изотопного фракционирования кислорода, исходя из макрокомпонентного химического состава породы (Zhao, Zheng, 2003). Нами была рассчитана величина изотопного индекса $\delta^{18}\text{O}$ по макроэлементному составу породы, приведенному в табл. 1 для каждого образца. Изотопные индексы $\delta^{18}\text{O}$ для фенокристов оливина были рассчитаны как средневзвешенные величины по соотношению минералов форстерита и фаялита, для фенокристов плагиоклаза – по содержанию альбита и анортита (табл. 2). Термометрические зависимости факторов фракционирования

для чистых крайних членов оливина (фаялит, форстерит) и плагиоклаза (альбит, анортит) были приняты согласно уравнениям (Zheng, 1993). Расчет проведен для температур, определенных при изучении расплавных включений в каждом образце (табл. 2).

Как показывает расчет, во всех образцах объемное изотопное равновесие кислорода фенокристов оливина с матриксом породы явно нарушено, для фенокристов плагиоклаза нарушение изотопного равновесия с матриксом проявлено в минимальной степени, некоторый разброс относительно ожидаемых равновесных значений наблюдается только для щелочных риолитов (табл. 3, рис. 4). По-видимому, скорости диффузии кислорода в плагиоклазе достаточно высокие, чтобы обеспечить равновесие между этим минералом и матриксом высокотемпературных (1180–1200°C, табл. 2) щелочных базальтов. Снижение температуры кристаллизации щелочных риолитов (в среднем на 150°C) могло повлиять на скорость диффузии кислорода в плагиоклазе и привести к небольшому отклонению этого минерала от равновесия с матриксом. В отличие от плагиоклаза, измеренные значения величины $\delta^{18}\text{O}$ оливина существенно отклоняются как в большую, так и в меньшую сторону от предполагаемых равновесных значений. На рис. 4 видно, что фенокристы оливина находятся за пределами объемного равновесия с матриксом как в щелочных базальтах, так и в щелочных риолитах.

Нарушение объемного изотопного равновесия кислорода по локально-равновесному механизму

В качестве причины нарушения объемного изотопного равновесия кислорода между фенокристами оливина и расплавом можно рассмотреть механизм, подразумевающий локальное изотопное равновесие между поверхностью растущего кристалла и расплавом, и отсутствие объемного изотопного равновесия из-за низкой скорости диффузии кислорода в кристалле в процессе роста. Если во время роста изменяется величина $\delta^{18}\text{O}$ расплава и(или) коэффициент фракционирования

ния минерал–расплав, то в фенокристах минерала с низкими скоростями диффузии центральные части кристаллов могут не находиться в равновесии с расплавом. При таком механизме должна наблюдаться закономерная связь изотопного состава кислорода неравновесного минерала с изотопным составом кислорода среды кристаллизации (Dubinina, Lakshtanov, 1997). Согласно уравнению материального баланса, изотопный состав кислорода исходного расплава до начала кристаллизации (δ_0) можно записать как сумму:

$$\delta_0 = \delta_m(1 - m) + \overline{\delta_f}m, \quad (1)$$

где δ_m и δ_f – изотопный состав кислорода матрикса породы и фенокристов, m – массовая доля кислорода, находящегося в фенокристах минерала, верхняя черта обозначает усредненный изотопный состав кислорода по массе кислорода фенокристов:

$$\overline{\delta_f} = \frac{1}{m} \int_0^m (\delta_m + \Delta_{f-m}) dm. \quad (2)$$

В уравнении (2) изотопный состав кислорода кристаллизующегося минерала в любой момент процесса кристаллизации задается локальным равновесием с расплавом через равновесный изотопный сдвиг кислорода Δ_{f-m} . Комбинируя (1) и (2) и дифференцируя по m , получаем уравнение, описывающее изменение изотопного состава кислорода расплава:

$$\frac{d\delta_m}{dm} = -\frac{\Delta_{f-m}}{(1 - m)}. \quad (3)$$

Решением этого уравнения при условии, что на момент начала кристаллизации ($m = 0$) изотопный состав кислорода расплава (δ_m) был равен исходному составу (δ_0), является:

$$\delta_m = \delta_0 + \text{Ln}(1 - m). \quad (4)$$

Из комбинации данного уравнения с уравнением материального баланса (1) можно выразить интегральный (или усредненный) изотопный состав кислорода фенокристов минерала, который соответствует значению величины $\delta^{18}\text{O}$, измеряемой в образце методом классического изотопного анализа кислорода:

$$\overline{\delta_f} = \delta_0 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Delta_{f-m} \text{Ln}(1 - m). \quad (5)$$

Уравнения (1)–(5) описывают систему, в которой не учитываются изменения температуры (т.е. величина Δ_{f-m} постоянна) и одновременная кристаллизация двух и более минералов. Однако для иллюстрации направления и масштаба ожидаемого изотопного сдвига в фенокристах такой расчет пригоден. Для расчета было задано линейное изменение величины $\delta^{18}\text{O}(m)$ от 5.6 до 7.1‰ (т.е. в

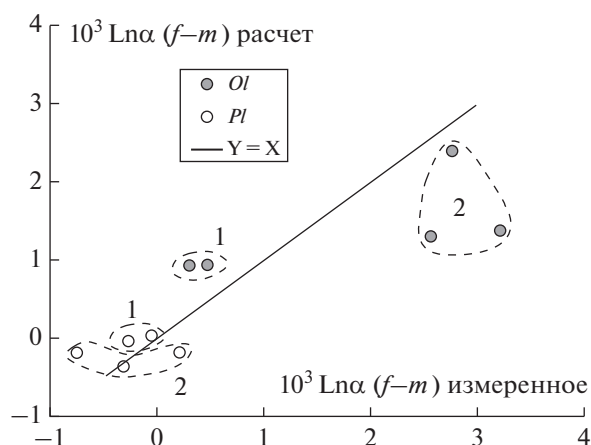


Рис. 4. Сопоставление измеренного фракционирования в системе фенокрист–расплав в лавах вулкана Чанбайшань с равновесными коэффициентами фракционирования, рассчитанными через изотопный индекс $I^{18}\text{O}$ (Zheng, 1993, Zhao, Zheng, 2003). Пунктиром околонуены поля, относящиеся к образцам щелочных базальтов (1) и щелочных риолитов (2).

