

СОДЕРЖАНИЕ  $H_2O$  И  $CO_2$  В ИСХОДНЫХ МАГМАХ КЛЮЧЕВСКОГО ВУЛКАНА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕН.Л. Миронов<sup>1</sup>, М.В. Портнягин<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия<sup>2</sup> Leibniz Institute of Marine Research, IFM-GEOMAR, Wischhofstrasse 1-3, 24148 Kiel, Germany

Приведены новые, полученные с помощью ИК-спектроскопии, данные о содержании  $H_2O$  и  $CO_2$  в стеклах 26 природно-закаленных и экспериментально частично гомогенизированных расплавных включений во вкрапленниках оливина  $Fo_{85-91}$  из пород Ключевского вулкана. Измеренные содержания  $H_2O$  во включениях варьируют от 0.02 до 4 мас. %. Большие вариации содержания  $H_2O$  во включениях, не коррелирующие с составом оливина-хозяина и содержанием главных элементов в расплавах, объясняются потерей воды из включений путем диффузии через оливин-хозяин при извержении и последующем застывании пород. Максимальные потери  $H_2O$  установлены для включений из образцов лав, медленно остывавших после извержения, минимальные — для образцов быстро закаленных пирокластических пород. Содержание  $H_2O$  в родоначальных магмах Ключевского вулкана оцениваются как 3.5 мас. %, что подразумевает более низкие температуры образования первичных магм (на 40 °C ниже сухого солидуса перидотита), чем предполагалось ранее. Диапазон измеренных содержаний  $CO_2$  в стеклах изученных включений составляет от < 0.01 до 0.13 мас. % и не зависит от типа изученных включений и их состава. Расчетные давления  $H_2O$ - $CO_2$  флюида, равновесного с расплавом, во включениях составляют менее 270 МПа. Эти давления существенно ниже оценки давления кристаллизации изученных оливинов (около 500 МПа), сделанной на основе измерения плотности (~0.8 г/см<sup>3</sup>) сингенетических флюидных включений. Предполагается, что значительное снижение давления внутри расплавных включений после их захвата может объясняться потерей  $H_2O$  из включений и перераспределением  $CO_2$  из расплава в дочернюю флюидную фазу. По сравнению с расплавными включениями сингенетические флюидные включения несут независимую информацию о давлениях кристаллизации и исходных содержаниях  $CO_2$  в магмах, которые составляли для Ключевского вулкана, по этим данным, не менее 500 МПа и 0.35 мас. % соответственно. Максимальные концентрации  $CO_2$  в первичных магмах оценены как 0.8—0.9 мас. %. Кристаллизация исходных магм происходила в декомпрессионном режиме с глубин 30—40 км при постоянном понижении содержания  $CO_2$ , повышении (до 6—7 мас. %) и затем понижении (при давлении < 300 МПа) содержания  $H_2O$  в расплавах, что способно объяснить весь спектр расплавных включений и пород Ключевского вулкана.

*Расплавные и флюидные включения в оливине, родоначальные магмы,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Ключевской вулкан, Камчатка.*

**$H_2O$  AND  $CO_2$  IN PARENTAL MAGMAS OF VOLCANO KLIUCHEVSKOI**  
(*inferred from study of melt and fluid inclusions in olivine*)

N.L. Mironov and M.V. Portnyagin

This paper reports new FTIR data on the  $H_2O$  and  $CO_2$  concentrations in glasses of 26 naturally quenched and experimentally partially homogenized melt inclusions in olivine ( $Fo_{85-91}$ ) phenocrysts from the rocks of Volcano Kliuchevskoi. Measured  $H_2O$  concentrations in the inclusions range from 0.02 to 4 wt.%. The wide variations in the  $H_2O$  content of the inclusions, which do not correlate with the host-olivine composition and contents of major elements in the melts, are explained by the  $H_2O$  escape from inclusions via diffusion through the host olivine during the magma eruption and the following cooling. The largest  $H_2O$  loss is characteristic of inclusions from lava samples which cooled slowly after eruption. The minimal  $H_2O$  loss is observed for inclusions from rapidly quenched pyroclastic rocks. Parental magmas of Volcano Kliuchevskoi are estimated to contain 3.5 wt.%  $H_2O$ . The new data imply a 40 °C lower mantle temperature than that estimated earlier for the Kliuchevskoi primary melts. The concentrations of  $CO_2$  in glasses range from <0.01 to 0.13 wt.% and do not correlate with the type of studied inclusions and their composition. The calculated pressures of melt equilibria with  $H_2O$ - $CO_2$  fluid inside the inclusions are lower than 270 MPa. They are significantly lower than a pressure of 500 MPa calculated from the density (~0.8 g/cm<sup>3</sup>) of cogenetic fluid inclusions in high-Fo olivine. The significant pressure drop inside the melt inclusions after their trapping in olivine might be due to the  $H_2O$  loss and redistribution of  $CO_2$  from melt to daughter fluid phase. Compared to the melt inclusions, cogenetic fluid inclusions provide independent information about the crystallization pressure of olivine and initial  $CO_2$  content in the Kliuchevskoi magmas, which were estimated to be at least 500 MPa and 0.35 wt.%, respectively. The maximum  $CO_2$  concentrations in the primary Kliuchevskoi melts are estimated at 0.8—0.9 wt.%. The decompression crystallization of the Kliuchevskoi magmas starts at depths of 30–40 km and proceeds with a continuous decrease in  $CO_2$  content and an increase (up to 6–7 wt. %) and then a decrease (at <300 MPa) in  $H_2O$  contents in melts, which explains the origin of the whole spectrum of rocks and melt inclusions of Volcano Kliuchevskoi.

*Melt and fluid inclusions in olivine, parental magmas,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Volcano Kliuchevskoi, Kamchatka*

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования расплавных и флюидных включений имеют первостепенное значение в изучении физико-химических условий образования и эволюции магм [Metrich, Wallace, 2008; Смирнов и др., 2011; Соколова и др., 2011; Наумов, 2011].  $H_2O$  и  $CO_2$  являются главными летучими компонентами магм, имеющими фундаментальное значение в магматических процессах. Они оказывают влияние на плавление мантии, состав магм и их кристаллизацию, характер вулканических извержений и климат [Volatiles..., 1994]. За последнее десятилетие значительно возросло и продолжает расти количество исследований, в особенности основанных на изучении расплавных включений в минералах [Наумов и др., 2010], посвященных летучим в магмах, образующихся в надсубдукционной обстановке. Однако вопросу о представительности составов стекол расплавных включений для характеристики исходного содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в магмах посвящено гораздо меньшее число работ [Danyushevsky et al., 2002; Portnyagin et al., 2008; Metrich, Wallace, 2008]. В этих работах показано, что процессы, происходящие во включениях после их захвата минералом-хозяином, способны значительно изменить исходное содержание  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплавных включениях. Недооценка влияния этих процессов приводит к некорректной интерпретации данных по содержанию летучих во включениях и неправильным петрологическим выводам.

В данной работе нами проведено систематическое изучение содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплавных и флюидных включениях в высокомагнезиальном оливине из пород Ключевского вулкана методами ИК-спектроскопии и криометрии. На основе полученных данных обсуждаются вопросы эволюции содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплавных включениях и соответствие результатов изучения когенетических расплавных и флюидных включений. Полученные данные используются для оценки вероятного исходного содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в магмах Ключевского вулкана.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ И ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНАХ

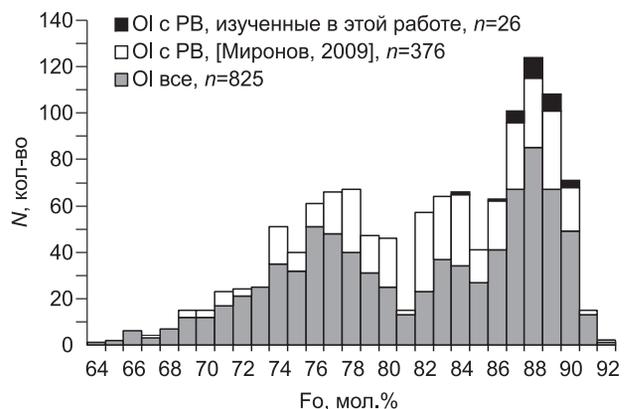
**Состав пород и оливинов Ключевского вулкана.** Ключевской вулкан высотой 4750 м и объемом изверженных магм  $\sim 250$  км<sup>3</sup> — всемирно известный и крупнейший вулкан Евразии. Вулкан расположен в Центральной Камчатской депрессии, в северной части Восточного Вулканического пояса Камчатки, магматизм которого связан с субдукцией Тихоокеанской плиты под Камчатку и плавлением мантийного клина под воздействием отделяющихся от субдуцированной плиты флюидов [Portnyagin et al., 2007b]. Ключевской вулкан входит в состав Ключевской группы вулканов, крупнейшей на Камчатке и включающей 12 вулканов, с общим объемом извергнутых пород около 5000 км<sup>3</sup> [Мелекесцев, 1980] за последние  $\sim 300$  тыс. лет [Calkins, 2004]. Ключевской вулкан является наиболее молодым среди них, его возраст около 7000 лет [Braitseva et al., 1995]. Минимальный среднегодовой расход магм Ключевского вулкана составляет 60 млн т, что позволяет считать его наиболее продуктивным островодужным вулканом в мире [Действующие вулканы..., 1991].

Петролого-геохимическому изучению Ключевского вулкана посвящено большое количество работ [Хренов и др., 1989; Хубуная и др., 1993, 2007; Kersting, Arculus, 1994; Арискин и др., 1995; Ozerov, 2000; Dorendorf et al., 2000; Миронов и др., 2001; Portnyagin et al., 2007a,b]. Вопросы о содержании  $H_2O$  в магмах Ключевского вулкана затрагивались в работах [Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуная, Соболев, 1998; Миронов и др., 2001; Churikova et al., 2007; Portnyagin et al., 2007b], в которых приведены оценки содержания  $H_2O$  в расплавах и их источниках, основанные на данных определения  $H_2O$  методом ионного зонда. Данные ИК-спектроскопии о содержании  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплавных включениях в оливине Ключевского вулкана приведены в работе [Auer et al., 2009].

Породы Ключевского вулкана представлены непрерывной серией от высокомагнезиальных базальтов до умеренно магнезиальных высокоглиноземистых андезитобазальтов нормальной щелочности [Арискин и др., 1995]. Изученные в данной работе образцы были представлены Сrx-Ol и Ol-Crx-Pf порфировыми разновидностями лав и пирокластике (бомбы, шлаки) исторических (Туйла, Апахончич, Пийпа) и более древних (Булочка, Лучицкого, Очки) побочных прорывов на склонах вулкана,

**Рис. 1. Распределение состава изученных вкрапленников оливина ( $Fo$ ) в породах Ключевского вулкана.**

Показан состав всех вкрапленников и вкрапленников с расплавными включениями (PB) [Миронов, 2009].  $Fo = 100 \cdot (Mg / (Mg + Fe^{2+}_{общ}))$ .



