

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ CO₂ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (НА ПРИМЕРЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНА КАРЫМСКИЙ, КАМЧАТКА)

Миронов Н. Л., Тобелко Д. П., Смирнов С. З., Портнягин М. В., Крашенинников С. П.

Аннотация

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_{88.5-84.8}) 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 в применении к оценке плотности CO₂ в газовой фазе расплавных включений в оливине предлагается проведение предварительного нагрева включений для полной гомогенизации флюидной фазы, а также определение размеров включений в 3-х 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 высокотемпературных вулканических газов.

Ключевые слова:

расплавные включения в оливине, газовый пузырек, спектроскопия КР, CO₂, родоначальные магмы, надсубдукционные зоны

**ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ CO₂ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (НА ПРИМЕРЕ
ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНА КАРЫМСКИЙ, КАМЧАТКА)**

**Н.Л. Миронов¹, Д.П. Тобелко¹, С.З. Смирнов², М.В. Портнягин^{1,3}, С.П.
Крашенинников¹**

¹ - *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
Россия, nmiroнов@geokhi.ru, dariatobelko@gmail.com*

² - *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

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

*Подготовлено для специального выпуска журнала Геология и Геофизика,
посвященного 110-летию со дня рождения академика В.С. Соболева и проблемам
магматической и метаморфической петрологии, геодинамике и происхождению алмазов*

АННОТАЦИЯ

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_{88.5-84.8}) 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 в применении к оценке плотности CO₂ в газовой фазе расплавных включений в оливине предлагается проведение предварительного нагрева включений для полной гомогенизации флюидной фазы, а также определение размеров включений в 3-х 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 высокотемпературных вулканических газов.

Ключевые слова: расплавные включения в оливине, газовый пузырек, спектроскопия КР, CO₂, родоначальные магмы, надсубдукционные зоны

ВВЕДЕНИЕ

CO₂ - один из главных флюидных компонентов умеренно восстановленных и окисленных природных магм, к числу которых относятся островодужные магмы [Wallace, 2005]. В следствии сильной зависимости растворимости CO₂ в базальтовой магме от давления [напр. 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 [напр., 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/сек) [напр., Tingle et al., 1988]. В ходе эволюции расплавных включений в них обычно происходит снижение внутреннего давления [напр., Schiano, 2003; Danyushevsky et al., 2002; Wallace et al., 2015]. Во включениях, насыщенных флюидом после их захвата оливином, происходит образование дочерней флюидной фазы (напр., рис. 1), в которую перераспределяется значительная часть CO₂, изначально растворенного в расплаве. Одновременно происходит обеднение остаточного расплава этим летучим компонентом [напр., Миронов, Портнягин, 2011; Steele-MacInnis et al., 2011; Bucholz et al., 2013; Aster et al., 2016]. Определения содержания CO₂ в расплавных включениях, сделанные на основе анализа состава остаточного стекла и доминирующие среди опубликованных данных, как правило недооценивают валовое содержание CO₂ в расплавных включениях [напр., 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 [напр., 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 [напр., Наумов и др., 2019].

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 [напр., 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 [напр., 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 [напр., 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 [напр., 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 работа, 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 природнозакаленных включениях [напр., 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 двумя одинаковыми осями (ширина = толщине, $y=z$) [напр., Moore et al., 2018].

Целью данной работы являлись разработка и усовершенствование методики измерения плотности CO_2 в газовой фазе расплавных включениях с помощью Рамановской спектроскопии на базе ИГМ СО РАН и сопоставление данных об объеме РВ 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 ($\text{Fo}_{88.5-84.8}$) из базальтов Карымского вулкана Восточного вулканического фронта Камчатки [напр., 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 см^{-1} , «диад Ферми») и прямой зависимости расстояния между ними (разницы в длине волны) от плотности CO_2 [напр., Frezzotti, 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 Пелтье. Для измерений были выбраны включения в оливине, расположенные на различной глубине. Перед анализом микроскоп спектрометра фокусировался 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 РВ варьировал от 10 до 35 мкм (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 см^{-1} . Для определения наличия других газов использовались также следующие интервалы: 1100-1200 см^{-1} (SO_2); 2280-2380 см^{-1} (H_2S); 2550-2650 см^{-1} (N_2); 2900-2930 см^{-1} (CH_4). Отметим, что для тех включений, где проводилось такое измерение (половина из

изученных включений) кроме CO₂ других газов обнаружено не было (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. Аппроксимация проводилась с использованием функции Гаусса или Лоренца. В каждом случае контролировалось совпадение формы аппроксимированной линии с измеренной. Волновое число (значение линии диады Ферми) соответствовало значению найденного пика для аппроксимированной кривой. Данная методика рамановских измерений в применении к газовым пузырькам в расплавных включениях до сих пор использовались только за рубежом [напр., Hartley et al., 2014; Moore et al. 2015, 2018; Robidou et al., 2018 и др.] и впервые реализована на базе российского научно-исследовательского института геологического профиля.

В качестве внутренних стандартов было использовано несколько газовых пузырьков в расплавных включениях в оливине из Ключевского вулкана, имеющие плотность в интервале значений от 0.05 до 0.22 г/см³. Оценки плотности CO₂ в этих включениях были получены ранее методом Рамановской спектроскопии [Moore et al. 2018]. На основе измерения этих взятых за эталоны образцов была построена калибровочная зависимость между плотностью CO₂ и расстоянием между линиями диад Ферми, полученная в течении двух аналитических сессий с промежутком между ними в 4 месяца. Эта калибровка характеризуется устойчивостью и носит уникальный характер для данного прибора и условий анализа, отличаясь от калибровочных линий, используемых в других лабораториях [напр., Fall et al., 2011; Wang et al., 2011; Lamadrid et al., 2017] (рис. 3). Полученное калибровочное уравнение имеет следующий вид: $\rho_{\text{CO}_2} (\text{мас.}\%) = 0.3776 \times \Delta F (\text{см}^{-1}) - 38.851$ (рис. 3), где ΔF – разница между волновыми числами линий диады Ферми.

Газовый пузырь в расплавных включениях анализировался 2 раза. Вариации значения ΔF для этих двух анализов в изученной серии пузырьков находились в интервале 0.01-0.03 (что соответствует вариации по значению плотности ≤ 0.01 г/см³). 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.

Последовательность изучения расплавных включений.