диапазоне измеренных значений величины $\delta^{18}\text{O}(m)$ и линейное изменение соотношения масс вкрапленников оливина и плагиоклаза от $\{X_{Ol} = 0.6, X_{Pl} = 0.4\}$ в щелочных базальтах до $\{X_{Ol} = 0.1, X_{Pl} = 0.9\}$ в щелочных риолитах. Величины изотопного фракционирования для систем оливин–расплав и плагиоклаз–расплав приняты постоянными, равными -1.1‰ и -0.1‰ соответственно. На рис. 5 приведены наблюдаемые вариации величины $\delta^{18}\text{O}$ фенокристов оливина и плагиоклаза ($\delta^{18}\text{O}(f)$) в лавах вулкана Чанбайшань относительно изотопного состава кислорода матрикса породы, $\delta^{18}\text{O}(m)$. На ту же диаграмму нанесены расчетные линии изменения величин $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ и $\delta^{18}\text{O}(Pl)$, отвечающие объемному равновесию с расплавом (сплошные линии 1 и 3) и линии изменения этих величин для случая, когда выполняется условие локального изотопного равновесия, но отсутствует объемное диффузионное уравнивание минерала–фенокриста с расплавом (пунктирные линии 2 и 4). Использование постоянной величины равновесного изотопного фракционирования между фенокристом и расплавом является допущением, однако вариации этой величины, как следует из табл. 3, невелики, и расчетные линии на рис. 5 дают представление о направлении и примерной величине ожидаемых изотопных сдвигов в минералах–фенокристах при локально-равновесном механизме нарушения объемного изотопного равновесия кислорода. Измеренные значения величины $\delta^{18}\text{O}(Pl)$ на рис. 5 группируются вдоль расчетной линии объемного равновесия с расплавом, хотя в области наиболее дифференцированных пород возникает тенденция к удалению со-

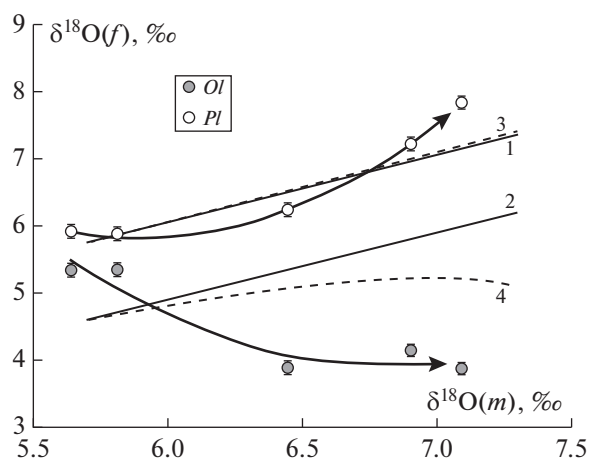


Рис. 5. Изменение изотопного состава кислорода в минералах — фенокристаллах ($\delta^{18}\text{O}(f)$) в зависимости от изотопного состава кислорода матрикса ($\delta^{18}\text{O}(m)$) породы.

Линии со стрелками — наблюдаемая эволюция изотопных параметров фенокристов оливина и плагиоклаза по мере дифференциации расплавов вулкана Чанбайшань. Расчетные линии объемного равновесия с расплавом: 1 — плагиоклаза, 2 — оливина. Пунктир — расчетные линии изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ фенокристов, для которых выполняется локальное изотопное равновесие и отсутствует диффузионное объемное изотопное уравнивание с расплавом: 3 — расчет для плагиоклаза, 4 — для оливина (см. текст). При расчете было задано линейное изменение величины $\delta^{18}\text{O}(m)$ и линейное изменение соотношения масс вкрапленников оливина и плагиоклаза от $\{X_{Ol} = 0.6, X_{Pl} = 0.4\}$ в щелочных базальтах до $\{X_{Ol} = 0.1, X_{Pl} = 0.9\}$ в щелочных риолитах. Величины изотопного фракционирования оливин—расплав и плагиоклаз—расплав, приняты постоянными, равными (-1.1‰) и (-0.1‰) соответственно. Погрешность измерений величин $\delta^{18}\text{O}$ не превышает размер значков на диаграмме.

ставов плагиоклаза от линии равновесия. Тем не менее поведение величины $\delta^{18}\text{O}(Pl)$ неплохо укладывается в схему диффузионного поддержания равновесия кислорода растущего фенокристалла плагиоклаза с окружающим расплавом, чему могут способствовать как высокие скорости диффузии кислорода в плагиоклазе, так и низкие значения коэффициента фракционирования кислорода в системе плагиоклаз—расплав (табл. 3).

Можно было бы ожидать, что значения величины $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ будут группироваться вдоль линии, описывающей локально-равновесное нарушение объемного изотопного равновесия с расплавом (пунктир 4 на рис. 5), поскольку оливин отличается низкими скоростями диффузии кислорода. Однако измеренные значения $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ в щелочных базальтах отклоняются в большую сторону, а $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ щелочных риолитов — в меньшую сторону от расчетных кривых (линии 3 и 4 на рис. 5). То, что значения величины $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ не описыва-

ются локально-равновесной моделью, приводит к выводу об отсутствии не только объемного, но и локального равновесия в системе оливин—расплав, по крайней мере, с точки зрения имеющихся подходов к оценкам величины равновесного распределения изотопов кислорода в системе минерал—расплав.

