

МИНЕРАЛОГИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТ

УДК: 25.00.04, 25.00.09

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ CO₂ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
(на примере включений в оливине Карымского вулкана, Камчатка)

Н.Л. Миронов¹, Д.П. Тобелко¹, С.З. Смирнов^{2,3}, М.В. Портнягин^{1,4}, С.П. Крашенинников¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

⁴ GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Germany

Углекислый газ (CO₂) является одним из главных летучих компонентов природных магм, однако оценка его исходных концентраций остается трудной задачей. Изучение расплавных включений в минералах позволяет получить прямую оценку содержания CO₂ в расплавах. Для точного определения его содержания в расплавных включениях необходим анализ концентрации CO₂ как в стекле, так и в дочерней флюидной фазе включений. В результате данного исследования получена калибровочная зависимость между плотностью CO₂ в интервале 0.01—0.22 г/см³ и расстоянием между его характеристическими пиками (диадами Ферми). Это расстояние было измерено с помощью конфокальной рамановской спектроскопии в пузырьках расплавных включений с известной плотностью CO₂. Точность определения плотности составляет ±0.03 г/см³. Полученная калибровка была применена для оценки плотности CO₂ в газовой фазе расплавных включений в магнезиальном оливине (Fo_{84.8-88.5}) из базальтов Карымского вулкана, Восточная Камчатка. Расчетная плотность составила 0.03—0.21 г/см³, что позволило впервые для Карымского вулкана оценить минимальное исходное содержание CO₂ в его родоначальных магмах как 0.45 мас. %.

Вместе с данными об исходном содержании воды (~4.5 мас. %) это свидетельствует о начале кристаллизации родоначальных магм Карымского вулкана при давлении не менее 7 кбар (>25 км). Для увеличения надежности метода оценки содержания CO₂ в газовой фазе расплавных включений в оливине предлагается проведение предварительного нагрева включений для полной гомогенизации флюидной фазы, а также определение размеров включений в трех измерениях. Проведенное исследование открывает перспективы надежной оценки содержания CO₂ в родоначальных магмах, глубины кристаллизации, степени дегазации магм, а также возможности сопоставления состава магматических флюидов и высоко-температурных вулканических газов.

Расплавные включения в оливине, флюид, рамановская спектроскопия, CO₂, родоначальные магмы, субдукционные зоны.

ESTIMATION OF CO₂ CONTENT IN THE GAS PHASE OF MELT INCLUSIONS
USING RAMAN SPECTROSCOPY: CASE STUDY OF INCLUSIONS IN OLIVINE
FROM THE KARYMSKY VOLCANO (*Kamchatka*)

N.L. Mironov, D.P. Tobelko, S.Z. Smirnov, M.V. Portnyagin, and S.P. Krasheninnikov

Carbon dioxide (CO₂) is one of the main volatile components of natural magmas, but estimation of its initial contents remains a challenge. Study of melt inclusions in minerals permits a direct estimation of the content of CO₂ in the melts. For the precise determination of its content in melt inclusions, it is necessary to analyze the contents of CO₂ both in glass and in the fluid daughter phase of the inclusions. In this work we constructed a calibration dependence of the density of CO₂ in the range 0.01–0.22 g/cm³ on the distance between its characteristic peaks in Raman spectra (Fermi diads). The accuracy of density determination is ±0.03 g/cm³. The calibration was used to estimate the density of CO₂ in the gas phase of melt inclusions in magnesian olivine (Fo_{84.8-88.5}) from basalts of the Karymsky Volcano, eastern Kamchatka. The estimated density was 0.03–0.21 g/cm³. Using these values, we evaluated the minimum initial content of CO₂ in the parental magmas of the Karymsky Volcano, 0.45 wt.%. These data, along with the known initial content of water (~4.5 wt.%), indicate that the parental magmas began to crystallize at a pressure of at least 7 kbar (depth of >25 km). To increase the reliability of the above method of estimation of the CO₂ content in olivine-hosted melt inclusions, we propose to carry out pre-

liminary experimental reheating of inclusions for complete homogenization of the fluid phase and determination of the 3D size of melt inclusions. The performed study provides a reliable evaluation of the content of CO₂ in parental magmas, the depth of crystallization, and the degree of magma degassing and permits a comparison of the compositions of magmatic fluids and high-temperature volcanic gases.

Olivine-hosted melt inclusions, gas bubble, Raman spectroscopy, CO₂, parental magmas, subduction zones

ВВЕДЕНИЕ

CO₂ — один из главных флюидных компонентов умеренно восстановленных и окисленных природных магм, к числу которых относятся островодужные магмы [Wallace, 2005]. Вследствие сильной зависимости растворимости CO₂ в базальтовой магме от давления [Blank, Brooker, 1994], дегазация магм в отношении этого летучего компонента начинается уже на значительной глубине. Расплавные включения в оливине из примитивных островодужных пород являются единственным источником прямой информации о содержании летучих в родоначальных магмах [Соболев, 1996; Wallace, 2005; Portnyagin et al., 2007]. Это обусловлено тем, что расплавное включение изолируется минералом-хозяином от окружающей магмы и может сохранить летучие компоненты. В отличие от расплавных включений, изверженные породы в значительной степени дегазированы при подъеме магм к поверхности и извержении. Расплавные включения в оливине потенциально способны эффективно сохранять исходные количества CO₂, поскольку скорость диффузии CO₂ в оливине очень медленная ($<10^{-12}$ см²/с при $T = 1200$ — 1450 °C) [Tingle et al., 1988]. В ходе эволюции расплавных включений в них обычно происходит снижение внутреннего давления и образование дочерней флюидной фазы [Danyushevsky et al., 2002; Schiano, 2003; Wallace et al., 2015]. В нее перераспределяется значительная часть CO₂, изначально растворенного в расплаве. Одновременно происходит обеднение остаточного расплава этим летучим компонентом [Миронов, Портнягин, 2011; Steele-MacInnis et al., 2011; Bucholz et al., 2013; Aster et al., 2016]. Анализы состава остаточного стекла, доминирующие среди опубликованных данных, обычно недооценивают валовое содержание CO₂ в расплавных включениях [Mironov et al., 2015]. Степень недооценки варьирует для разных объектов и может составлять более 90 % [Mironov et al., 2015; Moore et al., 2015; Wallace et al., 2015; Aster et al., 2016]. Проведенные к настоящему времени исследования флюидного режима островодужных магм, учитывающие содержания CO₂ в стекле и флюидной фазе расплавных включений, малочисленны и, как правило, не ставили задачей оценить содержания CO₂ в наиболее примитивных магмах [Moore et al., 2015, 2018; Mironov et al., 2015; Aster et al., 2016; Robidoux et al., 2018]. Для вулканов Камчатки, за исключением Ключевского вулкана [Mironov et al., 2015; Moore et al., 2018], такие данные отсутствуют [Наумов и др., 2020].

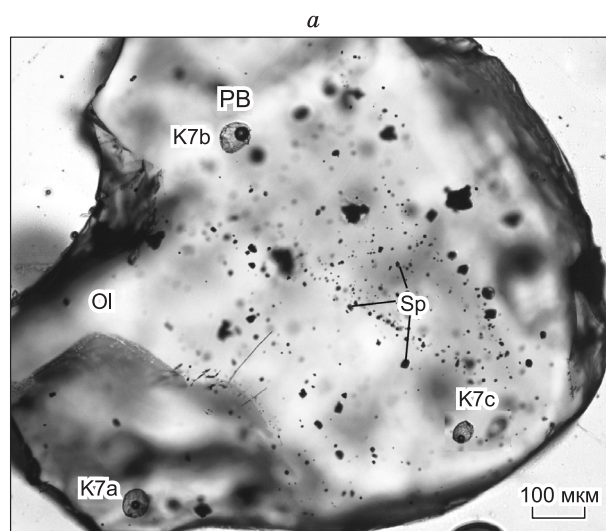
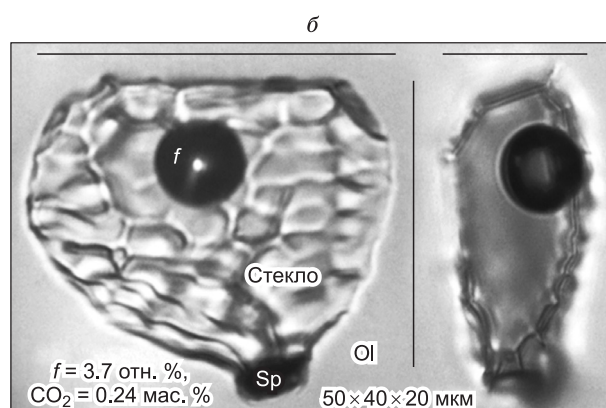


Рис. 1. Фотографии представительных экспериментально закаленных расплавных включений в оливине Карымского вулкана.