Изучение расплавных включений включало несколько этапов. (1) Отбор представительных зерен оливина с РВ из фракции >0.5 мм образца базальтов шлака Карымского вулкана [образец К6-06; Тобелко и др., 2019]. (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 (то есть, которое содержится 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 [напр., Крашенинников и др., 2017]. Условия эксперимента задавались с учетом оцененных параметров кристаллизации родоначальных расплавов Карымского вулкана [Тобелко и др., 2019] при $T=1170$ °С, $f\text{O}_2=\text{QFM}+1.5$, $t=5$ мин. Предварительно в течение 5 минут незаваренная платиновая ампула с зернами находилась в атмосфере инертного газа при ~ 900 °С, чтобы убрать возможную контаминацию воздухом для обеспечения задаваемых окислительно-восстановительных условий. Закалка осуществлялась в воду [Крашенинников и др., 2018]. После закалки включения состояли из стекла, газового пузырька и часто небольших одиночных кристалликов-узников шпинели (напр., рис. 1). При оптическом наблюдении газовые пузыри прогретых и экспериментально закаленных РВ, в отличие от пузырей в природнозакаленных 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 [напр., 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 [напр., Moore et al., 2015] или равной среднему значению между длиной и шириной ($z=x/2+y/2$) [напр., Tucker et al., 2019], или же объем РВ рассчитывается как объем сферы (диаметр= $x/2+y/2$) [напр., Mironov et al., 2015]. Для оценки корректности подобных допущений и для оценки дополнительной погрешности, которое 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 РВ мелко ребристая поверхность стенок (рис. 1б) 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) [Трёгер, 1968]. Неопределенность в знании точных оптической ориентировки изучаемого зерна оливина и его состава вносит погрешность до 2 мкм в оценку толщины РВ. В других случаях (для других РВ), когда, например, поверхность стенок включений не позволяет проводить измерение их полной глубины, предлагается измерять ее половину, от верхней 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 (напр., рис 1б). После этого размеры включения были снова измерены 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 мкм. Для дальнейшей оценки объемов РВ использовалась формула для трехосного (x , y , z) эллипсоида ($V=4/3*\Pi*x/2*y/2*z/2$). Погрешность измерения линейных размеров включений под микроскопом принималась равной 2 мкм. В индивидуальном случае, когда форма включения отличалась от эллипсоида,

использовались большая погрешность (5 мкм, включение K13 с формой уплощенного усеченного конуса), позволявшая описать ~реальный объем эллипсоидом.

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 [напр., Bakker, Diamond, 2006].

Масс-балансовые расчеты.

Для расчета массовой доли CO₂, содержащейся в газовой фазе включений, применялась стандартная схема масс-балансового расчета [напр., Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Moore, Vodnar, 2019]. На основании измеренных размеров РВ и пузырей рассчитываются их объемы. Затем рассчитываются: абсолютная масса CO₂ в пузырьре, исходя из объема пузыря и оцененной с помощью Рамановской спектроскопии плотности; объем стекла в РВ (объем РВ минус объем пузыря) и масса стекла (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.%). Далее рассчитывается общая масса РВ (стекло+пузырь) и массовая доля CO₂ в газовой фазе. 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 пузырьре является минимальной оценкой её общего содержания в РВ (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.

Все изученные РВ в оливине, за исключением одного, были представлены экспериментально закаленными расплавными включениями, состоящими из стекла и газового пузырька, а также как правило включали небольшие одиночные кристаллики-узники шпинели (напр., рис. 1б). Кристаллические фазы на стенках газовых пузырей в экспериментально закаленных РВ при оптическом наблюдении отсутствовали или встречались в виде редких одиночных фаз. Одно изученное природнозакаленное

включение отличалось наличием большого количества кристаллических фаз на стенках газового пузыря. Наличие карбонатных фаз среди них весьма вероятно, однако анализ рамановских спектров фаз в этом пузыре не проводился. Примечательно, что состав оливина-хозяина для этого включения такой же высокомагнезиальный ($Fo_{88.5}$), как и для тех двух включений, пузыри которых имеют наибольшую плотность (0.2 г/см^3), однако плотность газовой фазы этого РВ существенно ниже (0.06 г/см^3) (табл.1), что по-видимому является следствием кристаллизации на стенках пузыря дочерних карбонатных фаз. Изученные расплавные включения встречались в зернах оливина в виде одиночных или нескольких включений в зерне (напр., Рис 1а) и имели различное расположение внутри зерен. Характерной чертой изученных зерен оливина являлось присутствие в большом количестве мелких кристаллических включений - «россыпей» шпинели (рис. 1а).

Размер РВ варьировал (усредненные значения длины, ширины, толщины; x, y, z) от 35 до 95 мкм, размер пузырей (диаметр) - от 10 до 35 мкм. РВ в большинстве случаев имели овальную или короткопризматическую, сглаженную форму кристалла оливина с характерной мелко ребристой поверхностью стенок включений (рис. 1). Если рассмотреть усредненные значения размеров, то отношение длины к ширине составит 1.3, а ширины к толщине - 1 (табл. 1), как это и принимается в качестве допущения во многих работах [напр., 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. Максимальным отношением характеризуется встреченный уплощенный тип включений (рис. 1б, $y/z=2$). Форма газовых пузырей в РВ была близка к шаровидной с разницей диаметра, измеренного в разных направлениях, не превышающей 1-2 мкм. Одно РВ содержало газовую фазу приплюснутой формы (К7б - включение гетерогенного захвата, расплав+флюид, 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 отн. % и в среднем составляет 4.2 отн. % (рис. 4, 5, табл. 1). Максимальными значениями (5.4-5.7 отн.%) характеризуются РВ в наиболее магнезиальных оливинах ($Fo_{88.4-88.5}$). Одно РВ отличается от остальных существенно увеличенным объемом газового пузыря (17 отн.%) (рис. 4а). Линейная корреляция между объемами РВ и их газовых пузырей [напр., Frezotti, 2001] и значения объемной доли пузырей в РВ, не превышающие «критические» значения в 6-8 % [Aster et al., 2016] позволяют говорить об исходной гомогенной (только расплав) природе захваченных РВ (рис. 4а).