представляющие весь диапазон составов пород Ключевского вулкана. Химический состав и петрографическое описание изученных образцов приведено в работах [Хубуная и др., 1993; Dorendorf et al., 2000; Portnyagin et al., 2007a,b; Churikova et al., 2007].

Вкрапленники оливина присутствуют во всех типах пород Ключевского вулкана [Хубуная и др., 1993; Kersting, Arculus, 1994]. Его состав варьирует в широком диапазоне от Fo<sub>92</sub> до Fo<sub>65</sub>. Присутствие расплавных и более редких флюидных включений характерно для всего интервала составов (рис. 1, табл. 1).

**Расплавные и флюидные включения в оливине.** В данной работе изучались наиболее крупные включения в высокомагнезиальном оливине (Fo > 85), охарактеризованные ранее на содержание главных элементов, элементов-примесей и летучих [Portnyagin et al., 2007b; Churikova et al., 2007] (см. рис. 1, табл. 1). Были изучены два типа магматических включений: расплавные и флюидные (рис. 2).

*Расплавные включения (РВ)* представлены двумя типами: раскристаллизованными (преобладающий тип), с которыми предварительно проводились экспериментальные исследования по гомогенизации (см. рис. 2, б, в), и природно-закаленными стекловатыми включениями (см. рис. 2, а). Для ИК-спектроскопии в дальнейшем было выбрано 23 включения, относящихся к первому типу (Fo<sub>84,6–90,6</sub>), и 3 природно-закаленных включения (Fo<sub>86,4–90,4</sub>) (см. табл. 1).

Раскристаллизованные включения, как правило, были представлены крупными одиночными или, реже, по несколько включений в зерне, со сглаженной оливиновой огранкой (см. рис. 2, б, в). Размер изученных включений составлял от 55 до 165 мкм (средний диаметр, см. табл. 1). По характеру раскристаллизации включения варьировали от мелко- (в образцах бомб и шлаков) до крупно- (в образцах лав) раскристаллизованных. Фазовый состав раскристаллизованных включений был представлен ассоциацией Срх + стекло + газовая фаза + Cr-Spl ± Al-Spl ± сульфид. Дочерние фазы во включениях характеризуются

Таблица 1. **Характеристика и состав (главные элементы, летучие)**

Параметры и состав стекол РВ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	E289	E291-2	E295-1	E296-1	E299	E312-1	E314	E316-1	E318	E319-1	AP4	AP3
Поток/конус	Лучицкого	Лучицкого	Лучицкого	Лучицкого	Пийпа	Булочка	Булочка	Булочка	Булочка	Булочка	Апахончич	Апахончич
№ образца	КНУВ-2	КНУВ-2	КНУВ-2	КНУВ-2	PIKN	КНУВ-5	КНУВ-5	КНУВ-5	КНУВ-5	КНУВ-5	AP1	AP1
Порода	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВГБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВГБ	ВГБ
Тип породы	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Бомба	Шлак	Шлак
T <sub>зак</sub> , °C	1190	1210	1182	1195	1145	1170	1190	1145	1145	1160	—	—
Диаметр РВ, мкм	143	140	65	84	98	150	94	85	115	80	63	70
Диаметр пузыря, мкм	73	Не опр.	25	25	35	50	29	30	35	25	23	28
V пузыря, отн. %	13.2	—	5.7	2.7	4.6	3.7	3.0	4.4	2.8	3.1	4.7	6.1
Оливин-хозяин, Fo	87.5	89.6	89.5	89.5	84.6	87.9	88.9	88.3	88.1	88.9	86.4	90.4
SiO <sub>2</sub> , мас. %	51.12	49.10	47.03	49.48	49.72	51.33	49.50	49.38	48.81	48.95	48.07	50.88
TiO <sub>2</sub>	0.98	0.82	0.92	0.80	1.03	0.96	0.84	0.87	0.95	1.08	1.10	1.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.23	14.80	16.52	14.17	17.39	15.17	14.47	15.65	15.91	16.53	18.18	17.12
FeO	7.41	6.34	6.80	6.89	7.76	6.63	6.81	7.57	7.66	6.92	7.32	4.98
MnO	0.12	0.09	0.13	0.13	0.15	0.13	0.09	0.12	0.14	0.09	0.12	0.07
MgO	8.23	9.35	8.82	9.92	7.13	8.59	9.59	8.30	7.85	8.10	5.33	5.54
CaO	9.83	14.44	13.44	12.81	10.26	9.83	12.23	12.21	11.77	11.65	12.24	13.87
Na <sub>2</sub> O	2.99	2.25	2.57	2.33	3.46	3.12	2.54	2.65	2.79	3.02	3.51	3.06
K <sub>2</sub> O	0.62	0.40	0.55	0.41	0.94	0.73	0.49	0.44	0.49	0.63	0.71	0.76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.10	0.14	0.07	0.17	0.20	0.16	0.08	0.16	0.13	0.20	0.17
Cl	0.04	0.06	0.11	0.06	0.06	0.09	0.08	0.06	0.06	0.09	0.14	0.09
S	0.09	0.19	0.25	0.20	0.21	0.09	0.19	0.17	0.19	0.15	0.32	0.19
Сумма	97.8	97.9	97.3	97.3	98.3	96.9	97.0	97.5	96.8	97.4	97.2	97.8
H <sub>2</sub> O (SIMS), мас. %	2.80	2.80	2.37	1.91	2.47	3.06	2.66	2.37	2.67	2.35	2.31	1.32
Ссылка на работу	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07	P-07

ются высокоглиноземистым составом (напр.,  $Al_2O_3 = 7\text{—}15$  мас. % в Срх и до 65 мас. % для Al-Spl), что резко отличает их от состава вкрапленников и кристаллических включений в минералах и является отражением специфических, возможно, метастабильных условий кристаллизации внутри расплавных включений [Портнягин и др., 2005]. Газовая фаза раскристаллизованных включений была представлена, как правило, одним большим пузырьком и более мелкими пузырьками, рассеянными среди кристаллов клинопироксена. Низкая плотность газовой фазы не позволила изучить ее фазовый состав.

Стекловатые природно-закаленные включения были найдены в оливине из образца вулканического песка прорыва Апахончич. Эти включения состояли из стекла, газового пузырька и минерала-узника в виде Cr-Spl (см. рис. 2, а). Размер включений варьировал от 65 до 170 мкм (см. табл. 1).

Флюидные включения (ФВ) в высокомагнезиальных оливинах Ключевского вулкана редки [Хубунная и др., 2007] и были встречены нами в зерне оливина  $Fo_{88}$  (поток Очки) (см. рис. 2, д, е) вместе с сингенетичными расплавными включениями (РВ о19) [Churikova et al., 2007]. Изученные ФВ были представлены группой из девяти включений, варьирующих по размеру от 5 до 45 мкм (см. рис. 2, д). При комнатной температуре около  $20^\circ C$  включения были однофазными, двухфазность появлялась при их охлаждении. Как показало экспериментальное криометрическое исследование (см. ниже), состав ФВ близок к чистому  $CO_2$ .

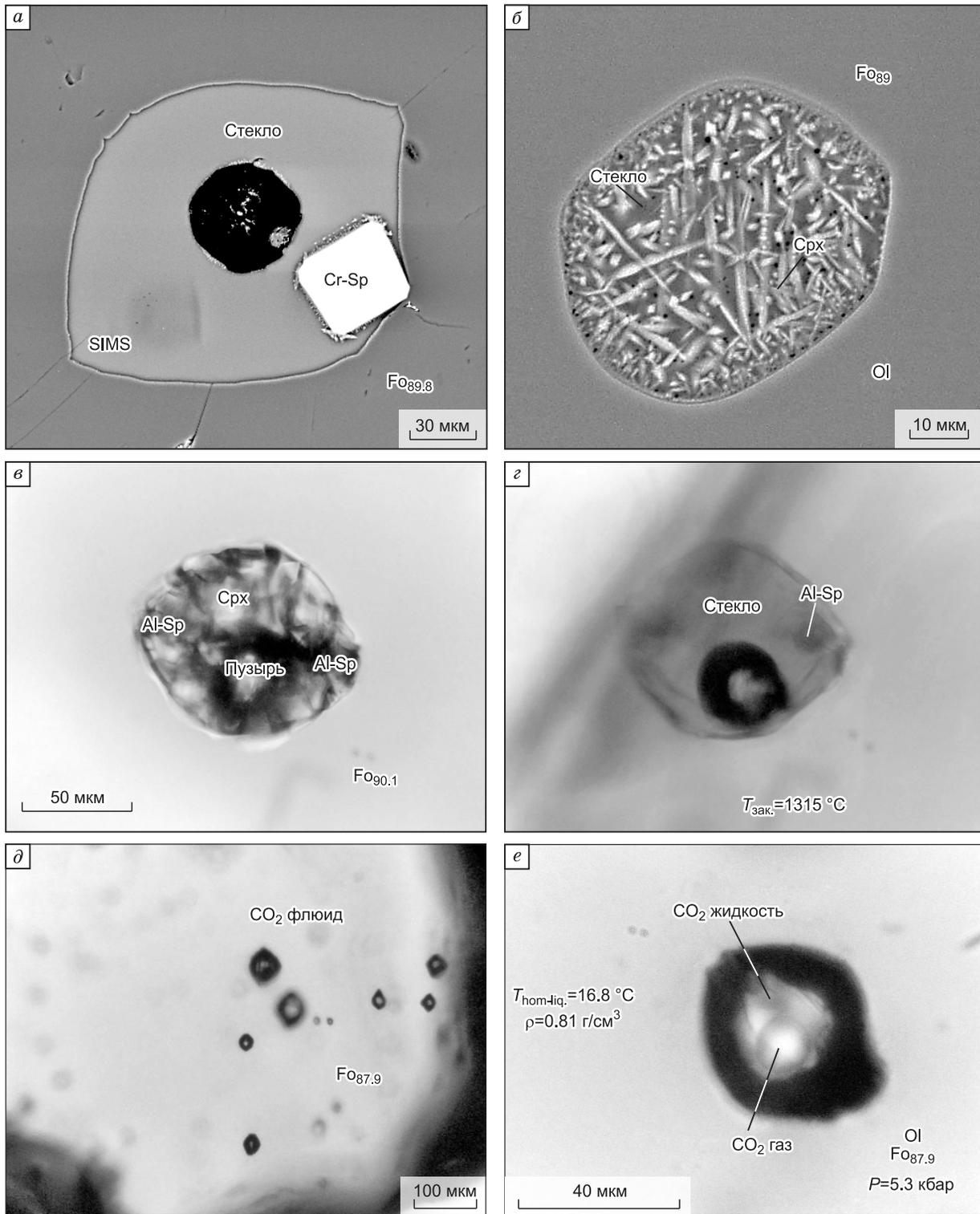
## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Экспериментальное изучение расплавных включений.** Гомогенизация раскристаллизованных расплавных включений проводилась на малоинерционной высокотемпературной установке для микроскопических исследований системы Слущкого—Соболева [Соболев, Слущкий, 1984]. Для этого исполь-