На фотографии (а) представлено типичное зерно оливина (К7), содержащее расплавные включения (PB: К7а, К7б, К7с) и многочисленные мелкие кристаллические включения хромистой шпинели (Sp). Эти же расплавные включения показаны на рис. 2 вместе с их рамановскими спектрами. На фотографии (б) крупным планом показано расплавное включение К4 в его двух ортогональных сечениях. В отличие от большинства включений оно оказалось уплощенным (длина, ширина, толщина = ширина/2), что является важным для оценки вклада газового пузыря (f) в общее содержание CO₂ в расплавных включениях (см. рис. 5). Параметры включений см. в табл. 1.



Для учета содержания CO_2 в газовом пузыре и оценки общего содержания CO_2 внутри расплавных включений используются три метода: 1) метод расчета состава и количества равновесного флюида [Steele-MacInnis et al., 2011; Wallace et al., 2015; Aster et al., 2016; Moore et al., 2018; Tucker et al., 2019], 2) экспериментальная гомогенизация включений [Mironov et al., 2015; Wallace et al., 2015] и 3) масс-балансовый расчет на основе измерения пропорций стекла и газовой фазы и содержания в них CO_2 [Наумов и др., 2006; Steele-MacInnis et al., 2011; Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Aster et al., 2016; Robidoux et al., 2018; Taracsak et al., 2019; и др.]. Для определения содержания CO_2 в газовой фазе, обычно представленной малоплотным флюидом, используют метод рамановской спектроскопии [Steele-MacInnis et al., 2011; Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; и др.].

Каждый из предложенных методов имеет свои сильные и слабые стороны, анализ которых приведен в работе [Moore et al., 2018]. В частности, преимуществом метода масс-балансового расчета, на дальнейшую разработку которого направлена эта публикация, является его относительная простота. При наличии доступа к лабораториям с рамановской спектрометрией и ионно-зондовым микроанализом этот метод позволяет изучить большое количество включений и получить статистически значимый результат для изучаемого образца. Слабыми сторонами этого метода является частая встречаемость карбоната на стенках газовых пузырей в природно-закаленных включениях [Kamenetsky et al., 2002; Moore et al., 2015; Aster et al., 2016; Robidoux et al., 2018], который не может быть учтен при измерениях и расчетах. Значительную погрешность в расчет вносит также оценка объемов пузыря и расплавного включения, которая обычно делается на основе оптических измерений в одной плоскости, например, допуская у включения трехосную эллипсоидную форму с одинаковым размером по двум осям (ширина = толщина, $y = z$) [Moore et al., 2018].

Целью настоящей работы являлись разработка и усовершенствование методики измерения плотности CO_2 в газовой фазе расплавных включений с помощью рамановской спектроскопии на базе ИГМ СО РАН и сопоставление данных об объеме расплавных включений и их пузырей, оцененных по данным оптических измерений в одной плоскости (2D) и в двух плоскостях (3D) для повышения точности оценок валового содержания CO_2 в расплавных включениях. Методика протестирована на серии включений в оливине ($\text{Fo}_{84.8-88.5}$) из базальтов Карымского вулканического центра Восточного вулканического пояса Камчатки [Гриб, Перепелов, 2008; Тобелко и др., 2019]. На основе полученных данных оцениваются минимальное исходное содержание CO_2 в родоначальных расплавах, а также давление и глубина начала их кристаллизации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рамановская спектроскопия. Ключевой вопрос масс-балансового расчета общего содержания CO_2 в расплавных включениях заключается в определении количества CO_2 в газовой фазе включений. В этой работе плотность CO_2 в газовой фазе определялась методом рамановской спектроскопии на основе точного измерения положения двух характеристических пиков колебаний молекул CO_2 (~1285 и ~1388 cm^{-1} , «диад Ферми») и прямой зависимости расстояния между ними (разницы в длине волны) от плотности CO_2 [Frezza, 2012] (рис. 2).

Измерения проводились в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) на рамановском спектрометре Horiba Labram HR800. Возбуждение в образце осуществлялось твердотельным лазером с длиной волны 532 нм и мощностью на выходе 50 мВт. Регистрация спектра производилась полупроводниковым детектором (CCD матрицей), охлаждаемым по методу Пельтье. Для измерений были выбраны включения в оливине, расположенные на различной глубине. Перед анализом микроскоп спектрометра настраивался таким образом, чтобы область фокусировки объектива располагалась приблизительно в центре газового пузыря.

Высокое пространственное разрешение было обеспечено применением конфокальной оптики микроскопа Olympus VX-41. Высокое спектральное разрешение достигалось использованием голографической дифракционной решетки 1800 штрих/мм. Диаметр изученных газовых пузырей в расплавных включениях варьировал от 10 до 35 мкм (см. табл. 1). Измерения проводились с использованием конфокальной диафрагмы диаметром 200 мкм. Это обеспечивало высокую чувствительность и позволяло сократить время накопления сигнала. Тем не менее соотношение сигнал/шум используемого детектора позволяет проводить измерения и для меньшего размера газовых включений, используя конфокальную диафрагму меньшего диаметра. Измерение в таких образцах требует большего времени накопления сигнала, но практически без ухудшения качества спектра.

Первичная калибровка проводилась по положению линии 585.25 нм в спектре неоновой лампы. Для измерения CO_2 съемка велась одним окном в диапазоне 1250—1450 cm^{-1} . Для определения наличия других газов использовались также следующие интервалы: 1100—1200 cm^{-1} (SO_2); 2280—2380 cm^{-1} (H_2S); 2550—2650 cm^{-1} (N_2); 2900—2930 cm^{-1} (CH_4). Отметим, что для тех включений, где проводилось такое измерение (половина из изученных включений), кроме CO_2 других газов обнаружено не было (см.

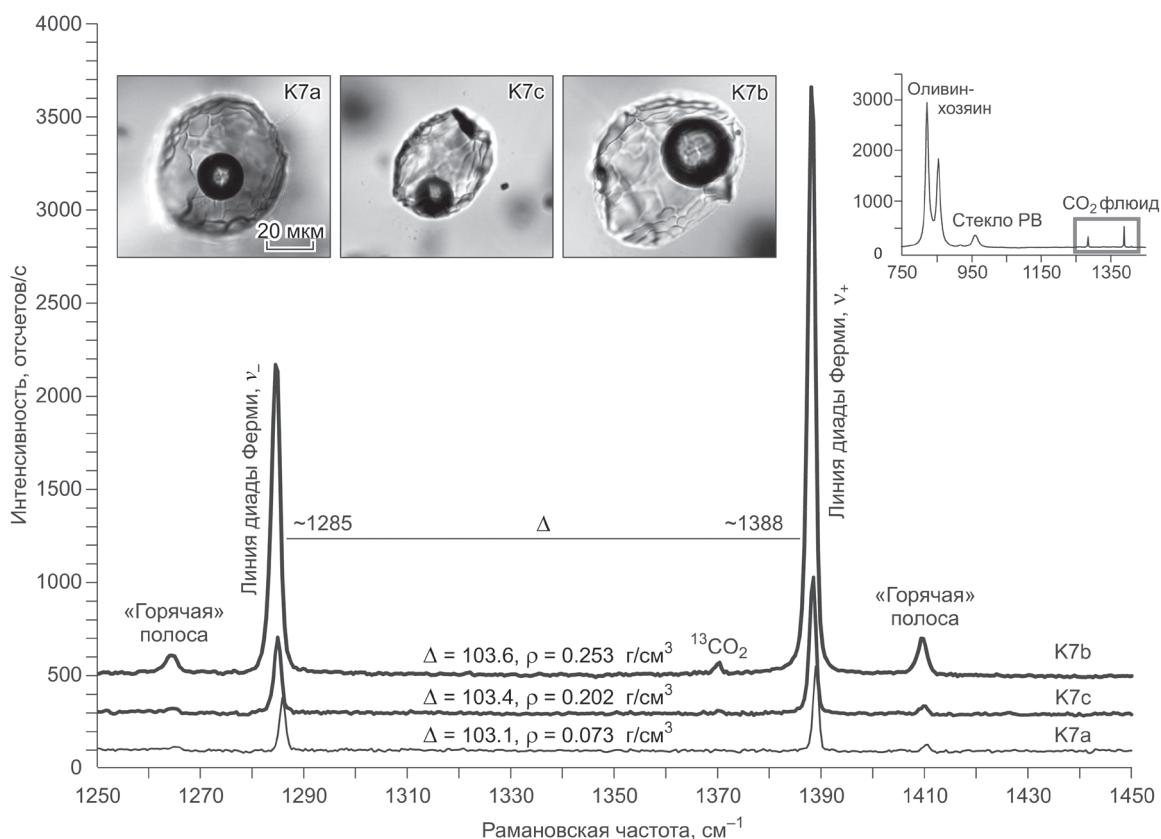


Рис. 2. Пример рамановских спектров газовых пузырей расплавных включений Карымского вулкана с характеристическими пиками CO_2 — диадами Ферми (~ 1285 и ~ 1388 cm^{-1}).