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 (рис. 4а, б), что во втором случае для многих включений может вноситься существенная и несистематическая ошибка в оценку объёмного вклада их пузырей. В этом случае разница между относительными объемами газовых пузырей может достигать 2.6 отн. % (рис. 4б, табл. 1). Соответствующим образом это будет сказываться и на оценке содержания CO_2 в газовых пузырях РВ (рис. 5). Интересно отметить, что наиболее консервативную оценку с минимальными объемами пузырей, не превышающими 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 , $d=x/2+y/2$) (Рис. 4а, табл.1). Почти идентичные к этим значениям (когда РВ - сфера) дает способ, когда толщина РВ принимается равной среднему значению между длиной и шириной ($z=x/2+y/2$) [напр., Tucker et al., 2019] (табл.1). Сравнение между собой объемных данных, полученных для РВ с измерением толщины включений оптически (z_1) и в ортогональных сечениях (z_2) показывает, что они хорошо соответствуют друг другу и их значения находятся в пределах погрешности оценки относительных объемов газовых пузырей РВ (рис. 4б).

Проведенное исследование показывает, что для корректной оценки валового содержания CO_2 в 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 микротомографии, или 3D картирования с помощью Рамановской спектроскопии 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 (рис. 3) варьируют в интервале от 0.03 до 0.25 г/см³ (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.% (рис. 5). Максимальным содержанием CO_2 в пузыре (0.45 мас.%) характеризуются два РВ из двух разных зерен (К7с, К13, 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 указывают 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/см^3) 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 РВ пока не был определен.

ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ

Полученные вариации содержания CO_2 в газовых пузырях РВ (0.45 - 0.05 мас.%) (рис. 5, табл. 1) могут быть объяснены кристаллизацией оливина и захватом расплавов в разной степени обедненных CO_2 в следствие дегазации. Наименее дегазированными в изученной серии, являются расплавы, представленные двумя РВ, К7с и К13, с расчетным содержанием CO_2 в пузырях ~ 0.45 мас.% (рис. 5, табл. 1). Данные значения могут быть приняты как отвечающие минимальным исходным содержаниям CO_2 в родоначальных расплавах Карымского вулкана.

Полученные данные о содержании CO_2 [0.45 мас.%, эта работа] и H_2O [~ 4.5 мас.%, Тобелко и др., 2019] в исходных расплавах Карымского вулкана и использование моделей растворимости H_2O и CO_2 от давления [напр., 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 по соотношению $P(\text{Па}) = \rho(\text{кг/м}^3) * g * h(\text{м})$. Усредненное значение плотности коры для Восточного-вулканического пояса Камчатки для первых 30 км глубины было рассчитана по данным работы [Нурмухамедов и др., 2016, рис. 5 - восточная часть профиля 3-3', чуть севернее Авачинской группы вулканов; 0-2 км=2.66, 2-8 км=2.72, 10-20 км=2.73, 20-30 км=2.95 г/см^3] и составляет 2.8 г/см^3 . Из вышеприведенного соотношения следует, что для данной плотности, давлению 1 кб (0.1 ГПа) соответствует 3.57 км глубины. Соответственно минимальному значению оцененного нами давления

кристаллизации родоначальных расплавов Карымского вулкана - 7 кб, будет соответствовать 25 км.

Полученные оценки (>25 км) начала кристаллизации родоначальных расплавов находятся в логичном соответствии с 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 года), добавляются более глубинные сейсмические события (60-20 км) [напр., Gordeev et al., 1998; Zobin et al., 2003, fig. 5]. Эти глубинные события, по-видимому связаны с транспортом исходных магм вулкана, тогда же они начинают и кристаллизоваться. 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 позволяет предполагать нижнекоровые (>20-25 км) [Балеста, 1981; Нурмухамедов и др., 2016] условия кристаллизации исходных магм для всего Восточного вулканического пояса Камчатки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования откалибрована зависимость между плотностью CO₂ и расстояниями между характеристическими пиками CO₂ (диадами Ферми), с помощью рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 на базе ИГМ СО РАН. Полученная зависимость имеет вид: $\rho_{\text{CO}_2} (\text{мас.}\%) = 0.3776 \times \Delta F (\text{см}^{-1}) - 38.851$. На примере изучения серии расплавных включений (РВ) в оливине Карымского вулкана показано как данная зависимость может быть использована для оценки плотностей газовых пузырей и оценки исходного содержания CO₂ в РВ.

Данные, полученные для Карымского вулкана, могут быть положены в основу региональных работ по оценке исходного содержания CO₂ в родоначальных островодужных магмах, в частности вулканов Камчатки или других регионов. Эти работы могут ставить своей целью определение исходного содержания CO₂, оценку давления кристаллизации и степени дегазированной родоначальных расплавов, а также установление связи содержания CO₂ с условиями образования магм. Для усовершенствования методики оценки исходного содержания CO₂ в РВ методом рамановской спектроскопии и масс-балансового расчета предлагается проведение предварительного высокотемпературного эксперимента по прогреву РВ для полного

переплавления дочерних фаз, а также проведение более точных оптических 3-х мерных измерений размера расплавных включений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изученный образец базальта Карымского вулкана был любезно предоставлен для исследования Е.Н. Гриб. Исследование выполнено в рамках проектов РФФИ № 17-35-50081_мол-нр и № 19-05-00934-а. Экспериментальное изучение расплавных включений и использование рамановской спектроскопии проводились при поддержке бюджетного финансирования ГЕОХИ РАН и ИГМ СО РАН соответственно. Авторы благодарны В.Б. Наумову (ГЕОХИ РАН) за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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 // Доклады академии наук, 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), 18-19 апреля 2018, Москва, ГЕОХИ РАН.

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 закалочных стекол пород // Геохимия, 2020, в печати.

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., Миронов 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.

Трёгер В.Е. Оптическое определение порообразующих минералов. Недра, Москва, 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 // Journal of Volcanology and Geothermal Research, 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 // American Mineralogist, 2006, v. 91, p. 635-657.

Blank J.G., Brooker, R.A. Experimental studies of carbon dioxide in silicate melts; solubility, speciation, and stable carbon isotope behavior // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 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 and Planetary Science Letters, 2013, v. 374, p. 145-155.

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 // Chemical Geology, 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 // Geochimica Et Cosmochimica 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 // Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011, v. 75(4), p. 951-964.

Frezzotti M.-L., 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. Lithos, 55: 273-299.

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration, 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. *I didn't find it yet in Russian.*

Hartley M.E., Maclennan J., Edmonds M., Thordarson T. Reconstructing the deep CO₂ degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions // Earth and Planetary Science Letters, 2014, v. 393, p. 120-131.