Изменение магнезиальности оливина и контаминация субстратом с низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$

Значения величины $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ снижаются на фоне перехода от основных к кислым разностям лав вулкана Чанбайшань, в то время как в матриксе породы величина $\delta^{18}\text{O}$ возрастает. Поскольку в том же направлении снижается магнезиальность оливина, наблюдается прямая связь между величиной $\delta^{18}\text{O}$ и магнезиальностью оливина. Подобная прямая связь наблюдалась и в дифференцированных базальтовых сериях (Genske et al., 2013; Day et al., 2014; Wang et al., 2015; Nardini et al., 2009). В случае лав вулкана Чанбайшань магнезиальность оливина очень существенно варьирует — содержание форстеритового минала изменяется от 1 до ≈ 80 мол. % (табл. 2). Наиболее простым объяснением возникающей связи, на первый взгляд, могло быть влияние состава оливина на фракционирование изотопов кислорода между этим минералом и расплавом. Следует отметить, что изотопный сдвиг кислорода, связанный с заменой Mg на Fe в оливине, невелик. Из термометрических зависимостей изотопного фракционирования кислорода для чистого фаялита и чистого форстерита (Zheng, 1993) следует, что в области высоких температур равновесное фракционирование между форстеритом и фаялитом составляет 0.19‰ при 800°C и 0.17‰ при 1200°C . Следовательно, объяснить существенные сдвиги величины $\delta^{18}\text{O}$ в оливине (более чем на 1‰) только за счет изменения содержания форстеритового минала в минерале не представляется возможным.

При нормальной кристаллизационной дифференциации связь величины $\delta^{18}\text{O}$ с магнезиальностью оливина должна быть отрицательной, поскольку одновременно происходит как снижение магнезиальности, так и возрастание величины $\delta^{18}\text{O}$ расплава за счет удаления из него оливина (Genske et al., 2013). Когда же наблюдается прямая связь этих величин (обычно выраженная в понижении величины $\delta^{18}\text{O}$ оливина из более дифференцированных разностей пород), для ее объяснения часто привлекается механизм контаминации мантийных расплавов гидротермально-измененным субстратом с низкими значениями величины $\delta^{18}\text{O}$, причем часто этот процесс относят к зоне генерации расплавов. Для этого рассматриваются геологические модели, подразумевающие участие

изотопно-облегченного субстрата в генерации магматических расплавов либо в магматической камере, либо за ее пределами (Bindeman et al., 2008; Cheong et al., 2017).

Для вулкана Чанбайшань участие субстрата, обедненного тяжелым изотопом ^{18}O , предлагалось для объяснения низких величин $\delta^{18}\text{O}$ циркона из лав извержения 946 г. н. э. (от 3.69 до 5.03‰, Cheong et al., 2017). Авторы рассмотрели два варианта – плавление гидротермально измененного стагнированного слэба и процесс “поглощения” поступающими в магматическую камеру расплавами ранее закристаллизованных пород ее стенок, предварительно проработанных гидротермальными флюидами метеорного происхождения. Однако в цитируемой работе обсуждались только изотопные данные для циркона, величина $\delta^{18}\text{O}$ матрикса породы не изучалась, и данных только по изотопному составу кислорода циркона недостаточно, чтобы подтвердить или опровергнуть вовлечение субстрата с аномальным изотопным составом кислорода в процесс генерации расплавов.

Наши данные показывают явную противоречивость идеи контаминации субстратом с низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ магм вулкана Чанбайшань, о чем свидетельствуют измеренные величины $\delta^{18}\text{O}$ в матриксе пород ($\delta^{18}\text{O}(m)$ возрастает от 5.64 до 7.09‰). При этом низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются только фенокристы оливина и только в кислых лавах, в то время как в щелочных базальтах величина $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ имеет нормальные (мантийные) значения. Среди большого числа изотопных определений кислорода в валовых пробах лав вулкана Чанбайшань (Сахно, 2007) также не присутствуют низкие значения величины $\delta^{18}\text{O}$. Не исключено, что данные, полученные для циркона (Cheong et al., 2017), отражают протекание тех же процессов нарушения изотопного равновесия кислорода между фенокристами и расплавом, которые обсуждаются в настоящей работе для оливина.

Степень полимеризации и изотопный состав кислорода расплавов

Возрастание величины $\delta^{18}\text{O}$ в матриксе породы, связанное, по-видимому, с процессами кристаллизационной дифференциации, сопровождается изменением не только химического состава расплавов, но и степени их полимеризации. Параметром, который отражает степень полимеризации расплавов, является отношение NBO/T , т.е. отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу катионов, находящихся в тетраэдрической координации (Mysen, 1997; Mysen et al., 1985; Mysen, Richet, 2005). Как было показано экспериментально, силикатные расплавы обладают разной способностью к концентрации тяже-

лого изотопа ^{18}O в зависимости от степени полимеризации (Дубинина, Борисов, 2018), при этом величина изотопного сдвига кислорода относительно референтной фазы обратно пропорциональна величине отношения NBO/T . Другими словами, чем более полимеризован расплав, тем выше должна быть в нем концентрация изотопа ^{18}O по отношению к одной и той же референтной фазе (расплаву или минералу).

В лавах вулкана Чанбайшань, связанных единым процессом кристаллизационной дифференциации, наблюдается широкий интервал составов и, следовательно, степени полимеризации – величина NBO/T варьирует почти на порядок – от 0.112 в щелочно-салических разностях до 1.118 в щелочных базальтах (табл. 1). Если выбрать в качестве референтной фазы образец наименее полимеризованного трахиандезибазальта с наибольшим отношением $\text{NBO/T} = 1.118$ (обр. ВТ-2 в табл. 1), то природные данные для остальных лав вулкана можно сравнить с экспериментальной зависимостью, опубликованной в (Дубинина, Борисов, 2018). На рис. 6 приведены величины изотопного сдвига кислорода в лавах вулкана Чанбайшань относительно обр. ВТ-2. Для сравнения на диаграмму нанесены экспериментальные данные, где изотопный сдвиг был рассчитан относительно гапобазальта, имеющего отношение $\text{NBO/T} = 0.91$ (Дубинина, Борисов, 2018), близкое к таковому в обр. ВТ-2. Экспериментальные точки в координатах $\Delta_{\text{L-DA}}-\text{NBO/T}$ (рис. 6) аппроксимируются линейным уравнением:

$$\Delta_{\text{L-DA}} = -1.5(\pm 0.36)\left(\frac{\text{NBO}}{\text{T}}\right) + 1.4(\pm 0.35), \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{L-DA}}$ – разница в значениях величины $\delta^{18}\text{O}$ в силикатном расплаве и в расплаве диопсид-анортитовой эвтектики (DA), который служил референтной фазой в эксперименте (Дубинина, Борисов, 2018).