Показаны спектры для газовых пузырей в трех расплавных включениях (ПВ): K7a — низкоплотный пузырь ПВ гомогенного захвата, с расчетным значением содержания $\text{CO}_2 = 0.11$ мас. %; K7c — более плотный пузырь ПВ гомогенного захвата, с расчетным значением $\text{CO}_2 = 0.45$ мас. %, отвечающим максимальному содержанию CO_2 для изученных пузырей ПВ в оливинах Карымского вулкана; K7b — наиболее плотный газовый пузырь в ПВ гетерогенного захвата с расчетной концентрацией $\text{CO}_2 = 1.9$ мас. %, что не отвечает реально существовавшим концентрациям в расплавах (см. также рис. 5, табл. 1). На врезке показан рамановский спектр в частотном диапазоне $750\text{--}1450$ cm^{-1} , включающий спектры оливина-хозяина, стекла расплавного включения и газового пузыря в ПВ. Спектр сделан для ПВ (bul12), использовавшегося в качестве одного из эталонов для калибровки ($\rho = 0.14$ г/см^3).

табл. 1). Время накопления одного спектра составляло 5 с; один анализ включал 6 накоплений. Обработка спектров проводилась в программе Origin 8.0. Каждая линия диады Ферми обрабатывалась отдельно. В качестве базовой линии принималась прямая линия, проходящая по средним значениям фонового шума. Базовая линия вычиталась перед проведением аппроксимации. Последняя проводилась с использованием функции Гаусса или Лоренца. В каждом случае контролировалось совпадение формы аппроксимированной линии с измеренной. Волновое число (положение диады Ферми в спектре) соответствовало значению найденного пика для аппроксимирующей кривой.

В качестве эталонных образцов было использовано несколько (8) газовых пузырей в расплавных включениях в оливине из Ключевского вулкана, имеющих плотность в интервале значений от 0.013 до 0.22 г/см^3 . Оценки плотности CO_2 в этих включениях были получены ранее методом рамановской спектроскопии с калибровкой по синтетическим стандартам с известной плотностью CO_2 в Политехническом университете Вирджинии, США [Moore et al., 2018]. На основе измерения этих, взятых за эталоны образцов, была построена калибровочная зависимость между плотностью CO_2 и расстоянием между линиями диад Ферми, полученная в течении двух аналитических сессий с промежутком между ними в 4 месяца. Эта калибровка характеризуется устойчивостью и является уникальной для данного прибора и условий анализа, отличаясь от калибровочных линий, используемых в других лабораториях [Fall et al., 2011; Wang et al., 2011; Lamadrid et al., 2017] (рис. 3). Полученное калибровочное уравнение имеет следующий вид:

$$\rho_{\text{CO}_2} (\text{г/см}^3) = 0.3776 \times \Delta F (\text{см}^{-1}) - 38.851, \quad (1)$$

где ΔF — разница между волновыми числами линий диады Ферми, а ρ_{CO_2} — плотность CO_2 газовой фазы (см. рис. 3).

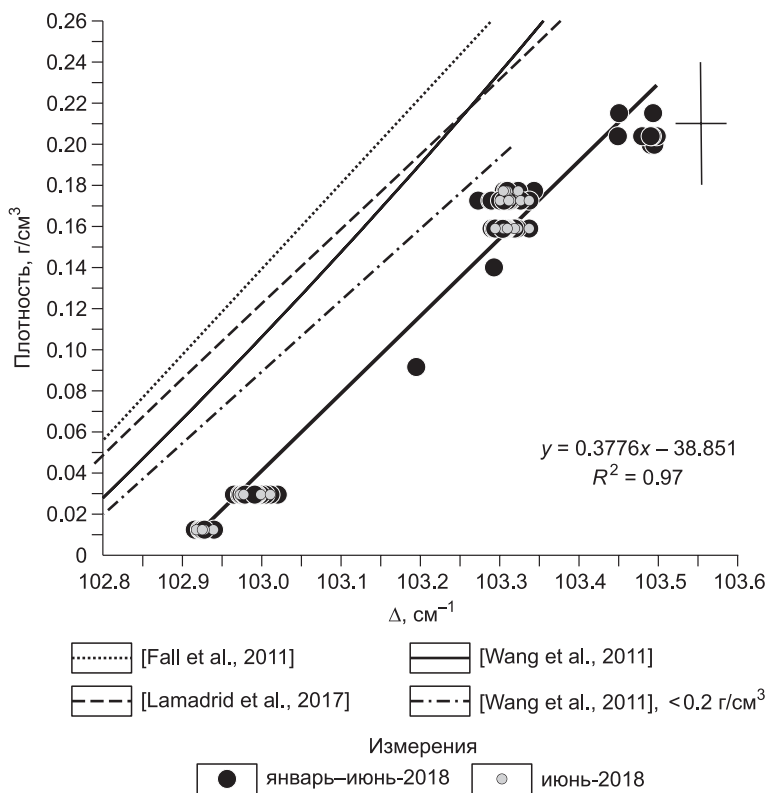
Таблица 1. Данные измерений размеров расплавленных включений, плотности и содержания CO_2 в газовых пузырях РВ в оливине Карымского вулкана

РВ, номер	$T_{\text{зак}},$ °С	РВ				Пузырь, $d,$ мкм	Относительный объем пузыря в РВ, об. %					Расстояние диалды Ферми, $\Delta F, \text{см}^{-1}$	Плот- ность CO_2 в пузыре, $\text{г}/\text{см}^3$	Содержа- ние CO_2 в пузыре, мас. %	O1, Fo, мол. %	Другие газы в пузыре
		x	y	$z1$	$z2$		V_1 ($x, y, z1$)	V_2 ($x, y, z2$)	V_3 ($x, y, z = y$)	V_4 ($x, y, z =$ $= x/2 + y/2$)	V_5 сфера, $d = x/2 + y/2$					
K-06-6	1300	50	30	—	46	15	4.9	7.5	5.6	5.3	103.06	0.066	0.126	—	н.о.	
K-06-8	—	100	70	—	56	28	5.6	4.5	3.7	3.6	103.04	0.058	0.127	88.5	»	
K1a	1170	50	36	34	30	13	4.1	3.4	2.8	2.8	102.98	0.033	0.051	—	»	
K1b	1170	76	66	57	54	20	3.0	2.4	2.2	2.2	102.99	0.040	0.045	85.9	»	
K2	1170	75	54	54	58	22	4.5	4.9	4.1	4.0	103.15	0.099	0.173	86.9	»	
K4	1170	50	40	20	20	11.5	3.8	1.9	1.7	1.7	103.33	0.167	0.244	85.9	н.а.	
K6	1170	54	45	50	58	17	4.0	4.5	4.1	4.1	103.11	0.083	0.112	84.8	»	
K7a	1170	60	52	45	54	19	4.5	3.9	3.6	3.6	103.08	0.073	0.105	—	н.о.	
K7b	1170	70	55	35	32	29.5×24	18.9*	12.1*	10.7*	10.5*	103.56	0.253	1.874	—	н.а.	
K7c	1170	46	37	44	46	16.5	6.0	7.1	6.4	6.3	103.42	0.202	0.454	88.4	»	
K9b	1170	37	30	29	34	10.5	3.7	3.5	3.1	3.1	103.37	0.183	0.214	—	»	
K9c	1170	40	35	29	35	12	4.3	3.5	3.3	3.3	103.41	0.196	0.265	—	»	
K9d	1170	50	42	39	46	15.5	4.6	4.2	3.9	3.8	103.34	0.171	0.254	88.0	»	
K12	1170	53	40	47	40	14.5	3.1	3.6	3.1	3.0	103.09	0.074	0.102	86.7	н.о.	
K13	1170	125	90	71	70	35	5.4	4.2	3.5	3.5	103.45	0.211	0.449	88.5	н.а.	
K14	1170	45	40	47	50	15	4.0	4.7	4.4	4.4	103.13	0.090	0.130	—	н.о.	

Примечание. Для расплавленных включений приведены их линейные размеры: длина (x), ширина (y), а также толщина (z) — по данным прямых оптических измерений: в той же плоскости, что и для длины и ширины ($z1$) и в ортогональных сечениях зерен ($z2$). В качестве основных значений (выделены полужирным шрифтом) для относительного объема пузыря в РВ, по которым проводился расчет содержания CO_2 в пузыре, использовались размеры РВ ($x, y, z2$) (V_2). Для включения К7b звездочками отмечены значения для относительного объема пузыря без учета его уплощенной формы (сфера, диаметр = 29.5 мкм). Состав оливина-хозяина для представленных включений (Fo, мол.%) — по данным измерения на электронном зонде JEOL JXA 8200 (ГЕОМАР, г. Киль, Германия) при тех же условиях, что и в [Тобелко и др., 2019]. Другие газы в пузыре или не обнаружены (н.о.) или не анализировались (н.а.).

Рис. 3. Калибровочная линия для оценки плотности CO_2 в газовых пузырьках расплавных включений в зависимости от расстояния между характеристическими пиками CO_2 (диадами Ферми).