Lamadrid H.M., Moore L. R., Moncada D., Rimstidt J. D., Burruss R. C., Bodnar R. J. Reassessment of the Raman CO₂ densimeter // *Chemical Geology*, 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 and Planetary Science Letters*, 2015, v. 425, p. 1-11.

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 // *American Mineralogist*, 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 // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2018, v. 358, p. 124–131.

Moore L.R., Bodnar R.J. A pedagogical approach to estimating the CO₂ budget of magmas // *Journal of the Geological Society*, 2019, v. 176(2), p. 398-407.

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 and Planetary Science Letters*, 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 // *Journal of Petrology*, 2018, v. 59(11), p. 2093–2122.

Schiano P. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals // *Earth-Science Reviews*, 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 // *Chemical Geology*, 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 // *Journal of Petrology*, 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 // *Geochimica Et Cosmochimica 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 // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 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 // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2019, v. 254, p. 156-172.

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

Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2005, v. 140(1-3), p. 217-240.

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 // *Geochimica Et Cosmochimica 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 // *Bulletin of Volcanology*, 2003, v. 65, p. 477–485.

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

На верхней фотографии (а) представлено типичное зерно оливина (K7), содержащее расплавные включения (РВ: K7a, K7b, K7c) и многочисленные мелкие кристаллические включения хромистой шпинели. Эти же РВ показаны на рис. 2 вместе с их рамановскими спектрами. На нижней фотографии (б) крупным планом показано расплавное включение K4 в его двух ортогональных сечениях. В отличие от большинства РВ оно оказалось «уплощенного» типа (длина, ширина, толщина=ширина/2), что является важным для оценки вклада газового пузыря (f) на общее содержание CO_2 в РВ (рис. 5). Параметры расплавных включений см. в табл. 1.

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

Показаны спектры для газовых пузырей в трех включениях: K7a – низкоплотный пузырь РВ гомогенного захвата, с расчетным значением содержания $\text{CO}_2=0.11$ мас.%; K7c – более плотный пузырь РВ гомогенного захвата, с расчетным значением $\text{CO}_2=0.45$ мас.%, отвечающим максимальному содержанию CO_2 для изученных пузырей РВ в оливинах Карымского вулкана; K7b – наиболее плотный газовый пузырь, в РВ гетерогенного захвата, расчетная концентрация CO_2 составляет 1.9 мас.% и не отвечает реально существовавшим концентрациям в расплавах (см. также рис. 5, табл. 1). Во врезке (справа вверху) показан рамановский спектр в частотном диапазоне 750-1450 cm^{-1} , включающий спектры оливина-хозяина, стекла расплавного включения и газового пузыря в РВ, спектр сделан для одного из РВ (bul12), использовавшегося в качестве стандартов для калибровки ($\rho=0.14$ г/см³).

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

Зависимость получена для прибора Horiba Labram HR800, 532 нм, 1800 штр./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]. Линии с максимальными

ошибками (наверху справа) по данным [Moore et al., 2018]. Полученная зависимость является уникальной для данного прибора и условий анализа, отличаясь субпараллельным сдвигом от используемых зависимостей, полученных для других лабораторий [напр., Fall et al., 2011; Wang et al., 2011; Lamadrid et al., 2017]. На диаграмме показаны зависимости из наиболее популярных работ и полученных при тех же или близких условиях с условиями анализа в ИГМ СО РАН (Horiba LabRam HR800; Fall et al., 2011 для 514 нм и 1800 штр/мм; Wang et al., 2011 для 532 нм и 1800 штр/мм с оригинальной зависимостью из всего плотностного диапазона и линейной зависимостью для малоплотной области <0.2 г/см³, приведенной в работе Lamadrid et al., 2017; и также Lamadrid et al., 2017 для 532 нм и 1800 штр/мм). Полученные различия подтверждают вывод работы [Lamadrid et al., 2017], что для каждого из рамановских спектрометров необходимо использовать независимую калибровку.

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

На верхнем рисунке **(а)** показано соотношение между абсолютными значениями объемов пузырей и РВ. Включения, для которых соотношения объемов показывают линейную корреляцию, являются РВ гомогенного захвата. Включение (К7b, рис 2), которое отклоняется от общего линейного тренда (17 отн. об.%) является РВ гетерогенного захвата (расплав+флюид). Для сопоставления нанесены оценки объемов, полученных по данным 3х и 2х мерных измерений. Для 2х мерных измерений показано две, обычно используемые оценки: с допущением, что толщина РВ равна его замеренной ширине ($z=y$) [напр., Moore et al., 2015] и с допущением, что объем РВ можно оценить, как объем сферы с диаметром равным усреднённому линейному диаметру включения ($d=x/2+y/2$) [напр., Mironov et al., 2015]. Среди них вторая оценка дает наиболее консервативные значения для объемов пузырей. Еще одна оценка (не показана на графике), когда толщина РВ принимается равной среднему значению между длиной и шириной ($z=(x/2+y/2)$) [напр., Tucker et al., 2019] практически совпадает со значениями для объема РВ как сферы (табл. 1). Для 3х мерных измерений z_2 соответствует толщине РВ в ортогональных сечениях. Крупными затемнёнными значками показаны включения с максимальным содержанием CO_2 в пузыре (0.45 мас.%, см. также рис. 5 и табл. 1).

На нижнем рисунке **(б)** показано соотношение между оценками относительного объема пузырей в РВ, сделанных различными способами. По оси X показаны значения с

измерениями толщины РВ для ортогональных сечений зерен (z_2), а по оси Y – значения, которые сравниваются с ними - с толщиной РВ по оптическим данным (z_1); с допущением, что толщина равна ширине ($z=y$); и когда объем РВ оценивается как объем сферы ($d=x/2+y/2$). Наилучшее соотношение в пределах погрешности наблюдается для оценок объемов сделанных на основе прямых оптических измерений толщины РВ (z_2, z_1).