Как видно из сравнения данных, природные лавы вулкана Чанбайшань располагаются в пределах экспериментального тренда на рис. 6. Конечно, такое непосредственное сравнение имеет элемент условности, поскольку оценки температуры формирования пород (700–1200°C, Андреева и др., 2018) отличаются от температуры эксперимента (1500°C, Дубинина, Борисов, 2018). Кроме того, в эксперименте исследовались составы, не содержащие щелочей, в то время как все изученные породы вулкана Чанбайшань являются дифференциатами щелочного ряда. Следует отметить, что наблюдаемое соответствие природных и экспериментальных данных служит дополнительным аргументом в пользу того, что крайние дифференциаты щелочных лав вулкана Чанбайшань действительно являются производными одного и того же магматического расплава, и что значимой контаминации магм вулкана на стадии дифференциации, по-видимому, не было.

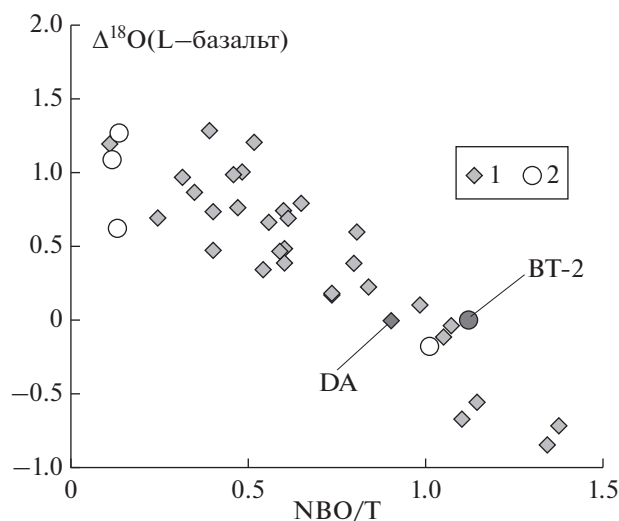


Рис. 6. Изотопное фракционирование кислорода в расплавах в зависимости от отношения NBO/T: 1 – экспериментальные данные по фракционированию изотопов кислорода в силикатных расплавах относительно гаплогабазальта (DA) при 1500°C (Дубинина, Борисов, 2018); 2 – изотопное фракционирование кислорода в лавах вулкана Чанбайшань относительно образца трахибазальта BT-2.

Влияние степени полимеризации расплава на изотопный состав кислорода фенокристов

Как следует из изложенного выше, ни изменение магнезиальности оливина, ни локально-равновесный механизм нарушения изотопного равновесия кислорода, ни участие изотопно-легкого субстрата не могут объяснить снижение значения величины $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ на 1.5‰ по мере перехода от щелочных базальтов к кислым разновидностям изученных лав. На самом деле, если учесть изменение величины $\delta^{18}\text{O}(m)$, различие изотопного состава кислорода оливина между крайними разностями пород составляет около 3‰. Это очень большой изотопный сдвиг для оливина, что предполагает влияние дополнительных, не учитываемых нами факторов. Прежде всего, к таким факторам можно отнести кинетический изотопный эффект (КИЭ), к которому может привести быстрая кристаллизация минерала. Сохранность кинетического изотопного сдвига более вероятна в минералах с низкой скоростью диффузии кислорода. Это, на первый взгляд, может объяснить неравновесные соотношения величин $\delta^{18}\text{O}$ в системе оливин–расплав и минимальные отклонения от равновесия в системе плагиоклаз–расплав, установленные в лавах вулкана Чанбайшань. В случае проявления КИЭ должны наблюдаться сдвиги в сторону меньших значений величины $\delta^{18}\text{O}$ фенокрита относительно ожидаемого равновесного состава. Однако фракционирование между оливином и расплавом отклоняется как в меньшую, так и в большую сторону от предполагаемого равновесного значения

(рис. 4). Трудно предположить, что КИЭ проявился только в системе оливин–щелочной риолит и не проявился в системе оливин–щелочной базальт. Напротив, исходя из более высоких скоростей кристаллизации минералов в менее вязких щелочных базальтах, проявление КИЭ должно быть более вероятным в щелочных базальтах, а не наоборот.

В отличие от влияния магнезиальности оливина, на коэффициент фракционирования изотопов кислорода в системе оливин–расплав более интенсивно может влиять степень полимеризации расплавов, которая не учитывается при расчете факторов фракционирования по стандартным термометрическим уравнениям, а также при использовании существующих методов аппроксимации расплавов. Экспериментальные зависимости, полученные в широком диапазоне вариаций отношения NBO/T, позволили оценить направление и величину изотопного сдвига кислорода между двумя расплавами (Борисов, Дубинина, 2014; Дубинина, Борисов, 2018). Чтобы применить эти данные к системе минерал–расплав, не хватает соответствующих экспериментальных калибровок. Однако в первом приближении, можно попытаться оценить направление и масштаб изотопных сдвигов в минералах–фенокристах, вызванных изменением степени полимеризации расплавов. Для этого мы использовали экспериментальную зависимость изотопного сдвига кислорода между расплавами от NBO/T, описываемую уравнением (6). Для перехода к системе минерал–расплав было принято допущение, что способность концентрировать изотоп ^{18}O у кварца и расплава, состоящего только из SiO_2 , одинакова. Это допущение является условным, поскольку эксперимент по обмену SiO_2 -стекла с CO_2 при 550–950°C (Stolper, Epstein, 1991) показал, что по сравнению с кристаллическим кварцем силикатное стекло обогащено на 0.3–0.6‰. Тем не менее, имея в виду оценочный характер расчета, данным эффектом можно пренебречь. Кварц же удобен тем, что он является фазой с нулевым отношением NBO/T, так как содержит только кислород, связанный с катионами кремния, находящимися в тетраэдрической координации. Согласно уравнению (6), величина изотопного сдвига кислорода между кварцем и расплавом DA (Δ_{Qz-DA}) должна составлять около 1.4‰, т.е.:

$$\delta_{DA} = \delta_{Qz} - 1.4. \quad (7)$$

При комбинации уравнений (6) и (7) получаем выражение, описывающее зависимость изотопного состава кислорода кварца от величины $\delta^{18}\text{O}$ расплава (δ_L) и степени его полимеризации, (NBO/T)_L:

$$\delta_{Qz} = \delta_L + 1.5 \left(\frac{\text{NBO}}{\text{T}} \right)_L. \quad (8)$$