Зависимость получена для прибора Horiba Labram HR800, 532 нм, 1800 штрих/мм в ИГМ СО РАН на основе измерений серии газовых пузырей в РВ Ключевского вулкана с ранее измеренной плотностью в работе [Moore et al., 2018]. Горизонтальная и вертикальная линии (вверху справа) соответствуют средней воспроизводимости ΔF (2σ , 0.03 см^{-1}) для эталонных образцов и общей погрешности определения плотности (0.03 г/см^3) (см. текст: Методы исследования, рамановская спектроскопия). Полученная зависимость является уникальной для данного прибора и условий анализа, отличаясь субпараллельным сдвигом от использующихся зависимостей, полученных для других лабораторий [Fall et al., 2011; Wang et al., 2011; Lamadrid et al., 2017]. На диаграмме показаны зависимости из наиболее популярных работ, полученные при тех же или близких условиях, что и условия анализа в ИГМ СО РАН (Horiba LabRam HR800: [Fall et al., 2011] для 514 нм и 1800 штрих/мм; [Wang et al., 2011] для 532 нм и 1800 штрих/мм с оригинальной зависимостью из всего плотностного диапазона и линейной зависимостью для малоплотной области $<0.2 \text{ г/см}^3$, приведенной в работе [Lamadrid et al., 2017], а также [Lamadrid et al., 2017] для 532 нм и 1800 штрих/мм). Полученные различия подтверждают вывод работы [Lamadrid et al., 2017], что для каждого из рамановских спектрометров необходимо использовать независимую калибровку.



Эталонные образцы были проанализированы в общей сложности от 2 до 15 раз для индивидуальных газовых пузырей. Значения для двух стандартных отклонений (2σ) для ΔF варьировали от 0.007 до 0.049 , в среднем 0.03 см^{-1} , что соответствует вариациям значений плотности от 0.005 до 0.019 г/см^3 , в среднем 0.011 г/см^3 (согласно уравнению (1)). Общую погрешность оценки плотности можно оценить, как $\pm 0.03 \text{ г/см}^3$, что включает внешнюю погрешность 0.020 г/см^3 [Moore et al., 2018] и среднее значение погрешности в данной работе (0.011 г/см^3) (см. рис. 3).

Газовый пузырь в каждом из расплавных включений Карымского вулкана анализировался два раза. Полученные значения усреднялись. Вариации значения ΔF для этих двух анализов в изученной серии пузырей находились в интервале 0.01 — 0.03 см^{-1} (что соответствует погрешности определения плотности $\leq 0.01 \text{ г/см}^3$). Полученные значения плотности усреднялись. Все выбранные расплавные включения с газовыми пузырьками, для которых наблюдалась четкая оптическая фокусировка, были успешно проанализированы вне зависимости от их расположения в зерне оливина.

Данная методика рамановских измерений в применении к газовым пузырькам в расплавных включениях до сих пор использовалась только за рубежом [Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015, 2018; Robidoux et al., 2018; и др.] и впервые реализована на базе российского научно-исследовательского института геологического профиля.

Последовательность изучения расплавных включений (РВ). Изучение РВ включало несколько этапов. 1. Отбор представительных зерен оливина с РВ из фракции $>0.5 \text{ мм}$ образца базальтов шлака Карымского вулкана [Тобелко и др., 2019, обр. К6-06]. 2. Проведение высокотемпературного эксперимента по частичной (расплав + газ) гомогенизации РВ. 3. Монтаж зерен в шашку из эпоксидной композиции и их полировка. Большинство РВ оставалось внутри зерен и не выводилось на поверхность. Проведение предварительных оптических измерений размера включений и газовых пузырей. 4. Проведение рамановских измерений, обработка спектров, расчет плотности CO_2 в пузырьках. 5. Измерение размера РВ и пузырей в ортогональных сечениях зерен оливина. 6. Масс-балансовый расчет с целью количественной оценки минимального общего содержания CO_2 в РВ (т.е. содержания в газовой фазе включений без учета содержания в стекле).

Экспериментальные исследования. Большинство изученных РВ при комнатной температуре до проведения высокотемпературных экспериментов было частично раскристаллизовано и только одно из

них являлось природно-закаленным стекловатым включением. С целью сплавления дочерних фаз в стекле и газовом пузырьке с раскристаллизованными включениями был проведен высокотемпературный эксперимент при 1 атм в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17 в ГЕОХИ РАН, позволяющий вести высокотемпературный нагрев в атмосфере с контролируруемыми окислительно-восстановительными параметрами [Крашенинников и др., 2017]. Условия эксперимента задавались с учетом оцененных параметров кристаллизации родоначальных расплавов Карымского вулкана [Тобелко и др., 2019] при $T = 1170$ °С, $f_{O_2} = QFM + 1.5$, $t = 5$ мин. Предварительно в течение 5 мин незаваренная платиновая ампула с зернами находилась в атмосфере CO_2 и H_2 при ~ 900 °С, чтобы исключить возможную контаминацию воздухом и обеспечить требуемые окислительно-восстановительные условия. Закалка осуществлялась в воду [Крашенинников и др., 2018]. После закалки включения состояли из стекла, газового пузырька и часто небольших одиночных кристалликов-узников шпинели (см. рис. 1). При оптическом наблюдении газовые пузыри прогретых и экспериментально закаленных РВ, в отличие от пузырей в природно-закаленных включениях, не содержали заметного количества кристаллических фаз, хотя и попадались отдельные небольшие кристаллиты, среди которых была идентифицирована самородная сера.

Оценка размеров и объемов расплавных включений. Опубликованные данные по размеру расплавных включений традиционно основываются на принятии их формы, отвечающей трехосному эллипсоиду [Moore et al., 2015; Aster et al., 2016; Tucker et al., 2019; и др.], для оценки объема которого измеряются их длина и ширина в видимом сечении. Толщина (третье измерение) принимается равной ширине включения в видимом сечении ($z = y$) [Moore et al., 2015] или равной среднему значению между длиной и шириной ($z = x/2 + y/2$) [Tucker et al., 2019], или же объем расплавного включения рассчитывается как объем сферы (диаметр $= x/2 + y/2$) [Mironov et al., 2015]. Для оценки корректности подобных допущений и для оценки дополнительной погрешности, которую они вносят в расчет объема включения, было проведено специальное исследование, описанное ниже.

Толщина включений была оценена двумя способами. Первый способ заключался в прямом оптическом измерении толщины включения с помощью встроенного микрометра микроскопа фокусировкой на верхней и нижней поверхностях включения. Характерная для изученных расплавных включений (РВ) мелкоробристая поверхность стенок (см. рис. 1, б) позволяла это уверенно сделать. Полученные значения были помножены на коэффициент (1.68), отвечающий среднему значению показателей преломления для оливина состава Fo_{90-80} ($n_p - n_g$, 1.65—1.71) [Трегер, 1968]. Неопределенность в знании точной оптической ориентировки изучаемого зерна оливина и его состава вносит погрешность 1.8 отн. % в оценку толщины РВ. В других случаях (для других РВ), когда, например, поверхность стенок включений не позволяет проводить измерение их полной глубины или когда включение уже частично сточено, предлагается измерять ее половину, от верхней или нижней части включения до плоскости с максимальным сечением включения. Второй способ оценки толщины РВ заключался в ее измерении на ортогональных сечениях зерен оливина. Для этого после проведения рамановских анализов зерна с РВ были вынуты из исходной шашки и перемонтированы в эпоксидную смолу в перпендикулярном положении к отполированным плоскостям и, соответственно, заново отшлифованы и отполированы (см. рис. 1, б). После этого размеры включения были снова измерены оптически под микроскопом. В качестве третьей оси (толщины, z) для РВ принималось измерение длины перпендикуляра от первоначально отполированной плоскости через расплавное включение. Погрешность измерения толщины в этом случае может быть связана с возможной неортогональностью для зерен при перемонтировке (в нашем случае до $\sim 10^\circ$) и составит тогда поправку, соответственно, до -1.5 отн. %. Для дальнейшей оценки объемов РВ использовалась формула для трехосного (x, y, z) эллипсоида ($V = 4/3 \cdot \pi \cdot x/2 \cdot y/2 \cdot z/2$). Погрешность измерения линейных размеров включений под микроскопом принималась равной 2 мкм. В индивидуальном случае, когда форма включения отличалась от эллипсоида, использовалась большая погрешность (5 мкм, включение K13 с формой уплощенного усеченного конуса), учитывающая отклонение реальной формы включения от эллипсоида.

Несмотря на их простоту, подобные оптические измерения размеров и изучение формы расплавных включений нам неизвестны среди опубликованных работ, хотя для изучения морфологии гетерогенных флюидных включений похожие исследования предпринимались [Bakker, Diamond, 2006].