изученных расплавных включений в оливине

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
O120E	O15\$\_av	bul129-g1	bul144-g1	bul17-g1	bul27-g1	bul78-g1	o124-g1	o177-g1	o179-g1	o50-g1	t13-g1	t35-g2	t75-g1
Апахончич	Апахончич	Булочка	Булочка	Булочка	Булочка	Булочка	Очки	Очки	Очки	Очки	Туйла	Туйла	Туйла
AP1	AP1	KLU-98-01	KLU-98-01	KLU-98-01	KLU-98-01	KLU-98-01	KLU-96-03	KLU-96-03	KLU-96-03	KLU-96-03	KLU-96-15	KLU-96-15	KLU-96-15
ВГБ	ВГБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	ВМБ	МБ						
Шлак	Шлак	Лава											
1252	—	1214	1242	1214	1253	1220	1231	1315	1190	1258	1275	1267	1292
98	168	90	155	104	165	69	85	78	78	88	86	75	55
35	66	35	53	38	60	28	43	35	35	40	38	30	25
4.6	6.1	5.9	3.9	4.7	4.8	6.4	12.5	9.2	9.2	9.6	8.2	6.4	9.4
89.5	89.8	88.7	90.6	88.5	89.7	89.0	89.4	90.1	89.3	89.5	88.7	88.4	87.5
47.51	50.22	48.49	47.33	48.3	47.81	47.58	48.99	48.82	49.2	50.31	50.17	48.51	49.26
0.69	0.92	1.08	0.76	1.04	0.93	0.97	0.9	0.81	1.17	0.9	0.91	0.99	0.98
12.66	15.85	18.64	16.34	18.37	15.59	17.57	17.89	16.09	19.2	16.35	15.99	16.94	16.02
7.60	5.51	6.30	6.25	6.50	7.56	5.97	4.98	5.23	4.43	4.87	5.94	6.03	7.06
0.13	0.08	0.09	0.1	0.12	0.16	0.1	0.08	0.09	0.08	0.09	0.11	0.1	0.12
12.41	6.20	8.25	9.66	8.18	10.85	8.73	9.03	12.19	7.31	10.23	10.1	10	10.95
12.17	13.22	13.78	16.06	13.08	12.76	14.74	14.52	13.21	13.58	14.36	11.96	12.63	11.78
1.99	2.74	3.28	2.47	3.41	2.78	2.97	3.01	2.86	3.95	2.89	3.43	3.28	3.19
0.50	0.70	0.58	0.52	0.58	0.53	0.58	0.69	0.65	0.94	0.68	1.05	0.99	0.78
0.14	0.16	0.16	0.09	0.14	0.11	0.12	0.13	0.1	0.18	0.13	0.2	0.21	0.18
0.10	0.11	0.08	0.08	0.07	0.08	0.09	0.09	0.09	0.11	0.09	0.11	0.11	0.06
0.21	0.15	0.12	0.12	0.08	0.16	0.11	0.08	0.12	0.06	0.12	0.16	0.15	0.16
96.1	95.9	100.9	99.8	99.9	99.3	99.5	100.4	100.3	100.2	101.0	100.1	99.9	100.5
2.68	2.34	0.13	0.10	0.33	0.99	0.13	0.07	0.06	0.12	0.07	0.06	0.06	0.08
P-07	P-07	Ch-07											

Примечание. Содержания главных элементов, летучих и оливина-хозяина (Fo) приведены по данным из работ [Portnyagin et al., 2007b] — P-07 и [Churikova et al., 2007] — Ch-07. Тип породы: ВМБ, МБ, ВГБ — высокомагнезиальный, магнезиальный и высокоглиноземистый базальт соответственно, по [Арискин и др., 1995].



**Рис. 2. Представительные типы изученных расплавных и флюидных включений в магнезиальном оливине.**

*a–г* — расплавные включения: *a* — природно-закаленное стекловатое ПВ (поток Апахончич, включение Ol5\$, см. табл. 1, 2), *б* — один из типов раскристаллизации раскристаллизованных ПВ (поток Апахончич); *в, г* — раскристаллизованное ПВ до и после эксперимента (поток Очки, включение o177, см. табл. 1, 2);

*д, е* — флюидные включения CO<sub>2</sub> (~ Fo<sub>88</sub>, поток Очки, зерно o19), *д* — общий вид распределения включений по зерну, *е* — одно из больших включений этого зерна крупным планом. Фотографии сделаны во вторичных электронах (*a, б*) и поляризованном проходящем свете (*в–е*).

зовались двусторонне полированные зерна оливинов с включениями внутри. Эксперименты проводились в атмосфере высокочистого гелия при давлении 1 атм. Для калибровки термопары использовалась точка плавления золота ( $T = 1064\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), маленький кусочек фольги которого располагался во время эксперимента на поверхности зерна с включением. Температурный интервал экспериментов (температуры закалки) составил  $1145\text{—}1315\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 1). Полной гомогенизации (с исчезновением газового пузырька) не удалось достичь ни в одном из экспериментов. Как правило, РВ закаливались на  $10\text{—}20\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше температуры плавления последнего дочернего кристалла пироксена во включении. Во избежание возможных потерь воды из РВ время выдержки при температурах выше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляло не более 15 мин. Высоководные включения отличались от низководных более низкой температурой на стадии активного плавления дочерних фаз ( $1015\text{—}1045\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1175\text{—}1190\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно), пониженной вязкостью расплава, что было заметно по скорости движения газового пузырька во включении во время эксперимента, и полным плавлением дочерних кристаллов пироксена при более низкой температуре по сравнению с маловодными включениями (в среднем  $1180$  и  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно, см. табл. 1). Для низководных включений было характерно присутствие остаточной глиноземистой шпинели (см. рис. 2, з), которая не плавилась и при значительном подъеме температуры, заведомо выше температур захвата включений (до  $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Закаленные в эксперименте включения, так же как и природно-закаленные, состояли из стекла, газового пузырька и кристаллика шпинели. Постоянное присутствие шпинели в примитивных включениях, по-видимому, отражает одинаковый механизм их захвата оливином, вызванный «налипанием» кристаллика хромистой шпинели на грань растущего кристалла оливина. Объем газовой фазы составил в среднем  $6.2\%$  от объема включений после закалки в природе или в эксперименте. Как показали последующие изучения состава включений, низководные включения ( $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ мас. \%}$ ) имеют систематически больший объем газовой фазы по сравнению с высоководными ( $\text{H}_2\text{O} > 1\text{ мас. \%}$ ) включениями ( $7.5$  и  $5\text{ об. \%}$  соответственно) вне зависимости от температуры закалки (см. табл. 1).

**Экспериментальное изучение флюидных включений.** Для определения состава и плотности ФВ были изучены с помощью экспериментальной криометрической установки в ГЕОХИ РАН по методике [Наумов, 1979]. Температуры гомогенизации ( $T_{\text{гом}}$ ), т.е.  $T$  перехода  $\text{CO}_2$  из двухфазного состояния (жидкость + газ) в однофазное, определялись путем двух- или трехкратного нагрева ФВ, охлажденных ниже температуры гомогенизации. Плотность  $\text{CO}_2$  для  $T_{\text{гом}}$  определялась по модели [Span, Wagner, 1996]. Давление захвата в оливин рассчитывалось для температур, независимо оцененных по данным ликвидусной термометрии расплавных включений ( $T = 1200\text{—}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), используя уравнение состояния  $\text{CO}_2$  из работы [Sternner, Pitzer, 1994]. Все расчеты были проведены используя электронные таблицы из работы [Hansteen, Kluegel, 2008].

Все ФВ в изученном зерне (см. рис. 2, д) вели себя однотипно. После замораживания включений  $T$  плавления ( $-56.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) была близка к  $T$  «тройной точки» (газ + твердая фаза + жидкая фаза) чистой  $\text{CO}_2$  ( $-56.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что свидетельствует о незначительной примеси других компонентов к  $\text{CO}_2$  внутри ФВ. Гомогенизация всех ФВ происходила в жидкость. Интервал  $T_{\text{гом}}$  для отдельных ФВ составил  $16.8\text{—}17.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует плотности  $0.805\text{—}0.800\text{ г/см}^3$ . Криометрическое изучение ФВ было проведено до и после экспериментального изучения сингенетических расплавных включений в зерне. После высокотемпературного эксперимента (нагрев до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ФВ имели ту же плотность, что и до эксперимента.

**Анализ стекол расплавных включений методом ИК-спектроскопии (FTIR).** Для изучения расплавных включений методом ИК-спектроскопии нами изготавливались пластинки из отдельных зерен оливина со вскрытыми и отполированными с двух сторон РВ. Для этого были отобраны зерна с наиболее крупными включениями, проанализированные ранее на электронном и ионном зонде. Каждое зерно помещали полированной стороной на клейкую ленту в центре пластикового кольца диаметром  $2.5\text{ см}$ , которое затем заливали эпоксидной смолой. Нижнюю часть полученного препарата с зерном оливина в центре срезали до толщины  $\sim 1\text{ мм}$  и приклеивали на стеклянную пластинку ( $\sim 0.5\text{ см}$  толщиной). Пластину шлифовали на корундовых шкурках с водой до выведения обратной стороны включения на поверхность и в дальнейшем полировали на алмазных пастах размерностью  $6, 3$  и  $1\text{ мкм}$ . Полученную пластинку зерна оливина с включением отделяли в ацетоне от эпоксидного кольца, клея и стеклянного держателя, промывали в этаноле и деионизированной воде. Толщина пластинок, размещенных ребром на клейкой ленте, измерялась под микроскопом. В зависимости от размера включений толщина изготовленных пластинок варьировала от  $100$  до  $25\text{ мкм}$  (табл. 2). Для анализа пластинки с РВ приклеивались горизонтально к краю препаратного стекла, покрытого двусторонней клейкой лентой, так, чтобы включение с обеих сторон было окружено воздухом. В таком же виде возможна транспортировка и хранение включений.

Содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в стеклах расплавных включений определялось методом ИК-спектроскопии (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) на установке, состоящей из спектрометра Bruker

Таблица 2.