Далее можно воспользоваться любыми известными термометрическими зависимостями кварц–

минерал, например, согласованными уравнениями для высокотемпературных (>600°C) равновесий (Chacko et al., 2001; Valley, 2003), которые в общем виде могут быть записаны как:

$$10^3 \text{Ln}\alpha(Qz\text{-Min}) = A_{Qz\text{-Min}} \times 10^6 T^{-2} \approx \delta_{Qz} - \delta_{\text{Min}}, \quad (9)$$

где $A_{Qz\text{-Min}}$ – соответствующий коэффициент термометрического уравнения, T – абсолютная температура (К). Комбинация (8) и (9) дает уравнение, по которому можно рассчитать изотопный состав кислорода минерала, равновесного с расплавом, если известна температура, отношение NBO/T и изотопный состав кислорода расплава (δ_L):

$$\delta_{\text{Min}} = \delta_L - 10^3 \text{Ln}\alpha(Qz\text{-Min}) + 1.5 \left(\frac{\text{NBO}}{T} \right). \quad (10)$$

Для каждого изученного образца лав вулкана Чанбайшань по уравнению (10) был рассчитан изотопный состав кислорода фенокристов оливина и плагиоклаза при температурах, приведенных в табл. 2. Для вычисления величин $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ и $\delta^{18}\text{O}(Pl)$ были использованы термометрические зависимости для минеральных пар $Qz\text{-Ab}$, $Qz\text{-An}$ и $Qz\text{-Fo}$ (Chacko et al., 1989), поправка на содержание фаялита в оливине была введена согласно (Zheng, 1993). Результаты расчета, приведенные на рис. 7, в принципе, соответствуют наблюдаемым изотопным соотношениям кислорода в фенокристах оливина и матрице изученных лав. Небольшие расхождения с наблюдаемыми величинами $\delta^{18}\text{O}$ могут быть вызваны несколькими причинами. К ним относятся определенная условность расчетных оценок по уравнению (5), возможные погрешности оценок температуры по расплавленным включениям, а также формальность расчета отношения NBO/T, особенно в кислых щелочных расплавах (Mysen et al., 1985; Mysen, 1990, 1997; Mysen, Richet, 2005). Кроме того, экспериментальные данные получены для системы, не содержащей щелочей (Дубинина, Борисов, 2018; Борисов, Дубинина, 2014), в то время как все изученные образцы являются щелочными породами. Тем не менее для щелочных базальтов наблюдается хорошее соответствие расчетных и измеренных величин $\delta^{18}\text{O}(Ol)$ и $\delta^{18}\text{O}(Pl)$. В области щелочно-салических составов разброс оценок существенно больше. Однако основной вывод, следующий из данного расчета, состоит в том, что низкие, вплоть до 3‰, величины $\delta^{18}\text{O}$ в железистом оливине из щелочно-салических лав вулкана Чанбайшань, положительная корреляция величины $\delta^{18}\text{O}$ и магнезиальности оливина (рис. 7б) могут возникать закономерно, исключительно за счет изменения степени полимеризации расплавов в ходе кристаллизационной дифференциации.

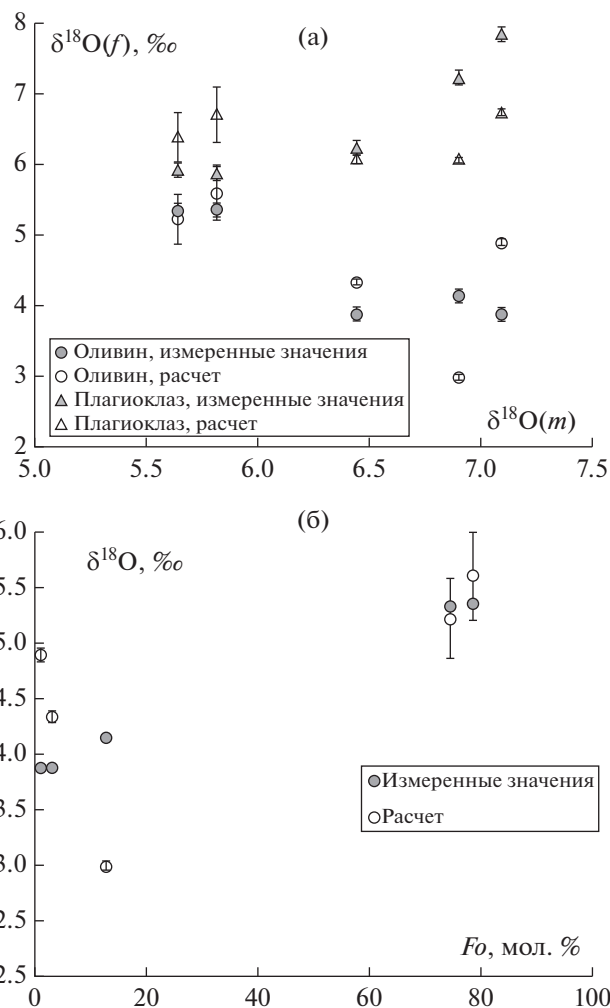


Рис. 7. Изотопный состав кислорода в фенокристах оливина и плагиоклаза лав вулкана Чанбайшань в зависимости от изотопного состава кислорода матрикса пород (а) и соотношение величин $\delta^{18}\text{O}$ и магнезиальности оливина (б). Расчет проведен по уравнению (5), на основе экспериментальной зависимости изотопного кислородного сдвига между силикатными расплавами в зависимости от отношения NBO/T (Дубинина, Борисов, 2018), см. текст. Погрешность измерений величин $\delta^{18}\text{O}$ и магнезиальности оливина не превышает размеры значков на диаграмме, вертикальные планки погрешности расчета указаны в соответствии с вариациями углового коэффициента в уравнении (6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов изучения изотопного состава кислорода в дифференцированных щелочных породах вулкана Чанбайшань показывает, что процессы изотопного уравнивания кислорода в системе фенокрист–расплав в быстро остывающих породах нельзя описать в рамках простых моделей. С точки зрения существующих представлений о величинах равновесного фракционирования изотопов кислорода в системе фе-