Масс-балансовые расчеты. Для расчета массовой доли CO_2 , содержащейся в газовой фазе включений, применялась стандартная схема масс-балансового расчета [Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Moore, Vodnar, 2019] (табл. 2). На основании измеренных размеров расплавных включений (РВ) и пузырей оценивались их объемы (шаг 1, 2, см. табл. 2). Затем рассчитывались: абсолютная масса CO_2 в пузырьке, исходя из объема пузырька и оцененной с помощью рамановской спектроскопии плотности (шаг 2); объем стекла в РВ (объем РВ минус объем пузырька) и масса стекла (шаг 3) (плотность базальтового стекла в этих расчетах была принята равной 2.7 г/см³, согласно данным [Shishkina et al., 2010], с учетом вероятного содержания воды в этих стеклах в интервале 2.5—4 мас. %). И в завершении рассчитыва-

Таблица 2. Схема масс-балансового расчета содержания CO₂ в газовой фазе расплавленного включения

Расчетные шаги	1	2	3	4	5
Что рассчитывается	$V_{\text{рв}}, \text{мкм}^3$	$V_{\text{гф}}, \text{мкм}^3;$ $m(\text{CO}_2)_{\text{гф}}, \text{пг} = 10^{-12} \text{ г}$	$V_{\text{с}}, \text{мкм}^3;$ $m_{\text{с}}, \text{пг}$	$m_{\text{рв}}, \text{пг}$	$m(\text{CO}_2)_{\text{гф}}, \text{мас. \%}$
Как рассчитывается	$V_{\text{рв}} = 4/3 \cdot \pi \cdot x/2 \cdot y/2 \cdot z/2$	$V_{\text{гф}} = 4/3 \cdot \pi \cdot (d/2)^3;$ $m(\text{CO}_2)_{\text{гф}} = V_{\text{гф}} \cdot \rho$ ρ – плотность CO ₂ , Раман, г/см ³ = пг/мкм ³	$V_{\text{с}} = V_{\text{рв}} - V_{\text{гф}};$ $m_{\text{с}} = V_{\text{с}} \cdot \rho;$ $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$	$m_{\text{рв}} = m_{\text{с}} + m(\text{CO}_2)_{\text{гф}}$	$m(\text{CO}_2)_{\text{гф}} \cdot 100/m_{\text{рв}}$

Примечание. Сокращения: рв – расплавленное включение, гф – газовая фаза, с – стекло; x, y, z – линейные размеры расплавленного включения: длина, ширина и толщина в мкм; d – диаметр пузыря (газовой фазы) в мкм.

лись общая масса РВ (стекло + пузырь) (шаг 4) и массовая доля CO₂ в газовой фазе (шаг 5, см. табл. 2). Если концентрация CO₂ в стекле известна, общее валовое содержание CO₂ в РВ рассчитывается простым сложением измеренной концентрации CO₂ в стекле и расчетного содержания CO₂ в газовой фазе. Если концентрация в стекле неизвестна (как в данной работе), массовая доля CO₂ в пузыре является минимальной оценкой её общего содержания в РВ (см. табл. 1). После анализа изученных стекол РВ на содержание углерода и других летучих компонентов с помощью ионного зонда эти данные планируется представить в виде последующей публикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Типы и объем включений. Расплавленные включения (РВ) встречались в зернах оливина в виде одиночных или нескольких включений (см. рис. 1, а) без закономерного расположения внутри зерен. В большинстве случаев РВ имели овальную или короткопризматическую, сглаженную форму кристалла оливина с характерной мелкоробристой поверхностью стенок включений (см. рис. 1). Характерной чертой изученных вкрапленников оливина являлось присутствие в большом количестве мелких кристаллических включений — «россыпей» шпинели (см. рис. 1, а). Все изученные РВ в оливине, за исключением одного, были представлены экспериментально закаленными расплавленными включениями, состоящими из стекла и газового пузырька, а также, как правило, включали небольшие одиночные кристаллики-узники шпинели (см. рис. 1, б). Кристаллические фазы на стенках газовых пузырей в экспериментально закаленных РВ при оптическом наблюдении отсутствовали или встречались в виде редких одиночных фаз. Одно изученное природно-закаленное включение отличалось наличием большого количества кристаллических фаз на стенках газового пузыря. Наличие карбонатных фаз среди них весьма вероятно [Kamenetsky et al., 2002; Moore et al., 2018; Robidoux et al., 2018], однако анализ рамановских спектров фаз в этом пузыре не проводился. Примечательно, что состав оливина-хозяина этого включения такой же высокомагнезиальный (Fo_{88.5}), как и для тех двух включений, пузыри которых имеют наибольшую плотность (0.2 г/см³), однако плотность газовой фазы этого РВ существенно ниже (0.06 г/см³) (см. табл. 1), что, по-видимому, является следствием кристаллизации на стенках пузыря дочерних карбонатных фаз.

Размер РВ варьировал (усредненные значения длины, ширины, толщины: x, y, z) от 35 до 95 мкм, размер пузырей (диаметр) — от 10 до 35 мкм. Если рассмотреть усредненные значения размеров, то отношение длины к ширине составит 1.3, а ширины к толщине — 1.0 (см. табл. 1), как это и принимается в качестве допущения во многих работах [Moore et al., 2015, 2018; Aster et al., 2016; Taracsak et al., 2019; и др.]. При рассмотрении отдельных включений в действительности наблюдаются широкие вариации отношения ширины к толщине (от 0.7 до 2.0). Максимальным отношением характеризуются включения уплощенной формы (см. рис. 1, б, y/z = 2). Форма газовых пузырей в РВ была близка к шаровидной с разницей диаметра, измеренного в разных направлениях, не превышающей 5 отн. %. Одно РВ содержало газовую фазу приплюснутой формы (К7б — включение гетерогенного захвата, расплав + флюид, см. рис. 2, табл. 1).

Объемная доля газовых пузырей в РВ, оцененная на основе трехмерных измерений включений (x, y, z), варьирует в достаточно узком интервале от 2.8 до 6.0 об. % и в среднем составляет 4.2 об. % (см. рис. 4, рис. 5, табл. 1). Максимальными значениями (5.4—5.7 об. %) характеризуются РВ в наиболее магнезиальных оливинах (Fo_{88.4-88.5}), включения в более железистом оливине — пузырями меньшего объема (см. табл. 1). Одно РВ отличается от остальных существенно увеличенным объемом газового пузыря (17 об. %) (см. рис. 4, а). Линейная корреляция между объемами РВ и их газовых пузырей [Frezotti, 2001] и значения объема доли пузырей в РВ, не превышающие «критические» значения в 6—8 об. % [Aster et al., 2016], позволяют говорить об исходной гомогенной (только расплав) природе захваченных РВ (см. рис. 4, а).

Сравнение объемов РВ и их пузырей, оцененных на основе трехмерных измерений включений (x, y, z) с объемными данными, когда допускается равенство двух из трех линейных размеров РВ ($x, y, z = y$), показывает (см. рис. 4, *a, б*), что во втором случае для многих включений может вноситься существенная и несистематическая ошибка в оценку объемного вклада их пузырей. В этом случае разница между относительными объемами газовых пузырей может достигать 2.6 об. % (см. рис. 4, табл. 1). Соответствующим образом это будет сказываться и на оценке содержания CO_2 в газовых пузырях РВ (см. рис. 5). Интересно отметить, что минимальные объемы пузырей, не превышающие реальные замеренные значения, дает оценка, когда принимается, что объем РВ равен объему сферы с диаметром, равным усредненным двум линейным размерам РВ (длина x , ширина y , $d = x/2 + y/2$) (см. рис. 4, *a*;

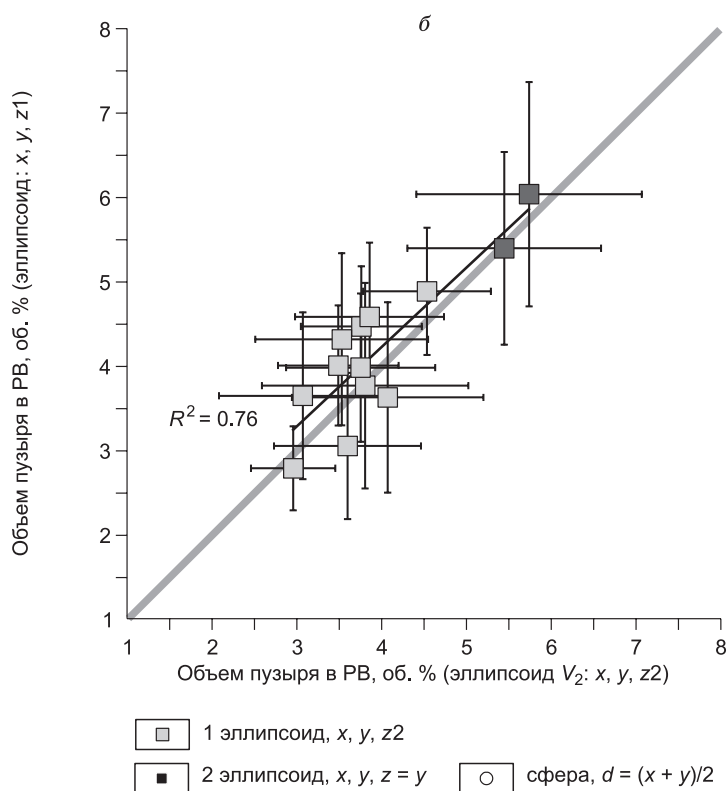
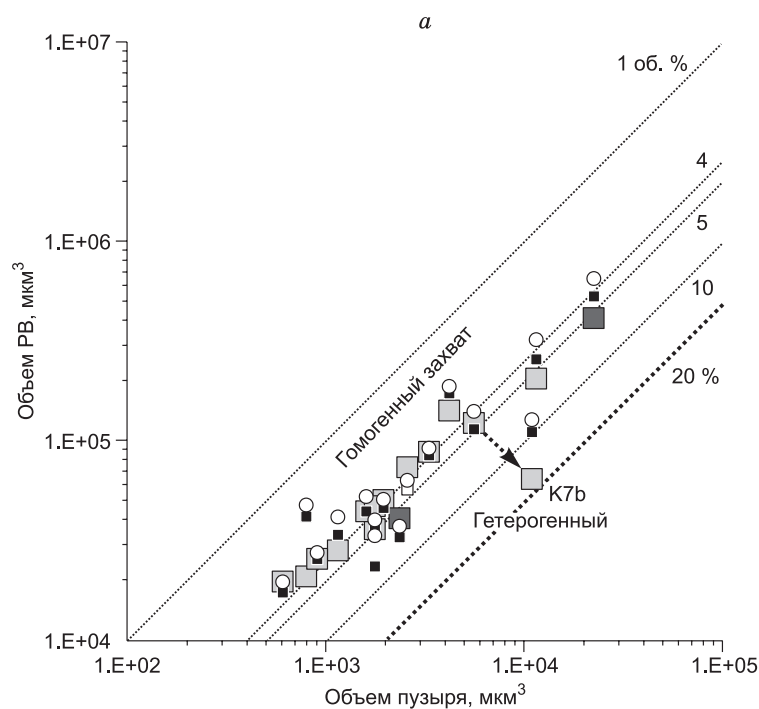