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

Линиями показаны результаты масс-балансового расчета содержания CO_2 в газовых пузырях изученных РВ Карымского вулкана. Для более детального объяснения см. в тексте и также [Moore, Vodnar, 2019]. Полученные значения характеризуют минимальное валовое содержание CO_2 в РВ и захваченных расплавах. Широкий спектр содержаний для изученной серии может объясняться дегазацией родоначальных магм с исходным содержанием не менее 0.45 мас.% CO_2 . Ошибки для значений нанесены для плотности $\pm 0.03 \text{ г/см}^3$ согласно [Moore et al., 2018; $0.025 \text{ г/см}^3, 2\sigma$] и воспроизводимости стандартов (рис. 3), а для значений относительного объема пузыря - согласно расчетам абсолютных погрешностей, для объема РВ, объема пузыря и относительного объема пузыря, в качестве погрешностей измерения были использованы значения: 2 мкм для линейных размеров РВ (осей эллипсоида, x, y, z) (для включения K13, имеющего более сложную форму, использовалась погрешность 5 мкм) и 0.5 мкм для диаметра пузыря. Расчет погрешностей производился по следующим формулам: абсолютная погрешность для объема РВ, $\text{абс}V_{\text{РВ}} = V_{\text{РВ}} \cdot \pi/2 \cdot d^2 \cdot 2\text{мкм}$, где π - это число Пи (3.14), d – усредненный диаметр РВ ($(x/3+y/3+z/3)$), отметим, что очень близкие значения получатся, если абсолютную погрешность рассчитывать так же как для прямоугольного параллелепипеда $\text{абс}V_{\text{РВ}} = V_{\text{РВ}} \cdot (2/x+2/y+2/z)$; абсолютная погрешность для объема пузыря (f), $\text{абс}V_f = V_f \cdot \pi/2 \cdot d^2 \cdot 0.5\text{мкм}$; абсолютная погрешность для относительного объема пузыря $\text{абс}V_{\text{Отн.f}} = 100 \cdot (V_{\text{РВ}} \cdot \text{абс}V_f + V_f \cdot \text{абс}V_{\text{РВ}}) / V_{\text{РВ}}^2$. Для эллипсоида (x, y, z) в качестве z используются данные z_2 – значения толщины РВ в ортогональных сечениях зерен. Для сравнения приведены также данные, когда толщина РВ не измеряется, а принимается равной ширине РВ ($z=y$) (табл.1).

Табл. Данные измерений размеров расплавных включений (РВ), плотности и содержания CO₂ в газовых пузырях РВ в оливине Карымского вулкана.

РВ, номер	Т зак., °С	РВ, х, µm	РВ, у	Р В z1	РВ z2	Пузырь d, µm	Относит. объем пузыря в РВ, % (x, y, z1)	-/ х, у, z2	-/ х, у, z=y	-/ х, у, z= x/2+y/2	-/ сфера, d= x/2+y/2	Расст. диады Ферми, Δ F, см ⁻¹	Плотн. СО ₂ в пузыре, г/см ³	Масса СО ₂ в пузыре мас. %	Оl, Fo	Другие газы в пузыре
К-06-6	1300	50 10	30	-	46	15	-	4.9	7.5	5.6 3.7	5.3	103.06	0.066	0.126	88.5	-
К-06-8	-	0	70	-	56	28	-	5.6	4.5		3.6	103.04	0.058	0.127		-
К1a	1170	50	36	34	30	13	3.6	4.1	3.4	2.8	2.8	102.98	0.033	0.051		-
К1b	1170	76	66	57	54	20	2.8	3.0	2.4	2.2	2.2	102.99	0.040	0.045	85.9	-
К2	1170	75	54	54	58	22	4.9	4.5	4.9	4.1	4.0	103.15	0.099	0.173	86.9	-
К4	1170	50	40	20	20	11.5	3.8	3.8	1.9	1.7	1.7	103.33	0.167	0.244	85.9	н.а.
К6	1170	54	45	50	58	17	4.0	3.5	4.5	4.1	4.1	103.11	0.083	0.112	84.8	н.а.
К7a	1170	60	52	45	54	19	4.5	3.8	3.9	3.6	3.6	103.08	0.073	0.105		-
К7b	1170	70	55	35	32	29.5x24	18.9*	17.0	12.1*	10.7*	10.5*	103.56	0.253	1.874		н.а.
К7c	1170	46	37	44	46	16.5	6.0	5.7	7.1	6.4	6.3	103.42	0.202	0.454	88.4	н.а.
К9b	1170	37	30	29	34	10.5	3.7	3.1	3.5	3.1	3.1	103.37	0.183	0.214		н.а.
К9c	1170	40	35	29	35	12	4.3	3.5	3.5	3.3	3.3	103.41	0.196	0.265		н.а.
К9d	1170	50	42	39	46	15.5	4.6	3.9	4.2	3.9	3.8	103.34	0.171	0.254	88.0	н.а.
К12	1170	53 12	40	47	40	14.5	3.1	3.6	3.6	3.1 3.5	3.0	103.09	0.074	0.102	86.7 88.5	-
К13	1170	5	90	71	70	35	5.4	5.4	4.2		3.5	103.45	0.211	0.449		н.а.
К14	1170	45	40	47	50	15	4.0	3.8	4.7	4.4	4.4	103.13	0.090	0.130		-

«Примечание». Для РВ приведены их линейные размеры: длина (х), ширина (у), а также толщина (z) - по данным прямых оптических измерений (z1) и измерений для ортогональных сечений зерен (z2). В качестве основных значений для относительного объема пузыря в РВ, по которым проводился расчет содержания CO₂ в пузыре, использовались размеры РВ (х, у, z2). Для включения К7b звездочками отмечены значения для относительного объема пузыря без учета его уплощенной формы (сфера, диаметр=29.5). Состав оливина-хозяина для представительных включений (Fo, мол.%) - по данным измерения на электронном зонде JEOL JXA 8200 (ГЕОМАР, г. Киль, Германия) при тех же условиях напр., как в (Тобелко и др., 2019). Другие газы в пузыре или не были обнаружены (-) или не анализировались (н.а.).