нокрист–расплав (например, Zhao, Zheng, 2003) ситуация с лавами вулкана Чанбайшань предполагает, что фенокристы плагиоклаза близки к изотопному равновесию с матриксом породы или расплавами, чему способствуют высокие скорости диффузии кислорода в плагиоклазе. Фенокристы оливина, напротив, кристаллизовались далеко от условий изотопного равновесия кислорода с матриксом породы или расплавом. Исходя из известных величин изотопного фракционирования кислорода в системе оливин–расплав, согласно (Zhao, Zheng, 2003), необходимо принять, что кристаллизация оливина должна была происходить с кинетическим изотопным эффектом, который впоследствии не был скомпенсирован путем диффузионного обмена с окружающим матриксом породы или расплавом из-за низкой скорости диффузии кислорода в оливине. Такой вариант развития событий возможен, но некоторые наблюдаемые черты изотопного распределения кислорода между матриксом породы и оливином не укладываются в представление о кинетическом изотопном эффекте.

Нами рассмотрен альтернативный подход к оценке изотопного равновесия кислорода между фенокристами минералов и расплавом, суть которого сводится к учету степени полимеризации расплава. Этот подход предполагает, что фракционирование изотопов кислорода в системе фенокрист–расплав может быть описано уравнением, содержащим два параметра – коэффициент фракционирования кварц–минерал ($\alpha(Qz-Min)$) и степень полимеризации расплава, выраженную через отношение NBO/T. Первый параметр чувствителен к температуре, второй – к химическому составу и структуре силикатного расплава. Возможно, что данный подход окажется универсальным для оценки фракционирования изотопов кислорода в системе минерал–расплав, но для дальнейшей разработки этого подхода необходимо ввести в уравнение соответствующие коэффициенты или члены, которые учитывают зависимость отношения NBO/T от температуры и давления, поскольку степень полимеризации расплава, безусловно, от них зависит.

Предложенный подход может оказаться перспективным для решения петрологических задач с использованием изотопно-геохимических характеристик оливина. Возможно, не менее перспективным будет применение данного подхода к изотопно-геохимическим характеристикам циркона, обладающего высоким коэффициентом фракционирования с кварцем (Valley et al., 2003; Qin et al., 2016). Предложенное уравнение для расчета влияния степени полимеризации расплава на величину $\delta^{18}O$ минерала–фенокриста показывает, что максимальных изотопных эффектов можно ожидать для минералов, имеющих высокий коэффициент фракционирования с кварцем. Проявлению данных эффектов способствует высокая степень полимеризации расплава (т.е. низкое отношение NBO/T). При кристаллизации минерала,

имеющего низкий коэффициент фракционирования с кварцем (кислых плагиоклазов, светлых слюд), что, как правило, имеет место в кислых расплавах с низким отношением NBO/T, поправка на отношение NBO/T будет небольшой по величине. Исходя из знака этой поправки, можно предсказать, например, что с уменьшением степени полимеризации расплава величины $\delta^{18}O$ в фенокристах плагиоклаза могут становиться более высокими по сравнению с величинами, ожидаемыми в соответствии с равновесием.

Учет изменения степени полимеризации расплава в ходе дифференциации позволяет объяснить возникновение положительной корреляции величины $\delta^{18}O$ и магнезиальности оливина в лавах вулкана Чанбайшань. Более того, в рамках предложенного подхода наблюдаемое снижение значений величины $\delta^{18}O$ в железистых оливинах из щелочно-салических лав вулкана является не только объяснимым, но и закономерным. Полученные выводы могут исключить необходимость привлечения сложных геологических моделей, подразумевающих вовлечение субстрата с низкими значениями величины $\delta^{18}O$ либо эпизоды гидротермальной активности в процессе генерации магматических расплава вулкана Чанбайшань.

Благодарности. Авторы благодарны рецензентам за уместные замечания, которые, как мы надеемся, значительно улучшили настоящую работу.

Источники финансирования. Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-17-00126). Петрографическое и минералогическое изучение образцов проведено при частичной поддержке гранта Президента МК-2419.2019.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Андреева И.А. и др. Состав и источники магм вулкана Чанбайшань Тяньчи (Китай–Северная Корея) // Докл. АН. 2014. Т. 456. № 2. С. 200–206.
- Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Андреева И.А., Борисовский С.Е. Магматическая эволюция вулкана Чанбайшань Тяньчи (Китай–Северная Корея) по данным изучения расплавных и флюидных включений // Петрология. 2018. Т. 26. № 5. С. 535–566.
- Арискин А.А., Поляков В.Б. Моделирование молекулярно-массовых распределений и оценка концентрации иона O^{2-} в полимеризованных силикатных расплавах // Геохимия. 2008. № 5. С. 467–486.
- Борисов А.А., Дубинина Е.О. Влияние структурообразующих катионов на фракционирование изотопов кислорода между силикатными расплавами: экспериментальное исследование при 1400–1570°C // Петрология. 2014. Т. 22. № 4. С. 380–404.
- Дубинина Е.О., Борисов А.А. Влияние структуры и состава силикатных расплава на изотопное фракционирование кислорода // Петрология. 2018. Т. 26. № 4. С. 426–441.
- Дубинина Е.О., Носова А.А., Авдеенко А.С., Аранович Л.Я. Изотопная (Sr, Nd, O) систематика высоко-Sr-Ba гранитоидов позднемиоценовых интрузивов района Кав-