табл. 1). Почти идентичные к этим значениям (когда РВ — сфера) дает способ, когда толщина РВ принимается равной среднему значению между длиной и шириной ($z = x/2 + y/2$) [Tucker et al., 2019] (см. табл. 1). Сравнение между собой объемных данных (V_1 и V_2), полученных для РВ с измерением толщины включений оптически ($z1$) и в ортогональных сечениях ($z2$), показывает, что они хорошо соответствуют друг другу, и их значения находятся в пределах погрешности оценки относительных объ-

Рис. 4. Соотношения объемов изученных расплавных включений и их газовых пузырей.

На рисунке (*a*) показано соотношение между абсолютными значениями объемов пузырей и расплавных включений (РВ). Включения, для которых соотношения объемов показывают линейную корреляцию, являются РВ гомогенного захвата. Включение (K7b, см. рис. 2), которое отклоняется от общего линейного тренда (17 об. %) является РВ гетерогенного захвата (расплав + флюид). Для сопоставления нанесены оценки объемов, полученных по данным 3- и 2-мерных измерений. Для 2-мерных измерений показаны две обычно используемые оценки: с допущением, что толщина РВ равна его замеренной ширине ($z = y$) [Moore et al., 2015], и с допущением, что объем РВ можно оценить как объем сферы с диаметром, равным усредненному линейному диаметру включения ($d = x/2 + y/2$) [Mironov et al., 2015]. Среди них вторая оценка дает наиболее консервативные значения для объемов пузырей. Для 3-мерных измерений $z2$ соответствует толщине РВ в ортогональных сечениях. Крупными затемненными значками показаны включения с максимальным содержанием CO_2 в пузыре среди расплавных включений гомогенного захвата (0.45 мас. %, см. также рис. 5 и табл. 1).

На рисунке (*б*) показано соотношение между двумя оценками относительного объема пузырей, сделанными на основе измеренной толщины расплавных включений. Значения объема V_2 , основанные на измерениях толщины РВ в ортогональных сечениях ($z2$) зерен, отложены вдоль оси X . Значения объема V_1 , рассчитанные по толщине ($z1$), измеренной непосредственно в том же поперечном сечении, что и длина и ширина РВ, отложены вдоль оси Y .

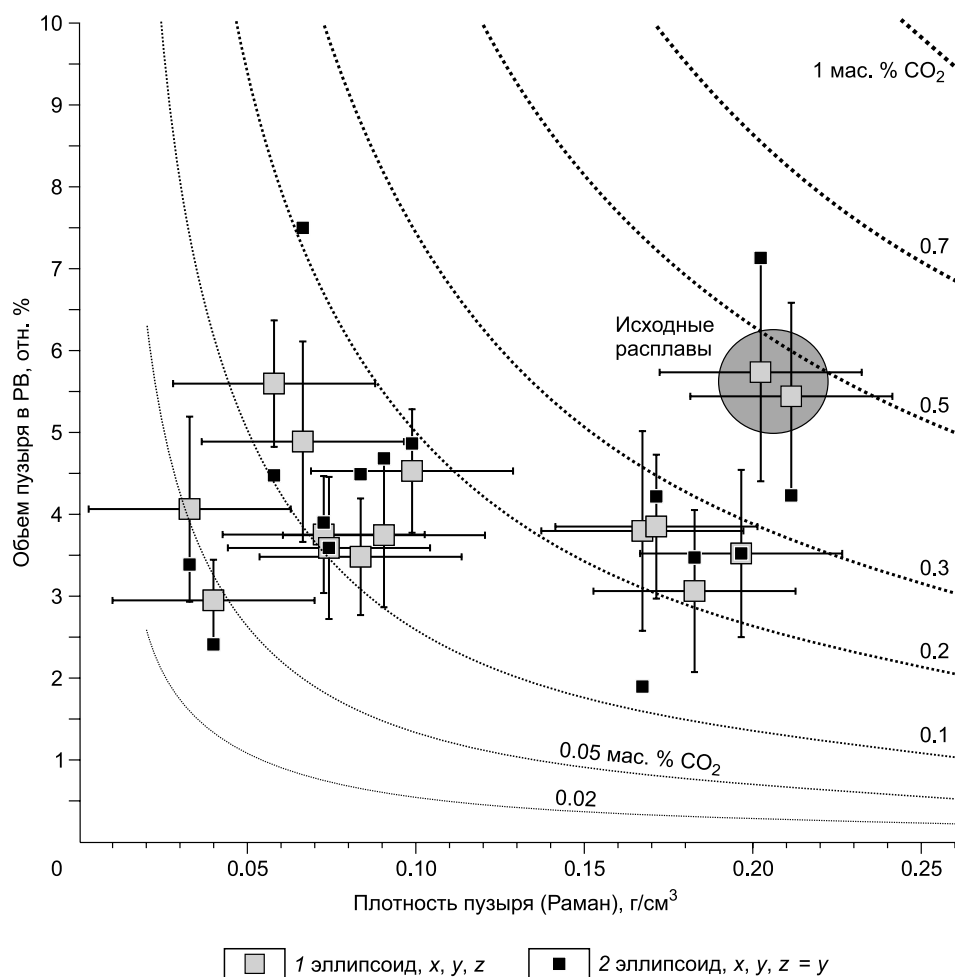


Рис. 5. Содержание CO_2 в газовой фазе расплавных включений в зависимости от ее плотности и относительного объема.

Пунктирные линии показывают минимальное (только в газовой фазе) содержание CO_2 в расплавных включениях (РВ), рассчитанное по объему и плотности флюидного пузыря. Серыми квадратами показаны данные для изученных РВ Карымского вулкана, основанные на трехмерном измерении размеров включений; черными квадратами — данные, основанные на двухмерных измерениях тех же включений (см. табл. 1). Широкий диапазон расчетных концентраций CO_2 (0.05—0.45 мас. %) в РВ может быть объяснен дегазацией исходных родоначальных магм с содержанием $\text{CO}_2 \sim 0.45$ мас. %. Погрешность оценки плотности составляет $\pm 0.03 \text{ г/см}^3$, что включает внешнюю погрешность 0.02 г/см^3 для выбранных эталонов [Moore et al., 2018] и среднее значение воспроизводимости для эталонных образцов в данном исследовании (0.011 г/см^3) (2σ) (см. рис. 3). Погрешность относительного объема пузыря рассчитывалась по погрешностям определения абсолютного объема, возникающего из погрешности $\pm 2 \text{ мкм}$ для линейных размеров РВ (оси эллипсоида, x, y, z) (погрешность $\pm 5 \text{ мкм}$ предполагалась для включения сложной формы K13) и погрешности $\pm 0.5 \text{ мкм}$ для диаметра пузыря. Погрешности для оценки объема были рассчитаны по следующей формуле: $\text{err}V = V \cdot \pi/2 \cdot d^2 \cdot \text{err}L$, где $\text{err}V$ — абсолютная погрешность для объема РВ или флюидного пузыря, π — число Пи (3.14), d — усредненный диаметр РВ ($(x/3 + y/3 + z/3)$) или пузыря, а $\text{err}L$ — погрешность измерений линейных размеров ($\pm 2 \text{ мкм}$ для РВ и $\pm 0.5 \text{ мкм}$ для пузыря). Конечная погрешность для относительного объема пузыря затем вычислялась с использованием стандартного правила расчета ошибок.