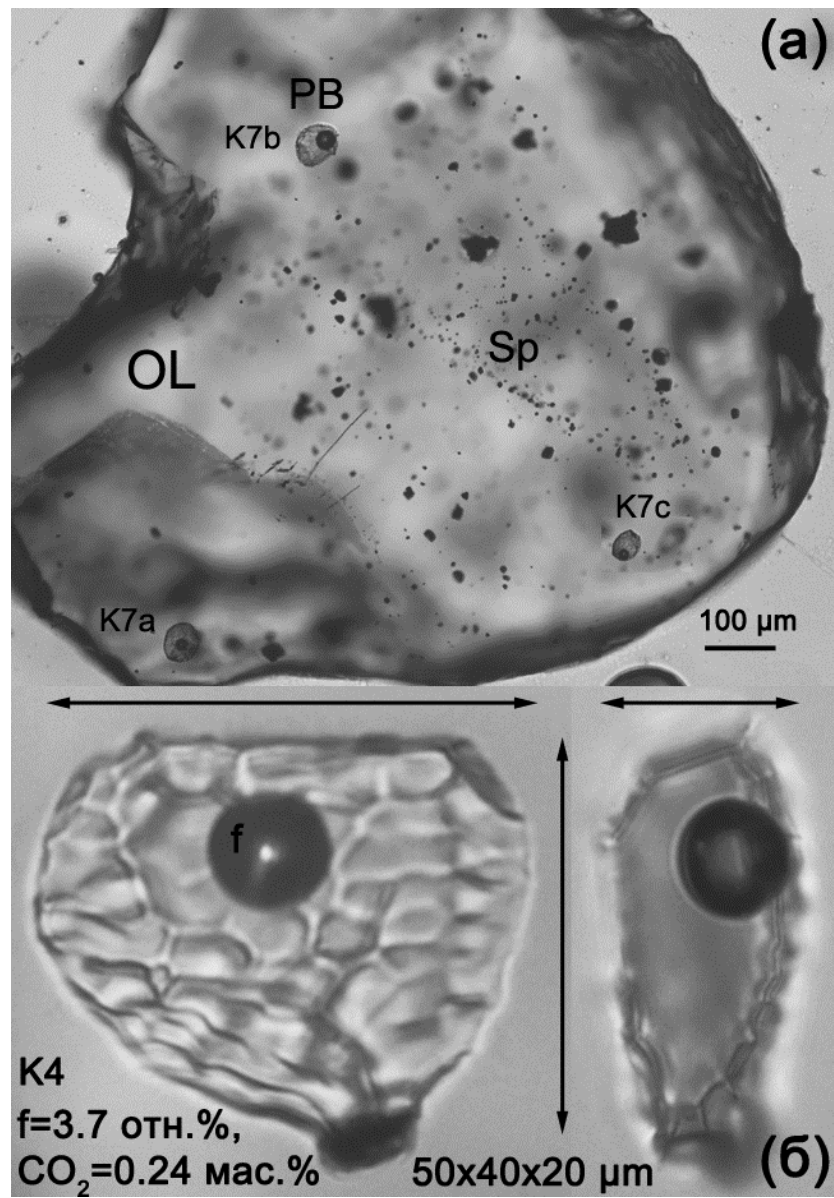


Рис. 1

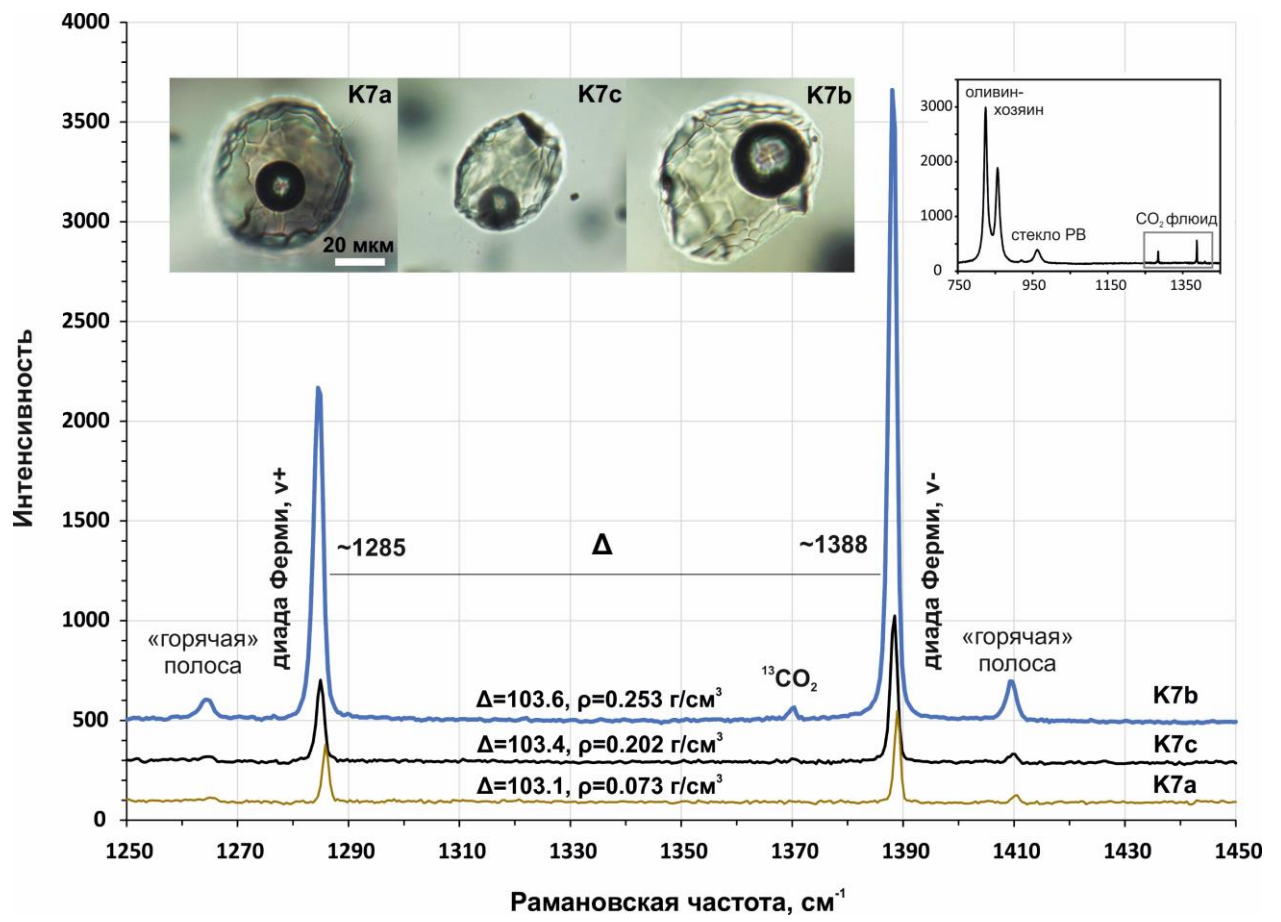


Рис. 2