- казских Минеральных Вод // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 227–256.
- Сахно В.Г. Вулкан Пектусан: хронология извержений, состав и эволюция магм на основе К-Аг-датирования и изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\delta^{18}\text{O}$ // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 2. С. 226–233.
- Сахно В.Г. Новейший и современный вулканизм Юга Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2008, 128 с.
- Ярмолюк В.В., Кудряшова Е.А., Козловский А.М. и др. Позднекайнозойская вулканическая провинция Центральной и Восточной Азии // Петрология. 2011. Т. 11. № 4. С. 341–362.
- Appora I., Eiler J.M., Matthews A., Stolper E.M. Experimental determination of oxygen isotope fractionations between CO_2 vapor and soda-melilite melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 459–471.
- Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of equilibrium constants for isotope exchange reactions // *J. Chemical Physics*. 1947. V. 15. P. 261–267.
- Bindeman I., Gurenko A., Sigmarsson O., Chaussidon M. Oxygen isotope heterogeneity and disequilibria of olivine crystals in large volume Holocene basalts from Iceland: Evidence for magmatic digestion and erosion of Pleistocene hyaloclastites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 4397–4420.
- Bucholz C.E., Jagoutz O., Van Tongeren J.A. et al. Oxygen isotope trajectories of crystallizing melts: Insights from modeling and the plutonic record // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 207. P. 154–184.
- Chacko T., Cole D.R., Horita J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geological systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 1–81.
- Chakraborty S. Diffusion coefficients in olivine, Wadsleyite and Ringwoodite // *Rev. Mineral. Geochem.* 2010. V. 72. P. 603–639.
- Cheong A.C., Sohn Y.K., Jeong Y.-J. et al. Latest Pleistocene crustal cannibalization at Baekdusan (Changbaishan) as traced by oxygen isotopes of zircon from the Millennium Eruption // *Lithos*. 2017. V. 284–285. P. 132–137.
- Cherniak D.J., Watson E.B. Diffusion in zircon // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. V. 53. № 1. P. 113–143.
- Clayton R.N., Kieffer S.W. Oxygen isotope thermometer calibrations // *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. Eds. H.P.Jr. Taylor, J.R. O'Neil, I.R. Kaplan. *Geochem. Soc. Spec. Publ.* 1991. № 3. P. 3–10.
- Day J.M.D., Peters B.J., Janney P.E. Oxygen isotope systematics of South African olivine melilitites and implications for HIMU mantle reservoirs // *Lithos*. 2014. V. 202–203. P. 76–84.
- DePaolo D.J. Trace element and isotopic effects of combined wall-rock assimilation and fractional crystallization // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 53. P. 189–202.
- Dodson M.H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1973. V. 40. P. 259–274.
- Dubinina E.O., Aranovich L.Y., van Reenen D.D. et al. Involvement of fluids in the metamorphic processes within different zones of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa: An oxygen isotope perspective // *Precamb. Res.* 2015. V. 256. P. 48–61.
- Dubinina E.O., Lakshatanov L.Z. A kinetic model of exchange in dissolution-precipitation processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 2265–2273.
- Eiler J.M. Oxygen isotope variations of basaltic lavas and upper mantle rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 319–364.
- Fan Q., Sui J.L., Wang T.H. et al. History of volcanic activity, magma evolution and eruptive mechanisms of the Changbai volcanic province // *Geol. J. China Universities*. 2007. № 13. P. 175–190.
- Farver J.R. Oxygen and hydrogen diffusion in minerals // *Earth, Environment, and Society Faculty Publ.* 2010. V. 2. https://scholarworks.bgsu.edu/sees_pub/2
- Farver J.R., Yund R.A. The effect of hydrogen, oxygen, and water fugacity on oxygen diffusion in alkali feldspar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 2953–2964.
- Garlick G.D. Oxygen isotope fractionation in magmatic rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1966. V. 1. P. 361–368.
- Genske F.S., Beier C., Haase K.M. et al. Oxygen isotopes in the Azores Islands: crustal assimilation recorded in olivine // *Geology*. 2013. V. 41. P. 491–494.
- Gérard O., Jaoul O. Oxygen diffusion in olivine // *J. Geophysical Res. Atmospheres*. 1989. V. 94 V. 2. № B4. P. 4119–4128.
- Gilotti B.J. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1986. V. 77. P. 218–228.
- Gilotti B.J., Semet M.P., Yund R.A. Studies in diffusion-III. Oxygen in feldspars: An ion microprobe determination // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 45–57.
- Günther T., Haase K.M., Junge M. et al. Oxygen isotope and trace element compositions of platiniferous dunite pipes of the bushveld complex, South Africa – Signals from a recycled mantle component? // *Lithos*. 2018. V. 310–311. P. 332–341.
- Jaoul O., Froidevaux C., Durham W.B., Michaut M. Oxygen self-diffusion in forsterite: Implications for the high temperature creep mechanism // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. V. 47. P. 613–624.
- Hsu Ch.-N., Chen J.-Ch., Ho K.-S. Geochemistry of Cenozoic volcanic rocks from Kirin Province, northeast China // *Geochem. J.* 2000. V. 34. P. 33–58.
- Kalamarides R.I. High-temperature oxygen isotope fractionation among the phases of the Kiglapait intrusion, Labrador, Canada // *Chem. Geol.* 1986. V. 58. P. 303–310.
- Kuritani T., Ohtani E., Kimura J.I. Intensive hydration of the mantle transition zone beneath China caused by ancient slab stagnation // *Nature Geoscience*. 2011. V. 4. P. 713–716.
- Kyser T.K., Leshner C.E., Walker D. The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 133. P. 373–381.
- Leshner C.E. Self-diffusion in Silicate Melts: Theory, Observations and Applications to Magmatic Systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2010. V. 72. P. 269–309.
- Lester G.W., Kyser T.K., Clark A.H. Oxygen isotope partitioning between immiscible silicate melts with H_2O , P and S // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 109. P. 306–311.
- Liu J., Chen Sh.-Sh., Guo Zh. et al. Geological background and geodynamic mechanism of Mt. Changbai volcanoes on the China-Korea border // *Lithos*. 2015. V. 236–237. P. 46–73.
- Liu R., Fan Q., Zheng X. et al. The magma evolution of Tianchi volcano, Changbaishan // *Science in China*. 1998. V. 41. № 4. P. 382–389.
- Mattey D., Lowry D., Macpherson C. Oxygen isotope composition of mantle peridotite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1994. V. 128. P. 231–241.