Содержание H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в стеклах расплавных включений, оцененное методом ИК-спектроскопии

№ п/п	Номер РВ	Толщина, мкм	Наличие пузырька внутри	H <sub>2</sub> O (SIMS), мас. %	Плотность, г/д	H <sub>2</sub> O <sub>обит</sub> , мас. % (3550 см <sup>-1</sup> ) MIR	ОН, мас. % (4500 см <sup>-1</sup> ) NIR	H <sub>2</sub> O <sub>окисл</sub> , мас. % (5200 см <sup>-1</sup> ) NIR	H <sub>2</sub> O <sub>обит</sub> , мас. % NIR	H <sub>2</sub> O (FTIR), мас. % — итоговые	CO <sub>2</sub> , мас. %			P, МПа	
											(1530 см <sup>-1</sup> ) MIR	(1430 см <sup>-1</sup> ) MIR	(среднее) MIR	NL-2002	Sh-2010
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	E289	60		2.80	2695	2.03	1.78	1.15	2.93	<b>2.93</b>	< 0.01	< <b>0.01</b>	< 0.01	< 102	< <b>108</b>
2	E291-2	68	+	2.80	2695	1.78	1.70	1.07	2.76	<b>2.76</b>	0.0167	<b>0.0189</b>	0.0178	113	<b>117</b>
3	E295-1	33		2.37	2705	1.41	He опр.	He опр.	He опр.	> <b>1.41</b>	0.0222	<b>0.0249</b>	0.0236	90	<b>115</b>
4	E296-1	30		1.91	2715	1.75	»	»	»	> <b>1.75</b>	0.0409	<b>0.0312</b>	0.0360	104	<b>109</b>
5	E299	60	+	2.47	2702	1.40	1.51	0.95	2.46	<b>2.46</b>	0.0180	<b>0.0146</b>	0.0163	90	<b>99</b>
6	E312-1	96	+	3.06	2689	1.43	1.99	1.98	3.97	<b>3.97</b>	0.0145	<b>0.0134</b>	0.0140	178	<b>167</b>
7	E314	30		2.66	2698	1.85	2.27	He опр.	> 2.27	> <b>2.27</b>	0.0429	<b>0.0429</b>	0.0429	162	<b>155</b>
8	E316-1	33		2.37	2705	2.03	2.03	»	> 2.03	> <b>2.03</b>	0.0575	<b>0.0435</b>	0.0505	151	<b>146</b>
9	E318	48		2.67	2698	1.47	1.43	1.15	2.58	<b>2.58</b>	0.0150	<b>0.0129</b>	0.0139	91	<b>100</b>
10	E319-1	42		2.35	2705	1.19	He опр.	He опр.	He опр.	> <b>1.19</b>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 78	< <b>89</b>
11	AP4	34		2.31	2706	1.42	»	»	»	> <b>1.42</b>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 79	< <b>89</b>
12	AP3	48		1.32	2728	0.91	»	»	»	> <b>0.91</b>	He опр.	<b>0.0366</b>	0.0366	97	<b>104</b>
13	O120E	68	+	2.68	2698	1.58	1.52	1.02	2.53	<b>2.53</b>	0.1422	<b>0.1256</b>	0.1339	219	<b>269</b>
14	O15\$ <sub>av</sub>	80		2.34	2705	1.46	1.53	0.98	2.52	<b>2.52</b>	0.0420	<b>0.0430</b>	0.0425	161	<b>154</b>
15	bul129-g1	42		0.13	2754	0.08	Н.а.	Н.а.	Н.а.	<b>0.08</b>	< 0.01	<b>0.0108</b>	0.0108	19	<b>46</b>
16	bul144-g1	52		0.10	2755	0.04	He опр.	He опр.	He опр.	<b>0.04</b>	< 0.01	<b>0.0150</b>	0.0150	19	<b>53</b>
17	bul17-g1	68		0.33	2750	0.20	Н.а.	Н.а.	Н.а.	<b>0.20</b>	0.0093	<b>0.0076</b>	0.0084	13	<b>41</b>
18	bul27-g1	98	+	0.99	2735	0.79	0.62	0.39	1.00	<b>1.00</b>	0.0326	<b>0.0274</b>	0.0300	48	<b>81</b>
19	bul78-g1	41		0.13	2754	0.08	He опр.	He опр.	He опр.	<b>0.08</b>	0.0148	<b>0.0184</b>	0.0166	25	<b>59</b>
20	o124-g1	50		0.07	2755	0.05	Н.а.	Н.а.	Н.а.	<b>0.05</b>	0.0121	<b>0.0151</b>	0.0136	33	<b>53</b>
21	o177-g1	41		0.06	2756	0.05	»	»	»	<b>0.05</b>	0.0297	<b>0.0297</b>	0.0297	59	<b>78</b>
22	o179-g1	48	+	0.12	2754	0.08	»	»	»	<b>0.08</b>	0.0126	<b>0.0157</b>	0.0142	34	<b>54</b>
23	o50-g1	58	+	0.07	2755	0.05	»	»	»	<b>0.05</b>	0.0104	<b>0.0130</b>	0.0117	28	<b>50</b>
24	t13-g1	31		0.06	2756	He опр.	»	»	»	He опр.	< 0.01	< <b>0.01</b>	< 0.01	< 22	< <b>45</b>
25	t35-g2	26		0.06	2756	0.02	»	»	»	<b>0.02</b>	0.0232	<b>0.0291</b>	0.0262	51	<b>77</b>
26	t75-g1	35		0.08	2755	He опр.	»	»	»	He опр.	< 0.01	< <b>0.01</b>	< 0.01	< 22	< <b>45</b>

Примечание. Приведены содержания H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в изученных стеклах расплавных включений, полученные методом ИК-спектроскопии (FTIR) в различных режимах и оцененные значения давления внутри включений. Жирным шрифтом выделены принятые значения концентрации. Для H<sub>2</sub>O (колонка 11) эти значения соответствуют комбинации данных NIR (колонки 8—10) для высоководных и MIR (колонка 7) для низководных стекол. Для CO<sub>2</sub> — значения, полученные по пикам CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 1430 см<sup>-1</sup>. См. объяснения в тексте. Для давления приведены два значения. Давления «NL-2002» (колонка 15) оценены с помощью программы VolatileCalc 1.1 [Newman, Lowenstet, 2002] на основе данных о содержании H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, а также SiO<sub>2</sub> и температуре закалилки или расчетной температуры равновесия с оливом для природно-закаленных включений. Для включений с недооцененным содержанием воды по FTIR при расчете использовались данные SIMS. Значения давления «Sh-2010» (колонка 16) скорректированы с учетом данных экспериментальной работы [Shishkina et al., 2010a] по уравнению  $P_{Sh-2010} = (34.929 + P_{NL-2002}) / 1.2698$  (см. рис. 8 в работе [Shishkina et al., 2010a]).

He опр. — содержание не определяется в связи с техническими сложностями (отсутствие пиков или «шумность» спектров — слишком тонкий образец или недостаточная площадь для анализа). Н.а. — не анализировалось.

IFS88 и микроскопа IR-Score II в Институте минералогии при Университете им. Лейбница (г. Ганновер, ФРГ). Подробное описание методики представлено в работе [Shishkina et al., 2010a].

Анализ  $\text{CO}_2$  проводился в режиме MIR (mid-infrared) по интенсивности пиков поглощения  $\text{CO}_3^{2-}$  на длинах волн 1530 и 1430  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, а, б). Оценка содержания  $\text{H}_2\text{O}$  проводилась по интенсивности главного общего пика  $\text{H}_2\text{O}$  на 3550  $\text{cm}^{-1}$  в режиме MIR (см. рис. 3, а). Анализ высоких содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  проводился также в режиме NIR (near-infrared) по суммарной интенсивности пиков молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  на 5200  $\text{cm}^{-1}$  и  $\text{OH}^-$  на 4500  $\text{cm}^{-1}$  (реальное положение пика  $\text{OH}^-$  в изученных стеклах находилось в интервале 4500—4470  $\text{cm}^{-1}$ ) (см. рис. 3, в). Кроме анализов чистых стекол было также получено несколько комбинированных спектров для стекол и содержащихся внутри включений газовых пузырей (см. рис. 3, а). Размер площадки анализа варьировал от 300 до 3000  $\mu\text{m}^2$  и в среднем составлял около 1000  $\mu\text{m}^2$  (36 × 28  $\mu\text{m}$ ). Всего было проведено 70 измерений, из которых в дальнейшем выбирались наиболее четкие спектры для количественного расчета концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Значения интенсивности пиков  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  и общей  $\text{H}_2\text{O}$ , выраженные в относительных единицах поглощения, рассчитывались графически от максимума пика до пересечения с базовой линией. Расчет проводился для первичных спектров.

Расчет абсолютных концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  проводился по уравнению Бира—Ламберта:

$$C = 100 \cdot M \cdot A_j / (d \cdot \rho \cdot \epsilon),$$

где  $C$  — искомая концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$  (мас. %),  $M$  — молекулярная масса соединения (г/мол),  $A_j$  — интенсивность пика поглощения,  $d$  — толщина пластины (см),  $\rho$  — плотность стекла (г/л),  $\epsilon$  — коэффициент поглощения (л/мол/см).

Плотность «сухих» стекол была принята равной 2757 г/л согласно экспериментальным данным [Shishkina et al., 2010a] для магнезиального базальта Мутновского вулкана на Камчатке. Поправка на уменьшение плотности стекол с увеличением содержания  $\text{H}_2\text{O}$  была принята  $-22.1$  г/л на 1 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  [Shishkina et al., 2010a]. Для расчета плотности использовались содержания  $\text{H}_2\text{O}$ , ранее полученные для изученных включений методом ионного зонда. Расчетные значения плотности стекол варьировали в интервале 2756—2689 г/л (см. табл. 2).