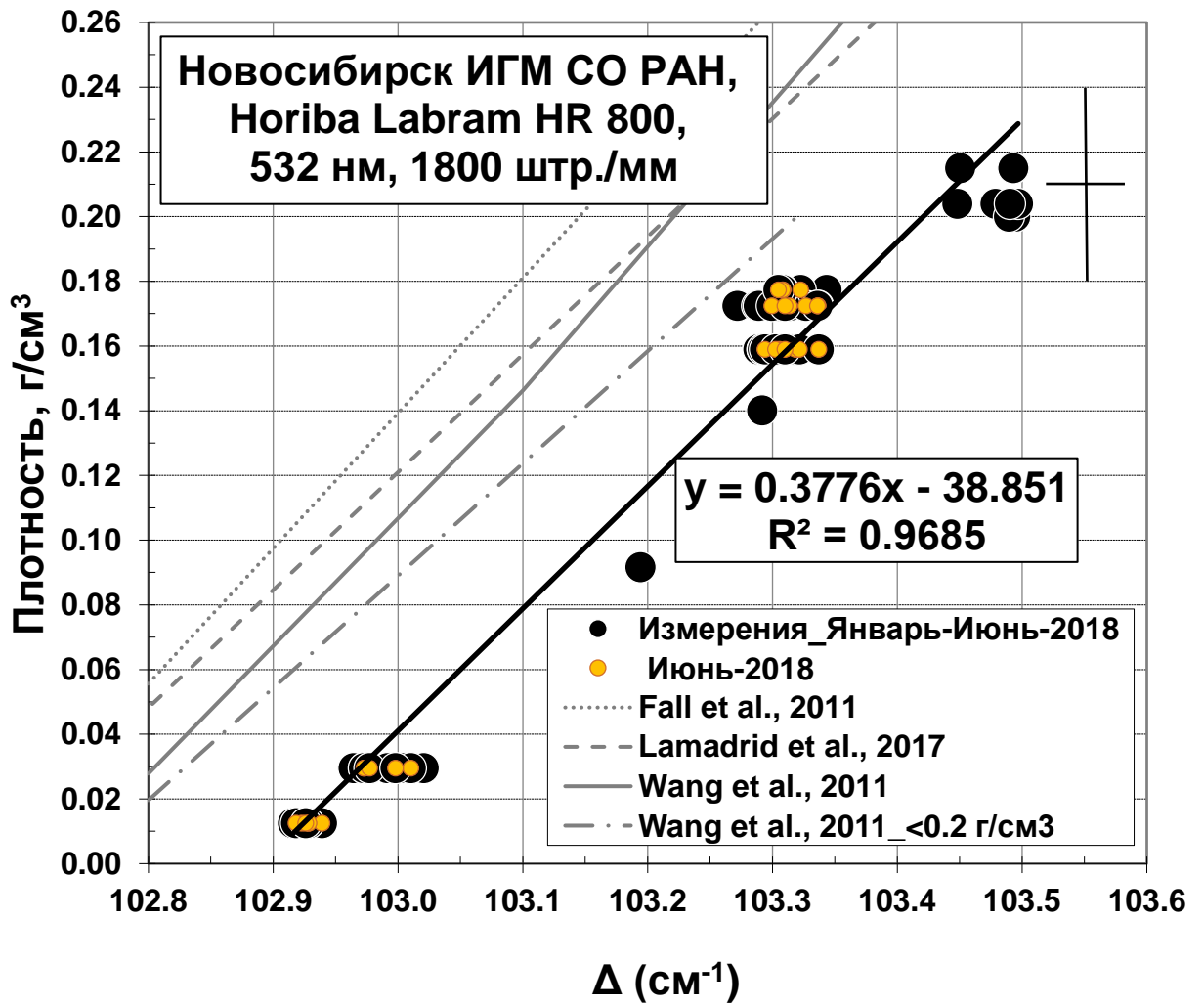


Рис. 3

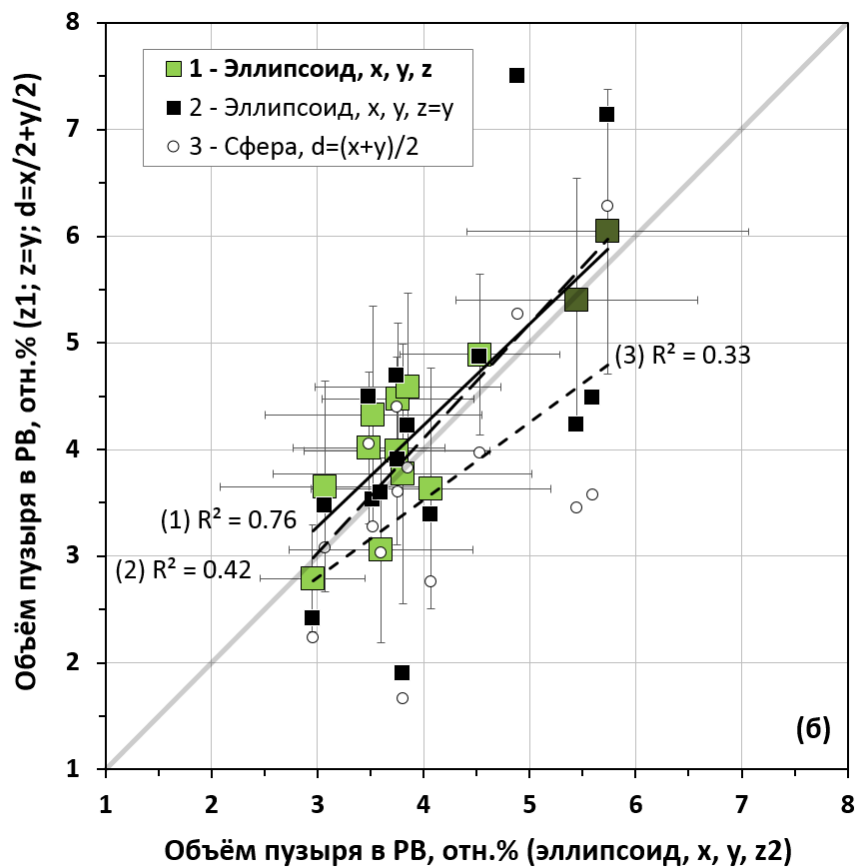
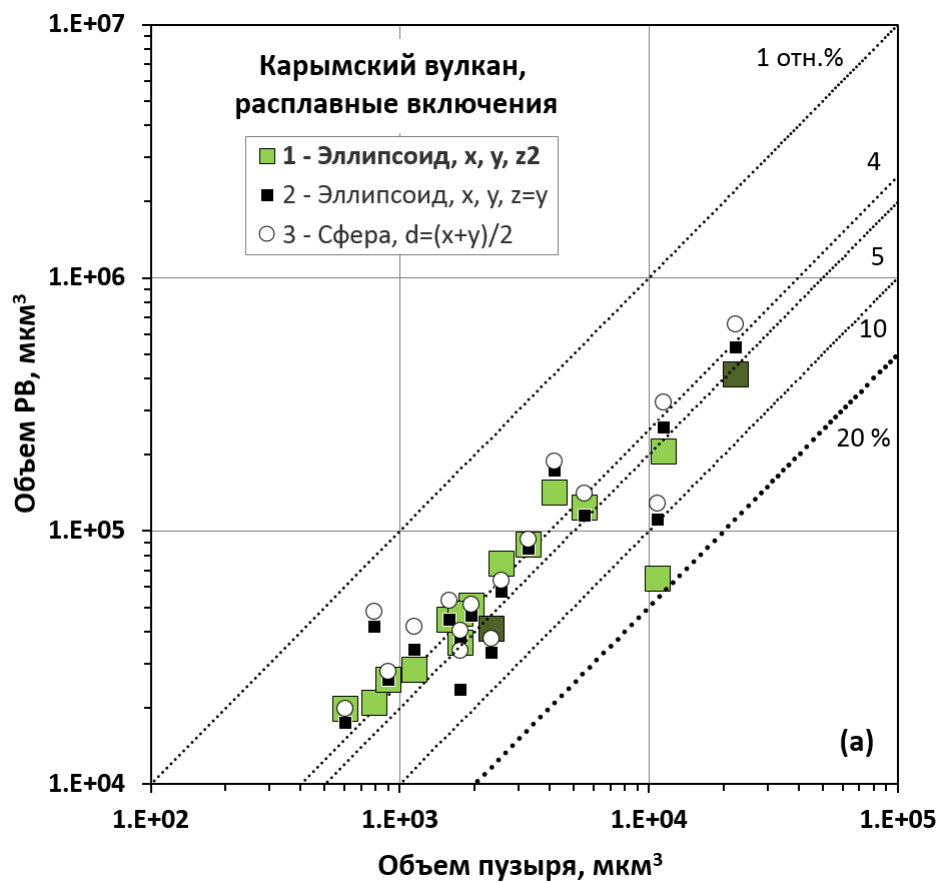