- Matthews A., Palin J.M., Epstein S., Stolper E.M. Experimental study of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ partitioning between crystalline albite, albitic glass and CO_2 gas // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 5255–5266.
- Muehlenbachs K., Kushiro I. Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates with CO_2 and O_2 // *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*. 1974. V. 73. P. 232–236.
- Mysen B.O. Relationships between silicate melt structure and petrologic processes // *Earth Sci. Rev.* 1990. V. 27. P. 281–365.
- Mysen B.O. Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 104–118.
- Mysen B.O., Richet P. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*. Amsterdam: Elsevier, 2005. 548 p.
- Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts // *Amer. Mineral.* 1985. V. 70. P. 88–105.
- Nardini I., Armienti P., Rocchi S. et al. Sr-Nd-Pb-He-O isotope and geochemical constraints on the genesis of Cenozoic magmas from the west Antarctic Rift // *J. Petrol.* 2009. V. 50. № 7. P. 1359–1375.
- Oppenheimer C., Wacker L., Xu J. et al. Multi-proxi dating the “Millennium eruption” of Changbaishan to late 946 CE // *Quaternary Sci. Rev.* 2017. V. 158. P. 164–171.
- Palin J.M., Epstein S., Stolper E. Oxygen isotope partitioning between rhyolitic glass/melt and CO_2 : An experimental study at 550–950°C and 1 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 1963–1973.
- Qin T., Wu F., Wu Z., Huang F. First principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite and zircon // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. P. 91.
- Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios in silicates and oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 1353–1357.
- Stolper E., Epstein S. An experimental study of oxygen isotope partitioning between silica glass and CO_2 vapor // *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. Eds. H.P.Jr. Taylor, J.R. O’Neil, I.R. Kaplan. 1991. V. 3. P. 35–51.
- Taylor H.P. The effects of assimilation of country rocks by magmas on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematic in igneous rocks // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1980. V. 47. P. 243–254.
- Valley J.W. Oxygen isotopes in zircon // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. V. 53. № 1. P. 343–385.
- Valley J.W. Stable isotope thermometry at high temperatures // *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 365–414.
- Valley J.W., Kitchen N., Kohn M.J. et al. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high precision and accuracy with laser heating // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 5223–5231.
- Wang X.-C., Wilde S.A., Qiu-Li Li, Ya-Nan Yang. Continental flood basalts derived from the hydrous mantle transition zone // *Nature Communications*. 2015. V. 6. P. 7700.
- Wei H., Taniguchi H., Miyamoto T. et al. Stratigraphic sequences and magmatic cycles of the Tianchi Volcano, Changbaishan // *Northeast Asian Studies*. 2007a. V. 11. P. 173–193.
- Wei H., Wang Y., Jin J. et al. Timescale and evolution of the intracontinental Tianchi volcanic shield and ignimbrite-forming eruption, Changbaishan, Northeast China // *Lithos*. 2007b. V. 96. Iss. 1–2. P. 315–324.
- Zhao Z.F., Zheng Y.F. Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks // *Chemical Geology*. 2003. V. 193. P. 59–80.
- Zheng Y.F. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 1079–1091.

Oxygen Isotope Fractionation between Phenocrysts and Melt: Equilibrium Estimations for the Alkaline Lavas of Changbaishan Volcano (Northeast China)

E. O. Dubinina¹, O. A. Andreeva¹, A. S. Avdeenko¹, I. A. Andreeva¹, and Ji Jianqing²

¹*Institute of Geology of ore deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of RAS, Moscow, Russia*

²*School of Earth and Space Sciences of Peking University, Peking, China*

The mechanisms of the occurrence of nonequilibrium oxygen isotope fractionation between phenocrysts and the rock groundmass (from alkaline basalts to alkaline rhyolites) of Changbaishan volcano are considered. In the basaltic trachyandesite-trachyte-comendite-pantellerite rock series, a regular increase of the $\delta^{18}\text{O}$ values of feldspar (from 5.4 to 7.8‰) and the rock groundmass (from 5.6 to 7.1‰) is observed. In the same rock series, the $\delta^{18}\text{O}$ values of olivine decrease from 5.35‰ (close to the mantle peridotites), to significantly lower values (3.88–4.14‰). Changes in olivine composition from the Mg-rich ($Fo = 74$ – 79) to almost pure fayalite ($Fo = 1$) were detected. A positive correlation is determined between the Mg-number and $\delta^{18}\text{O}$ of olivine. It is shown that feldspar and the rock groundmass are close to oxygen isotopic equilibrium, whereas oxygen isotopic equilibrium was not reached between olivine and the rock groundmass, as well as between olivine and feldspar. The main mechanisms leading to the oxygen isotopic disequilibrium in the mineral-melt system are considered. An approach to the estimation of oxygen isotope equilibrium between the phenocrysts and melts is proposed. It takes into account the degree of melt polymerization (NBO/T ratio). This approach allows to explain the positive correlation between $\delta^{18}\text{O}$ values and olivine Mg-numbers in the Changbaishan lavas, as well as the occurrence of low $\delta^{18}\text{O}$ values in ferrous olivine from alkaline-salic rocks, up to +3‰. The $\delta^{18}\text{O}$ values observed in the olivine and the rock groundmass reflect changes in the of melt polymerization degree during crystal fractionation. The proposed model does not require an additional geological process involving the participation of a low- $\delta^{18}\text{O}$ material in the formation of the Changbaishan differentiated rock series.

Keywords: oxygen isotope fractionation, phenocryst, melt, olivine, plagioclase, NBO/T, differentiation, Changbaishan volcano