Коэффициент поглощения для расчета концентрации  $\text{CO}_2$  был принят равным 317 л/мол/см, для расчета общей концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  (режим MIR) — 68 л/мол/см согласно экспериментальным данным [Shishkina et al., 2010a]. Для  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{мол.}}$  использовались коэффициенты поглощения 0.49 и 0.58 л/мол/см (средние значения) соответственно, рассчитанные по формулам из работы [Ohlhorst et al., 2001]:

$$\epsilon_{\text{OH}^-} = -0.13 + 0.000257 \cdot (C_{\text{SiO}_2})^2,$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = -0.15 + 0.000304 \cdot (C_{\text{SiO}_2})^2,$$

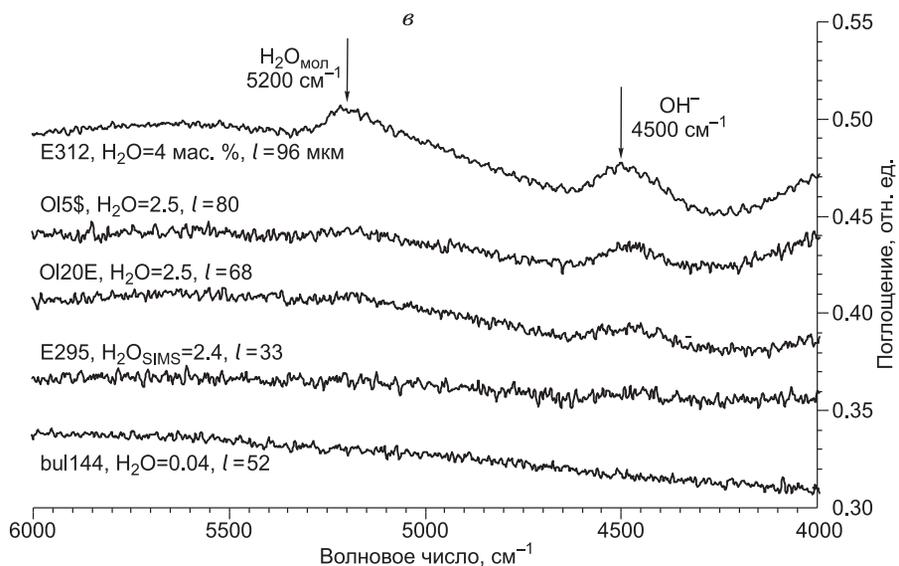
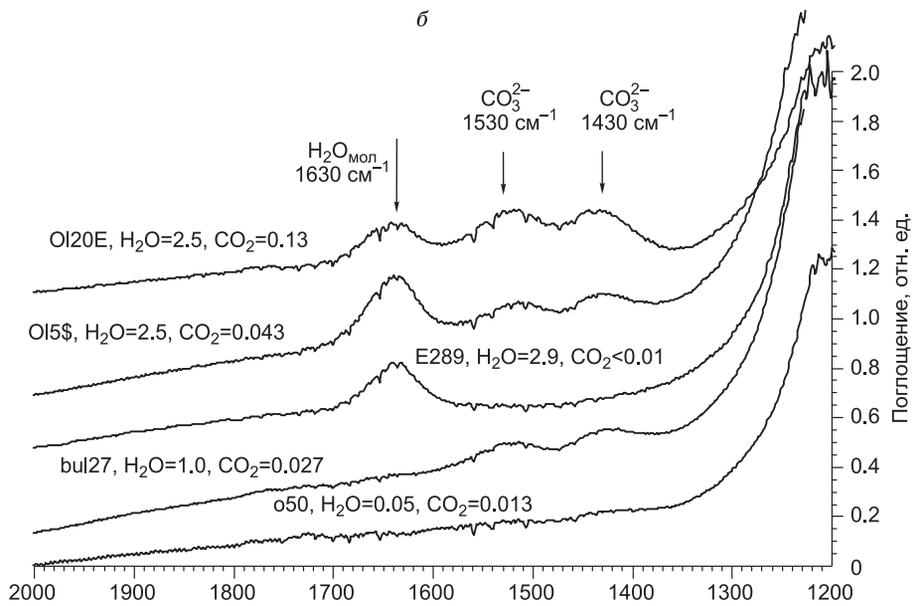
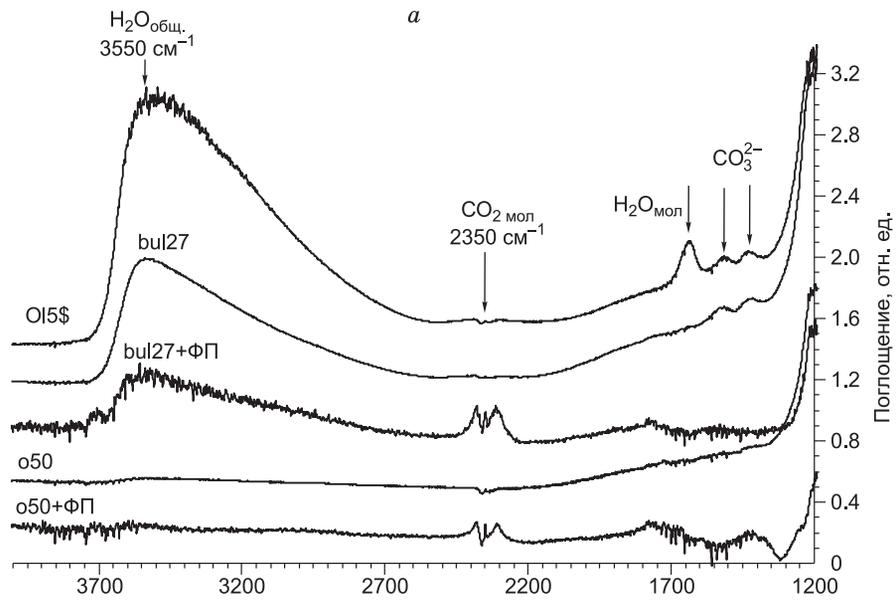
где  $C_{\text{SiO}_2}$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в стекле (мас. %).

С учетом погрешностей измерений и коэффициентов поглощения точность определения концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  составляет 10—15 отн. % [Shishkina et al., 2010a], порог обнаружения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  для изученных включений оценивается как 100 ppm в режиме MIR.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**$\text{H}_2\text{O}$  в расплавных включениях.** Наиболее надежные оценки содержания  $\text{H}_2\text{O}$  были получены для ряда включений в режиме NIR суммированием концентраций гидроксила и молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  в стекле (см. табл. 2, рис. 3, в; 4). Эти значения соответствуют данным ионного зонда в Ярославском филиале ФТИАН (г. Ярославль) в пределах погрешности 15 отн. % (см. рис. 4, а). Наибольшее отклонение от данных ионного зонда наблюдается для включения с измеренной концентрацией 3.97 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (E312-1, см. табл. 2), что может быть связано с неточностью калибровки ионного зонда в Ярославском филиале ФТИАН для базальтовых составов с высокой концентрацией  $\text{H}_2\text{O}$  (>2 мас. %) [Соболев, 1996]. Соотношение  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  (в среднем 1.45) близко к значениям для экспериментальных водных расплавов (1.8—1.6 при содержании  $\text{H}_2\text{O} = 2$ —2.5 мас. % [Dixon et al., 1995]), что указывает на первично-магматическую природу воды в изученных стеклах.

Режим NIR чувствителен к толщине образца (особенно для пика молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$ ), которая должна составлять, по крайней мере, 50—60  $\mu\text{m}$  для уверенного измерения интенсивностей поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ . На более тонких образцах пики проявлены слабо, что не позволяет дать количественную оценку их интенсивности (см. рис. 3, в). В связи с невозможностью измерения концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  во всех образцах, данные измерения в режиме MIR по интенсивности пика 3550  $\text{cm}^{-1}$  также использовались в настоящей работе. Как показано на рис. 4, а, для высоководных включений ( $\text{H}_2\text{O} > 1$  мас. %) концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные при измерении в режиме MIR, занижены до 60 отн. % относительно concentra-



**Рис. 3. Представительные спектры стекол расплавных включений, полученные методом ИК-спектроскопии.**

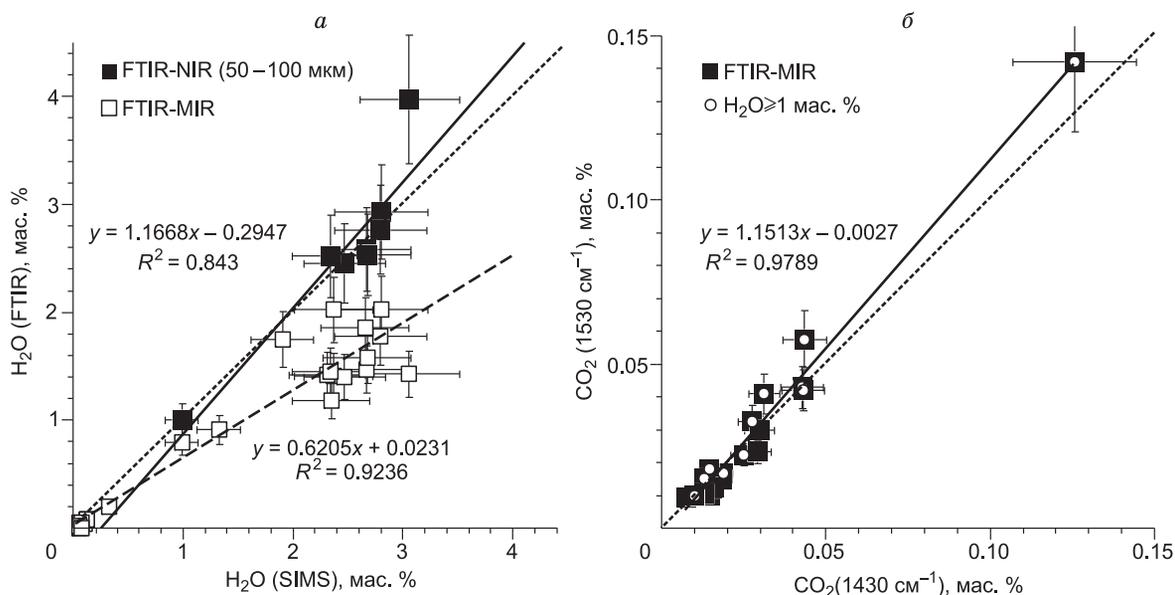
*а* — спектры поглощения, показывающие пики  $H_2O_{\text{общ}}$ ,  $CO_{2\text{мол}}$  и  $CO_3^{2-}$  в режиме MIR. Показаны спектры включений (O15\$, bul27 и o50) с различным содержанием  $H_2O$  (сверху вниз: 2.5, 1 и 0.05 мас. %) и  $CO_2$  (0.043, 0.027 и 0.013 мас. %). Для двух включений (bul27 и o50) приведены также комбинированные спектры стекло + флюидный пузырь, на которых отчетливо проявлен пик молекулярного  $CO_2$ , отсутствующий на спектрах стекол. Номера РВ приведены над спектрами;

*б* — спектры поглощения в области карбонатного «дуплета»  $CO_3^{2-}$ . Сверху вниз показаны три спектра высоководных включений (2.5—2.9 мас. %  $H_2O$ ) с различным содержанием  $CO_2$  и два спектра для включения с умеренным содержанием воды и  $CO_2$  (bul27) и для низководного включения с низким содержанием  $CO_2$  (o50). Номера РВ с указанием оцененного содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  (мас. %) приведены над спектрами;

*в* — спектры, показывающие пики молекулярной  $H_2O$  и  $OH^-$ , полученные в режиме NIR. Сверху вниз приведены три спектра высоководных включений (2.5—4 мас. %  $H_2O$ ) толщиной  $\sim 70$ —100 мкм, для которых возможна количественная оценка общего содержания воды. 4-й спектр (E295) показывает отсутствие пиков и невозможность оценки содержания воды для тонких образцов. 5-й спектр (bul144) — пример спектра для низководного включения, в котором пики  $H_2O_{\text{мол}}$  и  $OH^-$  также не идентифицируются. Названия РВ с указанием оцененного содержания  $H_2O$  (мас. %) и толщины пластинок (*l*, мкм) приведены слева над спектрами.