Рис. 4

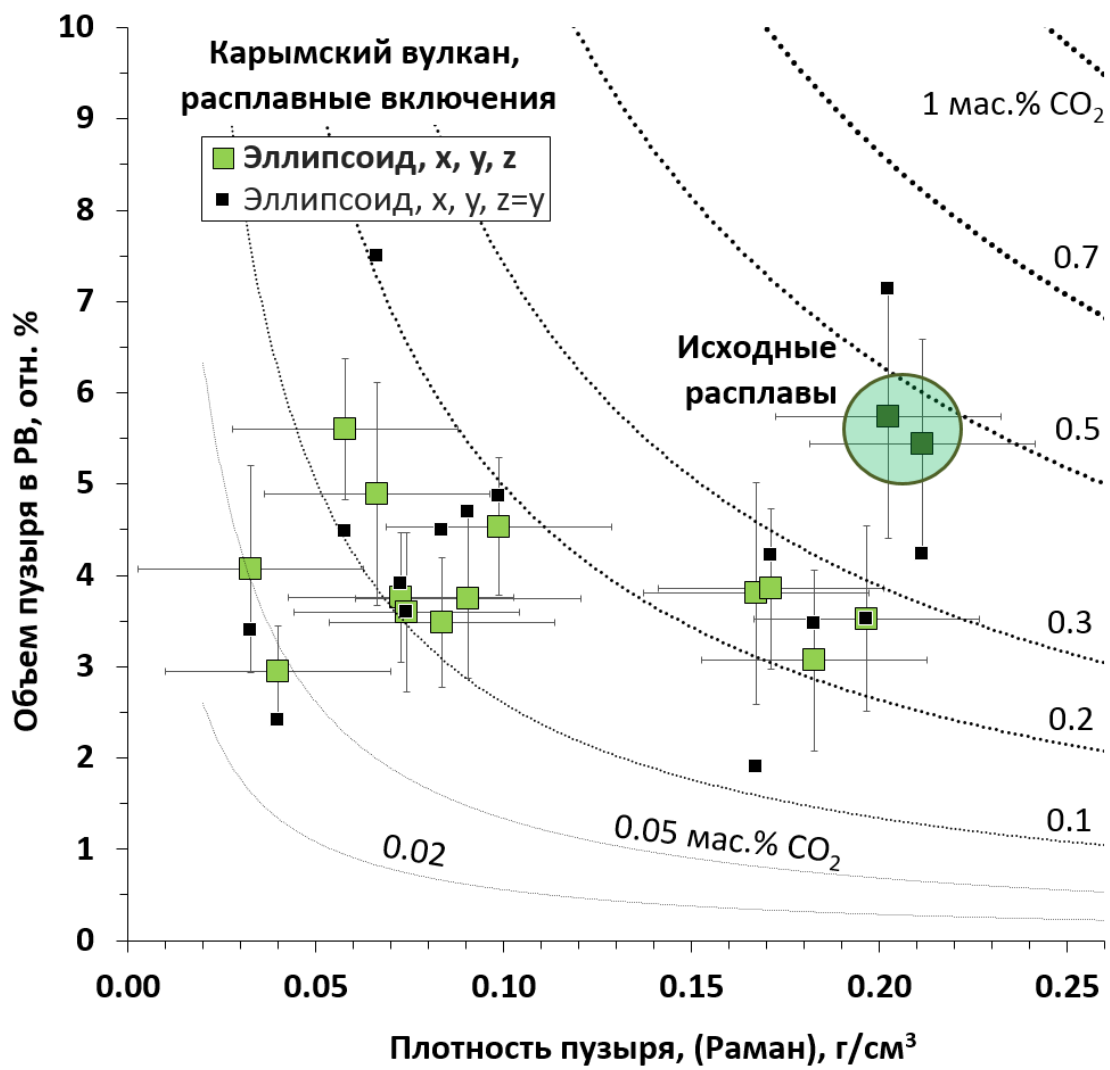


Рис. 5