емов газовых пузырей РВ. Разница между значениями объемов V_1 и V_2 варьирует от 0 до 0.8 об. %, в среднем 0.4 об. % (см. рис. 4, б; табл. 1).

Проведенное исследование показывает, что для корректной оценки валового содержания CO_2 в расплавных включениях (РВ) и, соответственно, в родоначальных расплавах прямая оценка линейных размеров индивидуальных РВ в трех измерениях является необходимой. В дальнейшем представляется важным провести сопоставление объемов РВ при допущении их эллипсоидной формы (как в данной работе) и реальных объемов РВ, оцененных или с помощью рентгеновской микротомографии [Creon et al., 2018], или 3D картирования с помощью рамановской спектроскопии [https://www.horiba.com/...] для различных характерных типов расплавных включений в оливине.

Плотность и массовая доля CO_2 в газовой фазе. Значения плотности для изученных газовых пузырей РВ, рассчитанные на основе полученной калибровки (см. рис. 3), варьируют в интервале от 0.03 до 0.25 г/см³ (см. рис. 5, табл. 1). По плотности пузыри можно условно разделить на две группы: 1) низкоплотные пузыри с плотностью <0.1 г/см³ и рассчитываемой концентрацией CO_2 < 0.2 мас. % и 2) РВ с более плотными пузырями, с плотностью 0.17—0.21 г/см³ и содержанием CO_2 > 0.2 мас. % (см. рис. 5). Максимальным содержанием CO_2 в пузыре (0.45 мас. %) характеризуются два РВ из двух разных зерен (К7с, К13, см. табл. 1) с плотностью флюидной фазы 0.20—0.21 г/см³. Тот факт, что состав оливина-хозяина для этих РВ является также наиболее магниальным (примитивным), а газовые пузыри характеризуются максимальными значениями относительного объема, дополнительно указывает на то, что эти включения являются наиболее ранними среди захваченных расплавов в изученной серии. Особняком находится пузырь в РВ (К7b), который характеризуется максимальной плотностью (0.25 г/см³) и который отличается от остальных пузырей большим объемом и, соответственно, имеет аномально высокое расчетное значение содержания CO_2 (1.9 мас. %). Это указывает на то, что в отличие от остальных расплавных включений данное РВ было образовано в результате гетерогенного захвата расплава и углекислотного флюида. Находка такого включения указывает на то, что в момент его захвата данный вкрапленник оливина кристаллизовался из насыщенного CO_2 расплава. Точный состав оливина-хозяина для этого расплавного включения не был определен, поэтому на данный момент неясно, к какой стадии кристаллизации оливина (К7) относится это включение, так как в этом же вкрапленнике оливина содержатся два других РВ: одно (К7с) с высоким содержанием CO_2 в пузыре (0.45 мас. %), другое (К7а) с гораздо меньшим содержанием CO_2 (0.11 мас. %) (см. рис. 1, а; рис. 5, табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ И НЕКОТОРЫЕ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Полученные вариации содержания CO_2 в газовых пузырях расплавных включений (0.05—0.45 мас. %) (см. рис. 5, табл. 1) могут быть объяснены кристаллизацией оливина и захватом расплавов, в разной степени обедненных CO_2 вследствие дегазации. Наименее дегазированными в изученной серии являются расплавы, представленные двумя включениями (К7с и К13) с расчетным содержанием CO_2 в пузырях ~0.45 мас. % (см. рис. 5, табл. 1). Данное значение может быть принято как отвечающее минимальному исходному содержанию CO_2 в родоначальных расплавах Карымского вулкана.

Полученные данные о содержании CO_2 (0.45 мас.%, эта работа) и H_2O (~4.5 мас.%, по [Тобелко и др., 2019] в исходных расплавах Карымского вулкана и использование моделей растворимости H_2O и CO_2 при различных давлениях [Shishkina et al., 2010; Duan, 2014] позволяют оценить минимальные давления начала их кристаллизации и насыщения флюидом. Согласно модели растворимости H_2O — CO_2 [Duan, 2014] для среднего состава родоначального расплава Карымского вулкана [Тобелко и др., 2019] эти оценки давления находятся в интервале 7—8 кбар. Зная плотность коры под Камчаткой, можно рассчитать глубину кристаллизации согласно уравнению:

$$h = P/(\rho \cdot g), \quad (2)$$

где P — давление (Па), ρ — плотность коры (кг/м³), g — ускорение свободного падения (9.8 м/с²), h — глубина (м). Усредненное значение плотности коры для Восточного вулканического пояса Камчатки для первых 30 км глубины было рассчитано как ~2800 кг/м³ (2.80 г/см³), согласно данным работы [Нурмухамедов и др., 2016, рис. 5] для восточной части профиля 3—3', чуть севернее Авачинской группы вулканов (0—2 км = 2.66, 2—8 км = 2.72, 8—20 км = 2.73, 20—30 км = 2.95 г/см³). Согласно уравнению (2), давлению 0.1 ГПа (1 кбар) будет в среднем соответствовать глубина ~3640 м (3.64 км) для верхних 30 км коры. Соответственно, минимальному значению оцененного нами давления кристаллизации родоначальных расплавов Карымского вулкана — 7 кбар — будет отвечать глубина ~25 км.

Полученные оценки (>25 км) начала кристаллизации родоначальных расплавов хорошо подтверждаются данными о сейсмичности под Карымским вулканическим центром. Например, в периоды покоя Карымского вулкана сейсмические события происходят только на глубине <20 км, в то время как при извержении (на примере 1996 г.), добавляются более глубинные сейсмические события (60—20 км) [Gordeev et al., 1998; Zobin et al., 2003, fig. 5]. Эти глубинные события, по-видимому, связаны с подъемом исходных мантийных магм вулкана и началом их кристаллизации. Близкие значения давления начала кристаллизации были получены разными способами также для нескольких других вулканов Камчатки (Авачинской, Ключевской, Толбачик) [Портнягин и др., 2005; Mironov et al., 2015; Миронов, Портнягин, 2018], что в точности соответствует данным сейсмотомографии о присутствии магм на этих глубинах [Koulakov et al., 2017]. Это позволяет предположить, что родоначальные магмы Восточного вулканического пояса Камчатки начинают кристаллизоваться, по крайней мере, в нижней коре или мантии [Balesta, 1981; Balesta, Gontovaya, 1985; Нурмухамедов и др., 2016; Koulakov et al., 2017].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования откалибрована зависимость между плотностью CO_2 и расстояниями между характеристическими пиками CO_2 (диадами Ферми) с помощью рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 на базе ИГМ СО РАН. Полученная зависимость имеет вид: $\rho_{\text{CO}_2} (\text{г/см}^3) = 0.3776 \times \Delta F (\text{см}^{-1}) - 38.851$. На примере изучения серии расплавных включений в оливине Карымского вулкана показано, как данная зависимость может быть использована для оценки плотностей газовых пузырей и оценки исходного содержания CO_2 в расплавных включениях.

Данные, полученные для Карымского вулкана, могут быть положены в основу региональных работ по оценке исходного содержания CO_2 в родоначальных островодужных магмах, в частности вулканов Камчатки или других регионов. Эти работы могут ставить своей целью определение исходного содержания CO_2 , оценку давления кристаллизации и степени дегазированности родоначальных расплавов, а также установление связи содержания CO_2 с условиями образования магм. Для усовершенствования методики оценки исходного содержания CO_2 в расплавных включениях методом рамановской спектроскопии и масс-балансового расчета предлагается проведение предварительного высокотемпературного эксперимента по прогреву расплавных включений для полного растворения дочерних фаз во флюидных пузырях, а также проведение более точных оптических 3-мерных измерений размера расплавных включений.

Изученный образец базальта Карымского вулкана был любезно предоставлен для исследования Е.Н. Гриб.

Авторы благодарны В.Б. Наумову (ГЕОХИ РАН) и А.А. Томиленко (ИГМ СО РАН) за ценные замечания, а также И.А. Куприянову (ИГМ СО РАН) за инструментальную поддержку рамановских исследований.

Исследование выполнено в рамках проектов РФФИ (17-35-50081_мол-нр и 19-05-00934-а). Д.П. Тобелко и С.П. Крашенинников признательны также РФФИ за их персональную поддержку в рамках данной работы (проекты 18-35-00529 и 18-35-00497). Экспериментальное изучение расплавных включений и использование рамановской спектроскопии было поддержано бюджетным финансированием ГЕОХИ РАН и ИГМ СО РАН соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

Балеста С.Т. Земная кора и магматические очаги областей современного вулканизма. М., Наука, 1981, 134 с.

Гриб Е.Н., Перепелов А.Б. Оливинсодержащие базальты Карымского вулканического центра: минералогия, петрогенезис и источники магм // Вулканология и сейсмология, 2008, № 4, с. 1—22.

Крашенинников С.П., Соболев А.В., Батанова В.Г., Каргальцев А.А., Борисов А.А. Экспериментальная проверка моделей равновесия оливин—расплав в области высоких температур // ДАН, 2017, т. 475, № 5, с. 559—563.