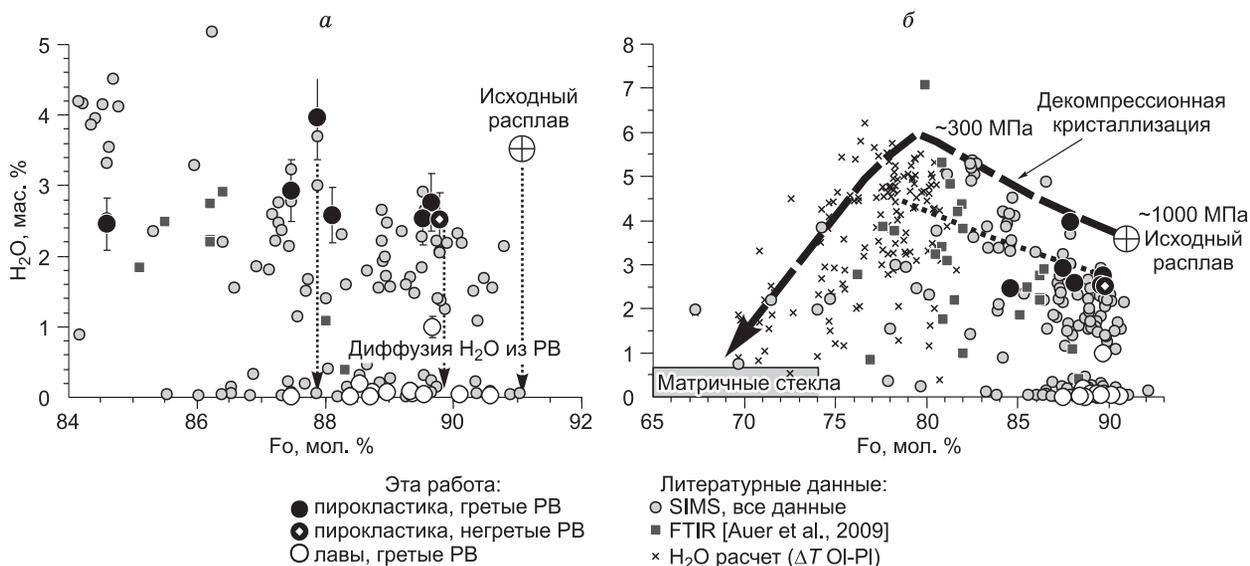
ций, рассчитанных по данным NIR и ионного зонда. Это связано с высокой интенсивностью пика  $3550\text{ см}^{-1}$ , достижением режима насыщения детектора при высоких концентрациях  $H_2O$  и, соответственно, недооценкой интенсивности пика поглощения при расчетах. Низкие концентрации  $H_2O$  ( $< 1$  мас. %) в стеклах, измеренные в режиме MIR соответствуют в пределах погрешности измерений данным ионного зонда и были приняты нами в качестве истинных значений (см. рис. 4, *а*; 3, *а*).

Диапазон полученных концентраций  $H_2O$  в изученных стеклах составляет от 0.02 до 4 мас. % и находится в хорошем соответствии с опубликованными ранее данными для включений в высокомагнезиальном оливине Ключевского вулкана ( $Fo > 85$ ) [Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуная, Соболев, 1998; Миронов и др., 2001; Churikova et al., 2007; Portnyagin et al., 2007b; Auer et al., 2009] (рис. 5). Максимальное значение для наиболее примитивных составов ( $Fo > 89$ ) составляет 2.7 мас. %. Корреляции содержания  $H_2O$ , составов стекол включений и оливина-хозяина не установлено. Однако наблюдаются четкие различия в содержании  $H_2O$  во включениях из различных типов пород вулкана. Высоководные включения ( $> 2$  мас. %  $H_2O$ ) типичны для образцов пироклаستيки, низководные включения ( $< 1$  мас. %  $H_2O$ ) обнаружены только в оливинах из лавовых образцов (см. табл. 1, рис. 5, *а*).



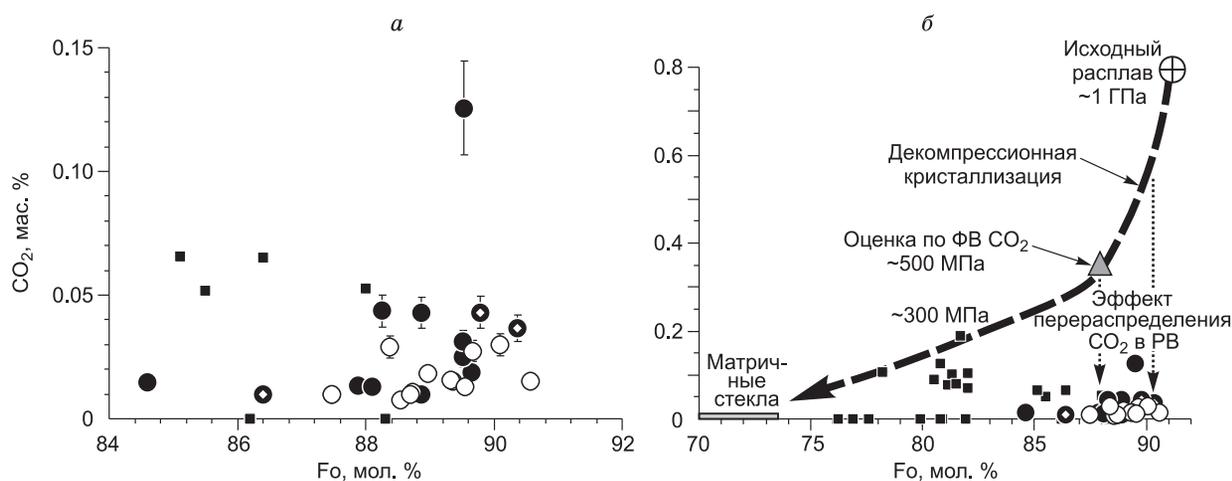
**Рис. 4. Сравнение оценок содержания воды методами ИК-спектроскопии (FTIR) и вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS).**

*а* — сравнение данных этой работы (FTIR), полученных в режиме NIR и MIR с данными ионного зонда (SIMS) [Portnyagin et al., 2007b; Churikova et al., 2007]. Все данные SIMS получены на приборе Cameca ims4f в Ярославском филиале ФТИАН (г. Ярославль); *б* — сравнение концентраций  $CO_2$ , рассчитанных по интенсивностям пиков поглощения  $CO_3^{2-}$   $1430$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ . На рисунке показана максимальная погрешность измерений, соответствующая  $\pm 15$  отн. %.



**Рис. 5. Содержания воды в расплавных включениях в зависимости от состава оливина-хозяина включений (Fo).**

*a* — показана область изученных составов, *б* — весь интервал составов расплавных включений в оливине, изученных для Ключевского вулкана. Серые кружки — ранее полученные данные методом SIMS [Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуня, Соболев, 1998; Portnyagin et al., 2007b; Churikova et al., 2007; Mironov, 2009]. Также приведены данные работы [Auer et al., 2009], полученные методом FTIR для природно-закаленных включений. Расчетные значения содержания воды для PB в оливине  $Fo < 82$  (косой крест) по модели [Danyushevsky et al., 1996]. На рисунке (*a*) пунктиром показан эффект диффузии  $H_2O$  из включений. На рисунке (*б*) штриховой и пунктирной линиями показаны тренды фракционирования магм Ключевского вулкана: жирной штриховой линией — при исходном содержании 3.6 мас. %, пунктирной линией — при исходном содержании 2.8 мас. %. В интервале составов оливина от  $Fo_{91-80}$  тренды рассчитаны для случая закрытой системы кристаллизации с накоплением  $H_2O$  в расплаве ( $H_2O = H_2O^0/[1-F]$ ) на основе зависимости между степенью фракционирования ( $F$ ) и составом оливина ( $Fo$ ):  $F = 1 - \exp[-0.0448 \cdot (91 - Fo)]$  [Миронов, Портнягин, 2008; Миронов, 2009]. При достижении составов равновесных с оливином  $Fo_{80}$  наблюдается начало дегазации  $H_2O$  из расплавов [Миронов и др., 2001]. Оценки давления на различных этапах кристаллизации проведены на основе данных рис. 7.

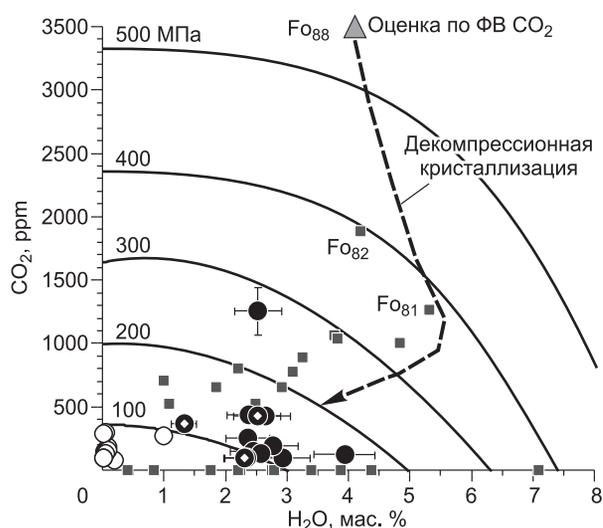


**Рис. 6. Зависимость содержания  $CO_2$  в стеклах расплавных включений от состава оливина (Fo).**

*a* — область изученных составов, *б* — весь интервал составов расплавных включений в оливине, изученных для Ключевского вулкана по данным этой работы и [Auer et al., 2009]. Усл. обозн. см. на рис. 5. На части (*б*) треугольником показана оценка содержания  $CO_2$  в расплаве (~0.35 мас. % при 500 МПа), оцененная по плотностям флюидных включений  $CO_2$ . Жирной штриховой линией показан предполагаемый тренд эволюции составов расплавов при декомпрессионной кристаллизации магм Ключевского вулкана; пунктиром показан эффект перераспределения  $CO_2$  между флюидом и расплавом в расплавных включениях. Оценки давления на различных этапах кристаллизации проведены на основе данных рис. 7.

**Рис. 7. Содержание  $H_2O$  и  $CO_2$  в стеклах расплавных включений.**

Усл. обозн. см. на рис. 5. Изобары насыщения расплавов  $H_2O$ - $CO_2$  флюидом показаны по данным экспериментальной работы [Shishkina et al., 2010a]. В отличие от широко используемой модели [Newman, Lowestern, 2002] экспериментальные данные [Shishkina et al., 2010a], полученные для составов, близких к магмам Ключевского вулкана, показывают более высокую растворимость  $CO_2$  при давлениях более 100 МПа, а также свидетельствуют о незначительном влиянии  $H_2O$  в интервале ее содержания от 0 до 4 мас. % на растворимость  $CO_2$ . Сравнение оценок давления, сделанных по программе VolatileCalc [Newman, Lowestern, 2002] и данным [Shishkina et al., 2010a], приведены в табл. 2. Жирной штриховой линией показан предполагаемый тренд эволюции составов расплавов при декомпрессионной кристаллизации магм Ключевского вулкана.



**Содержание  $CO_2$  в расплавных включениях.** Содержания  $CO_2$  измерялись по интенсивности пиков поглощения  $1530$  и  $1430$   $cm^{-1}$  (см. рис. 3, а, б). Для большинства включений результаты измерений идентичны в пределах 15 отн.%. (см. рис. 4, б). Заметное завышение концентраций, полученных по интенсивности пика  $1530$   $cm^{-1}$ , наблюдается только для богатого  $CO_2$  и  $H_2O$  включения OL20E (см. рис. 4; 3, б; табл. 2), что может быть связано с частичным перекрытием пиков  $CO_3^{2-}$  при  $1530$   $cm^{-1}$  и молекулярной  $H_2O$  при  $1630$   $cm^{-1}$  в данной области спектра. Во избежание влияния пика поглощения молекулярной  $H_2O$  на результат измерения  $CO_2$  в качестве истинных концентраций были приняты данные, полученные для пика  $1430$   $cm^{-1}$   $CO_3^{2-}$  (см. табл. 2).

Вариации по содержанию  $CO_2$  в изученных стеклах составили от 0.13 до  $< 0.01$  мас. % (см. табл. 2, рис. 6, а). Близкие результаты были также получены в работе [Auer et al., 2009] для стекол высоководных природно-закаленных включений в магнезиальной области составов оливина ( $Fo_{85.1-88.3}$ ) (см. рис. 6, а). Корреляции между содержанием  $CO_2$  и составом оливина-хозяина (Fo) не наблюдается. Систематической разницы между включениями, с которыми проводился эксперимент по частичной гомогенизации, и природно-закаленными включениями не обнаружилось, хотя статистика для последних небольшая (три измерения  $CO_2$ ). Включения с высоким содержанием  $H_2O$  из пирокластических пород характеризуются несколько повышенным содержанием  $CO_2$  относительно низководных включений из лав (0.033 и 0.017 мас. % в среднем соответственно). Максимальное содержание  $CO_2$  (0.13 мас. %) было измерено в стекле высоководного включения (OL20E, см. табл. 2, рис. 6), которое было закалено в эксперименте при наиболее высокой температуре  $1250$   $^{\circ}C$ , на  $50-100$   $^{\circ}C$  превышающей температуры закалки других включений.

Комбинированные спектры стекол и газовых пузырей свидетельствуют о постоянном присутствии молекулярной  $CO_2$  в газовой фазе включений (см. рис. 3, а).

**Оценки давления по составу включений.** Полученные данные о содержании  $H_2O$  и  $CO_2$  в стеклах включений позволяют оценить давления равновесия расплавов с флюидом, используя данные о растворимости этих летучих соединений при различных  $P$ - $T$  условиях [Newman, Lowestern, 2002; Shishkina et al., 2010a]. Полученные оценки давления варьируют для высоководных включений от 90 до 270 МПа (для большинства РВ 100—150 МПа) и составляют менее 100 МПа для низководных включений (см. табл. 2, рис. 7).

Оценки давления кристаллизации расплавов, сделанные на основе измерения плотности флюидных включений, составляют 520—550 МПа при  $T = 1200-1250$   $^{\circ}C$ . Это, в свою очередь, позволяет оценить содержание  $CO_2$  в равновесном расплаве как  $\sim 0.35$  мас. % [Shishkina et al., 2010a]. Полученные результаты свидетельствуют о значительном расхождении оценок давления кристаллизации и концентраций  $CO_2$  в расплавах, сделанных на основе изучения сингенетических расплавных и флюидных включений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Свидетельства диффузии  $H_2O$  из расплавных включений.** Изученные в данной работе включения содержат  $H_2O$  в количествах, различающихся более чем на два порядка величины (от 0.02 до 4 мас. %). Поскольку эти содержания не коррелируют с составом оливина-хозяина и стекол РВ, они едва ли могут быть связаны с вариациями составов магм, существовавших в природе. Присутствие «сухих» магм среди родоначальных для Ключевского вулкана также трудно объяснить, учитывая типичное фракционирование этих магм в область высокоглиноземистых составов, равновесных с оливином, пироксе-

ном и плагиоклазом только в условиях повышенных парциальных давлений  $H_2O$  [Sisson, Grove, 1993; Арискин и др., 1995].

Более вероятным объяснением широких вариаций содержания  $H_2O$  в изученных РВ является потеря этого летучего компонента из включений в ходе их эволюции после захвата минералом-хозяином [Danyushevsky, 2002; Portnyagin et al., 2008]. Отсутствие значимой разницы между содержаниями  $H_2O$  в стекловатых и экспериментально закаленных РВ (см. рис. 5, *a*) указывает на то, что короткие по продолжительности эксперименты по частичной гомогенизации не оказывали существенного влияния на содержание  $H_2O$  во включениях, вариации которого необходимо связывать с природными процессами.

Безусловным свидетельством потерь  $H_2O$  из изученных включений в природе является корреляция ее содержания с типом пород, из которых изучались включения. Все расплавленные включения из образцов медленно остывавших лав содержат менее 1 мас. %  $H_2O$ . Включения из относительно быстро закаленных образцов пирокластики (бомбы и шлаки) содержат более 2 мас. %  $H_2O$  (см. рис. 5). Следовательно, процесс потери  $H_2O$  из включений наиболее вероятно происходил во время и после извержения магм, в течение их остывания при атмосферном давлении. Этот вывод также согласуется с данными работы [Lloyd et al., 2010], в которой было показано, что заметная разница в содержании  $H_2O$  во включениях наблюдается даже для пирокластических пород разной размерности. Согласно данным [Lloyd et al., 2010], включения из вулканических бомб размерностью 6—7 см, остывавшие до температур перехода расплава в стекло в течение 5—10 мин, содержат до 1 мас. % меньше  $H_2O$ , чем включения из пепла и лапилли размером до 2 см, остывавших менее 2 мин. Эти данные указывают на то, что практически все изученные в данной работе включения в различной степени претерпевали потерю  $H_2O$  при остывании, которая могла составлять от 1 мас. % для включений из пирокластических пород и до 3—4 мас. % для включений из лав.

Дополнительным свидетельством потерь  $H_2O$  из всех изученных включений является их поведение в ходе экспериментов по гомогенизации, когда ни одно из изученных включений не было полностью гомогенизировано при ожидаемых ликвидусных и суперликвидусных температурах данных расплавов. Эффект потерь  $H_2O$  из включений на значительное повышение температур гомогенизации или ее отсутствие обсуждался ранее в работах [Sobolev, Danyushevsky, 1994; Danyushevsky et al., 2002]. В этих работах были показаны две основные причины этого эффекта. С одной стороны, потеря  $H_2O$  вызывает повышение ликвидусной температуры равновесия расплава с оливином и кристаллизацию оливина на стенках включения. С другой стороны, процесс потери расплавом  $H_2O$ , компонента с большим молярным объемом ( $\sim 23 \text{ см}^3/\text{мол}$  [Ochs, Lange, 1999]), имеет значительное влияние на повышение плотности остаточного расплава и снижение давления внутри включений. Влияние на плотность расплава, вероятно, имеет наибольшее значение для включений, захваченных при относительно низких давлениях [Sobolev, Danyushevsky, 1994; Danyushevsky et al., 2002]. Так, согласно модели [Ochs, Lange, 1999], эффект потери 1 мас. %  $H_2O$  из базальтового расплава при 100 МПа должен приводить к уменьшению плотности расплава на 2.5 отн. %. Эти теоретические расчеты полностью соответствуют нашим экспериментальным наблюдениям зависимости размера газового пузыря во включениях от содержания в стеклах  $H_2O$  (см табл. 1), а также низким давлениям внутри включений, потерявших максимальное количество  $H_2O$  (см. рис. 7).

Возможность практически полной потери  $H_2O$  из РВ обсуждалась ранее [Portnyagin et al., 2008]. В этой работе было показано на основе экспериментальных данных, что процесс потери  $H_2O$  из РВ, вероятно, связан с диффузией молекулярной  $H_2O$  по дислокациям в оливине. В отличие от механизма потери  $H_2O$  из включений путем ее диссоциации, диффузии водорода из включения и связывания избыточного кислорода реакцией окисления FeO в расплаве, что предполагалось ранее [Sobolev, Danyushevsky, 1994], масштабы потери  $H_2O$  путем ее диффузии в молекулярной форме не ограничены. Вероятно, что диффузия молекулярной  $H_2O$  также способна объяснить значительные вариации  $H_2O$  в РВ Ключевского вулкана, описанные в данной работе.

**Перераспределение  $CO_2$  между фазами в расплавленных включениях.** В отличие от  $H_2O$  варьирующие и существенно более низкие по сравнению с ожидаемыми на основе изучения ФВ содержания  $CO_2$  в РВ нельзя связать с процессами диффузии через оливин-хозяин. Свидетельством этого является хорошая сохранность высокоплотных флюидных  $CO_2$  включений в оливине из образцов медленно остывавших лав. Более вероятным процессом, приводящим к обеднению остаточных стекол  $CO_2$ , является перераспределение  $CO_2$  между расплавом и флюидной фазой внутри включений. О присутствии  $CO_2$  как в стеклах, так и во флюидной фазе включений, безусловно, свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (см. рис. 3, *a*).

Процесс обеднения остаточных стекол РВ в отношении  $CO_2$  неоднократно обсуждался в литературе и в первую очередь связывается с образованием флюидной фазы внутри включения при его остывании и кристаллизации минерала-хозяина на стенках включения [Anderson, Brown, 1993]. Как показано в исследовании, проведенном [Cervantes et al., 2002], в газовом пузырьке включений размером 3 об. %,

претерпевавших около 100 °С охлаждения, может содержаться до 80 % исходного валового содержания  $\text{CO}_2$  во включении. В случае изученных включений из пород Ключевского вулкана этот процесс также мог иметь место. Эффективность нагрева включений для растворения  $\text{CO}_2$  из флюида в расплав наглядно иллюстрируется максимальными из измеренных концентраций  $\text{CO}_2$  во включении OL20E (0.13 мас. %), закаленном при наиболее высокой температуре (см. табл. 2).