Крашенинников С.П., Соболев А.В., Асафов Е.В., Каргальцев А.А., Борисов А.А. Рутинная методика гомогенизации расплавных включений в минералах в высокотемпературной трубчатой печи при атмосферном давлении // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2018, Москва, 18—19 апреля 2018). М., ГЕОХИ РАН, 2018, с. 82.

Мионов Н.Л., Портнягин М.В. Содержание H_2O и CO_2 в исходных магмах Ключевского вулкана по данным изучения расплавных и флюидных включений в оливине // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1718—1735.

Мионов Н.Л., Портнягин М.В. Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержаний меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола (Камчатка) и хребта Хуан де Фука (Тихий океан) // Петрология, 2018, т. 26, № 2, с. 140—162.

Наумов В.Б., Портнягин М.В., Толстых М.Л., Ярмолюк В.В. Химический состав и параметры кристаллизации трахибазальтов Джидинского района Южно-Байкальской вулканической области по данным изучения расплавных и флюидных включений // Геохимия, 2006, № 3, с. 322—331.

Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Толстых М.Л., Гирнис А.В., Ярмолюк В.В. Состав и геохимическая специфика магматических расплавов Камчатки по данным анализа расплавных включений и калочных стекол пород // Геохимия, 2020, т. 65, № 3, с. 237—257.

Нурмухамедов А.Г., Неядько В.В., Ракитов В.А., Липатьев М.С. Границы литосферы на Камчатке по данным метода обменных волн землетрясений // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2016, 1 (29), с. 35—52.

Портнягин М.В., Мионов Н.Л., Матвеев С.В., Плечов П.Ю. Петрология «авачитов» — высокомагнезиальных базальтов вулкана Авачинский, Камчатка: II. Расплавные включения в оливине // Петрология, 2005, т. 13, № 4, с. 358—388.

- Соболев А.В.** Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации // *Петрология*, 1996, т. 4, № 3, с. 228—239.
- Тобелко Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П., Гриб Е.Н., Плечов П.Ю.** 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—282.
- Трегер В.Е.** Оптическое определение породообразующих минералов. М., Недра, 1968, 208 с.
- Aster E.M., Wallace P.J., Moore L.R., Watkins J., Gazel E., Bodnar R.J.** Reconstructing CO₂ concentrations in basaltic melt inclusions using Raman analysis of vapor bubbles // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2016, v. 323, p. 148—162.
- Bakker R.J., Diamond L.W.** Estimation of volume fractions of liquid and vapor phases in fluid inclusions, and definition of inclusion shapes // *Am. Mineral.*, 2006, v. 91, p. 635—657.
- Balesta S.T., Gontovaya L.I.** Crustal structure in the Kamchatkan segment of the Pacific transition zone // *J. Geodynam.*, 1985, v. 3 (3—4), p. 245—257.
- Blank J.G., Brooker R.A.** Experimental studies of carbon dioxide in silicate melts: solubility, speciation, and stable carbon isotope behavior // *Rev. Mineral. Geochem.*, 1994, v. 30 (1), p. 157—186.
- Bucholz C.E., Gaetani G.A., Behn M.D., Shimizu N.** Post-entrapment modification of volatiles and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 374, p. 145—155.
- Creon L., Levresse G., Remusat L., Bureau H., Carrasco-Nunez G.** New method for initial composition determination of crystallized silicate melt inclusions // *Chem. Geol.*, 2018, v. 483, p. 162—173.
- Danyushevsky L., McNeill A.W., Sobolev A.V.** Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications // *Chem. Geol.*, 2002, v. 183, p. 5—24.
- Duan X.Z.** A general model for predicting the solubility behavior of H₂O—CO₂ fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 125, p. 582—609.
- Fall A., Tattitch B., Bodnar R.J.** Combined microthermometric and Raman spectroscopic technique to determine the salinity of H₂O—CO₂—NaCl fluid inclusions based on clathrate melting // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75 (4), p. 951—964.
- Frezzotti M.L.** Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology // *Lithos*, 2001, v. 55, p. 273—299.
- Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A.** Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *J. Geochem. Expl.*, 2012, v. 112, p. 1—20.
- Gordeev E.I., Droznin D.V., Kasahara M., Levina V.I., Leonov V.L., Miyamachi H., Okayama M., Saltykov V.A., Sinitsyn V.I., Chebrov V.N.** Seismic events associated with the 1996 volcanic eruptions in the Karymsky volcanic center // *Volcanol. Seismol.*, 1998, v. 19, p. 713—735.
- Hartley M.E., Maclennan J., Edmonds M., Thordarson T.** Reconstructing the deep CO₂ degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 393, p. 120—131.
<https://www.horiba.com/at/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-imaging/3d-confocal-volume-imaging/>
- Kamenetsky V.S., Davidson P., Mernagh T.P., Crawford A.J., Gemmell J.B., Portnyagin M.V., Shinjo R.** Fluid bubbles in melt inclusions and pillow-rim glasses: high-temperature precursors to hydrothermal fluids? // *Chem. Geol.*, 2002, v. 183, p. 349—64.
- Koulakov I., Abkadyrov I., Al Arifi N., Deev E., Droznina S., Gordeev E.I., Jakovlev A., El Khrepy S., Kulakov R.I., Kugaenko Y., Novgorodova A., Senyukov S., Shapiro N., Stupina T., West M.** Three different types of plumbing system beneath the neighboring active volcanoes of Tolbachik, Bezymianny, and Klyuchevskoy in Kamchatka // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2017, 122 (5), p. 3852—3874.
- Lamadrid H.M., Moore L.R., Moncada D., Rimstidt J.D., Burruss R.C., Bodnar R.J.** Reassessment of the Raman CO₂ densimeter // *Chem. Geol.*, 2017, v. 450, p. 210—222.
- Mironov N., Portnyagin M., Botcharnikov R., Gurenko A., Hoernle K., Holtz F.** 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.
- Moore L.R., Bodnar R.J.** A pedagogical approach to estimating the CO₂ budget of magmas // *J. Geol. Soc.*, 2019, v. 176 (2), p. 398—407.
- Moore L.R., Gazel E., Tuohy R., Lloyd A.S., Esposito R., Steele-MacInnis M., Hauri E.H., Wallace P.J., Plank T., Bodnar R.J.** Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets // *Am. Mineral.*, 2015, v. 100 (4), p. 806—823.

Moore L.R., Mironov N.L., Portnyagin M.V., Gazel E., Bodnar R.J. Volatile contents of primitive bubble-bearing melt inclusions from Klyuchevskoy volcano, Kamchatka: Comparison of volatile contents determined by mass-balance versus experimental homogenization // *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 2018, v. 358, p. 124—131.

Portnyagin M., Hoernle K., Plechov P., Mironov N., Khubunaya S. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 255 (1—2), p. 53—69.

Robidoux P., Frezzotti M.L., Hauri E.H., Aiuppa A. Shrinkage bubbles: The C-O-H-S magmatic fluid system at San Cristóbal volcano // *J. Petrol.*, 2018, v. 59 (11), p. 2093—2122.

Schiano P. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals // *Earth Sci. Rev.*, 2003, v. 63 (1—2), p. 121—144.

Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa // *Chem. Geol.*, 2010, v. 277 (1—2), p. 115—125.

Steele-Macinnis M., Esposito R., Bodnar R.J. Thermodynamic model for the effect of post-entrapment crystallization on the H₂O—CO₂ systematics of vapor-saturated silicate melt inclusions // *J. Petrol.*, 2011, v. 52 (12), p. 2461—2482.

Taracsak Z., Hartley M.E., Burgess R., Edmonds M., Iddon F., Longpre M.A. High fluxes of deep volatiles from ocean island volcanoes: Insights from El Hierro, Canary Islands // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, v. 258, p. 19—36.

Tingle T.N., Green H.W., Finnerty A.A. Experiments and observations bearing on the solubility and diffusivity of carbon in olivine // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 1988, v. 93 (B12), p. 15289—15304.

Tucker J.M., Hauri E.H., Pietruszka A.J., Garcia M.O., Marske J.P., Trusdell F.A. A high carbon content of the Hawaiian mantle from olivine-hosted melt inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, v. 254, p. 156—172.

Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 2005, v. 140 (1—3), p. 217—240.

Wallace P., Kamenetsky V.S., Cervantes P. Melt inclusion CO₂ contents, pressures of olivine crystallization and the problem of shrinkage bubbles // *Am. Mineral.*, 2015, v. 100 (4), p. 787—794.

Wang X.L., Chou I.M., Hu W.X., Burruss R.C., Sun Q., Song Y.C. Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75 (14), p. 4080—4093.

Zobin V.M., Levina V.I., Maguskin M.A. Seismicity and crustal deformation preceding the January 1996 eruptions at Karymsky Volcanic Center, Kamchatka // *Bull. Volcanol.*, 2003, v. 65, p. 477—485.

*Поступила в редакцию
5 мая 2019 г.*