Наряду с кристаллизацией внутри включений важным и в данном случае, вероятно, первостепенным фактором обеднения стекол включений в отношении  $\text{CO}_2$  могла являться потеря  $\text{H}_2\text{O}$  из включений, что ранее не обсуждалось в литературе. Как отмечалось выше, потеря  $\text{H}_2\text{O}$  из включений приводит к сильному снижению давления внутри включений, что ведет не только к невозможности полной гомогенизации включений, но и к уменьшению растворимости  $\text{CO}_2$  в равновесном расплаве и ее перераспределению из расплава во флюидную фазу внутри включения. По этой причине стекла частично гомогенизированных включений из лав, потерявшие исходные содержания  $\text{H}_2\text{O}$  практически полностью, содержат минимальные концентрации  $\text{CO}_2$  и имеют наименьшие внутренние давления (см. рис. 7), а включения из пирокластических пород — более высокие концентрации  $\text{CO}_2$  (см. рис. 6; 7) и более высокие внутренние давления, хотя количество оливина, сплавленного в эксперименте (пропорционально содержанию  $\text{MgO}$  в стеклах), приблизительно одинаково в обоих случаях (см. табл. 1). На основании этих наблюдений мы предполагаем, что различия в содержании  $\text{CO}_2$  в стеклах изученных включений связаны с перераспределением этого летучего компонента внутри включений между газовой фазой и расплавом и не отражают составы расплавов, исходно захваченных оливином.

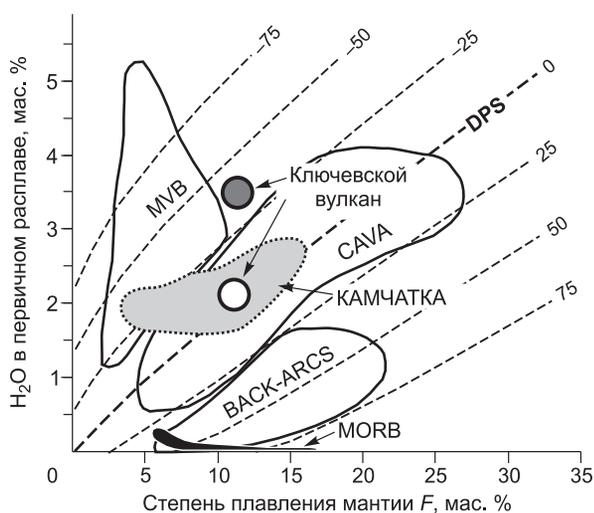
Отметим также, что максимальные из измеренных к настоящему времени концентраций  $\text{CO}_2$  (до 0.2 мас. %) и  $\text{H}_2\text{O}$  (5—5.5 мас. %) в расплавных включениях в оливине Ключевского вулкана были получены для одних и тех же образцов пирокластики начальной фазы активности вулкана с возрастом около 7 тыс. лет [Auer et al., 2009; Миронов, 2009]. Вероятно, эти образцы характеризуют магмы, особенно быстро поднимавшиеся к поверхности и эффективно закаленные при извержении. Включения из этих образцов практически не теряли исходных содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  и испытывали небольшие интервалы охлаждения до извержения, способствовавшие сохранению высоких концентраций  $\text{CO}_2$  в стеклах.

Таким образом, стекла проанализированных расплавных включений несут информацию только о минимальных возможных концентрациях  $\text{CO}_2$  в исходных магмах. Большая часть  $\text{CO}_2$ , изначально растворенной в расплаве, находится во флюидной фазе включений, количественный анализ которой затруднен вследствие ее низкой плотности. Отсутствие надежных расчетных моделей не позволяет в настоящее время даже приблизительно оценить валовой состав включений, исходя из концентрации  $\text{CO}_2$  в стекле и объема флюидной фазы после закалки. Наиболее простым способом независимой оценки содержаний  $\text{CO}_2$  в исходных магмах могут в данном случае служить данные изучения флюидных включений.

**Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в исходных магмах.** Анализ полученных результатов приводит к выводу, что измеренные содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  во включениях несут информацию о минимальных возможных концентрациях этих летучих компонентов в исходных магмах Ключевского вулкана. Каковы же были действительные концентрации этих петрологически важных летучих компонентов в магмах и источниках Ключевского вулкана?

Исходя из полученных результатов для наиболее примитивных включений, минимальная оценка содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в исходных (равновесных с оливином  $\text{Fo}_{91}$ ) магмах составляет около 2.5 мас. %, что находится в соответствии с ранее опубликованными результатами [Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуная, Соболев, 1998; Portnyagin et al., 2007a,b]. Однако, как показано на рис. 5, б, исходное содержание  $\text{H}_2\text{O} = 2.5$  мас. % и ее накопление при кристаллизации расплавов не способно объяснить состав включения E312-1 в оливине  $\text{Fo}_{88}$ , содержащем 4 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ , а также многих включений в относительно железистых оливинах Ключевского вулкана ( $\text{Fo}_{82-85}$ ), содержащих 5—6 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Для объяснения столь высоких содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  в этих дифференцированных включениях исходные содержания в магмах должны быть около 3.5 мас. % (см. рис. 5, б). Из этого следует, что изученные в данной работе примитивные РВ могли потерять при охлаждении в природе около 1 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  в соответствии с данными [Lloyd et al., 2010].

Независимые оценки содержания  $\text{CO}_2$  в магмах были сделаны на основе расчета концентраций в расплавах, которые были бы равновесны с богатыми  $\text{CO}_2$  флюидными включениями при давлениях 500 МПа. Эти оценки составляют около 0.35 мас. % по экспериментальным данным [Shishkina et al., 2010a] (см. рис. 6, б; 7). Однако флюидные включения были изучены в оливине  $\text{Fo}_{88}$ , который кристаллизовался из более дифференцированных магм, чем предполагаемые родоначальные расплавы Ключевского, равновесные с оливином  $\text{Fo}_{91}$ . Поскольку кристаллизация магм Ключевского вулкана, вероятно, происходила в декомпрессионном режиме [Арискин и др., 1995; Миронов, Портнягин, 2008; Миронов, 2009], родоначальные магмы могли кристаллизоваться при больших давлениях и имели большую концентрацию  $\text{CO}_2$ , чем их дифференциаты.



**Рис. 8.** Соотношения между степенью плавления перидотита ( $F$ ) и содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  в первичных магмах при различных температурах плавления.

Прежние и новые оценки для магм Ключевского вулкана показаны пустым и заштрихованным кружками соответственно. Штриховые линии показывают отклонение температур плавления от температуры «сухого» солидуса мантийного перидотита (DPS) по данным [Portnyagin et al., 2007b]. Новые данные по содержанию летучих в первичных расплавах Ключевского вулкана указывают на то, что они могут быть получены при температуре около  $40^\circ\text{C}$  ниже DPS ( $1235\text{—}1290^\circ\text{C}$  при  $1.5\text{—}2.0$  ГПа) и содержаниях  $\text{H}_2\text{O}$  в мантийном источнике около  $0.4$  мас. %. Оценки степени плавления источника Ключевского вулкана и области составов первичных магм Камчатки, MORB, базальтов задуговых бассейнов (Back-arcs), Центрально-Американского (CAVA) и Мексиканского (MVB) вулканических поясов показаны по данным [Portnyagin et al., 2007b].

Если предположить, что  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  для Ключевского вулкана соответствует среднему значению, характеризующему эмиссию летучих всеми островодужными вулканами Земли ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 4$  [Wallace, 2005]), тогда расчетное значение содержаний  $\text{CO}_2$  в исходных магмах составит  $0.8\text{—}0.9$  мас. %. Эта концентрация отвечает давлениям равновесия более  $900$  МПа для базальтовых расплавов, близких по составу к Ключевским магмам [Shishkina et al., 2010b]. В этом случае необходимо допустить, что исходные магмы были насыщены смешанным  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$  флюидом уже на границе Мохо под Ключевским вулканом ( $30\text{—}40$  км [Балеста, 1981]) и фракционировали с постоянным понижением  $\text{CO}_2$  в расплаве (см. рис. 6, б; 7).

Полученные оценки исходных содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в магмах Ключевского вулкана  $3.5$  и  $0.8\text{—}0.9$  мас. % соответственно требуют подтверждения на основе прямых измерений. В отношении  $\text{H}_2\text{O}$  перспективным представляется подход, основанный на поиске примитивных включений в образцах быстрозакаленных пеплов. Для определения  $\text{CO}_2$  в исходных расплавах необходима полная экспериментальная гомогенизация наиболее примитивных расплавных включений при высоких давлениях.

**Приложение полученных результатов.** Ранее [Portnyagin et al., 2007b] использовали соотношение между содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  в первичных магмах Ключевского вулкана и расчетной степенью плавления мантийного источника для оценки температурного режима образования магм (рис. 8). Вывод этой работы заключался в том, что исходные магмы Ключевского вулкана образуются при температурах, близких солидусу сухого перидотита при  $1.5\text{—}2.0$  ГПа. Новые оценки содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в исходных магмах, позволяют уточнить ранее полученные результаты. Как показано на рис. 8, исходные содержания  $\text{H}_2\text{O} = 3.5$  мас. % подразумевают, в соответствии с моделью [Portnyagin et al., 2007b], температуры мантийного источника на  $40^\circ\text{C}$  ниже солидуса сухого перидотита и содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в источнике около  $0.4$  мас. %. С одной стороны, это показывает, что источник магм Ключевского имел меньшую температуру по сравнению с источниками магм Восточного вулканического фронта [Portnyagin et al., 2007b]. С другой стороны, необычно высокие содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в источнике для глубин  $160$  км от вулкана до субдуцирующей плиты могут предполагать, что субдукция подводных гор Императорской цепи действительно могла быть причиной необычно гидратированного источника Ключевского вулкана и его высокой продуктивности [Dorendorf et al., 2000].

Исходные магмы Ключевского вулкана были, вероятно, насыщены водно-углекислотным флюидом уже на глубинах  $30\text{—}40$  км, и их дальнейшая эволюция сопровождалась одновременной кристаллизацией и дегазацией. Предполагаемый тренд эволюции содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  в расплавах показан на рис. 5, б. На этапе глубинной кристаллизации  $\text{H}_2\text{O}$  вела себя как несовместимый элемент и накапливалась в расплаве. Около  $40\text{—}50$  % фракционирования исходных магм в интервале глубин  $30\text{—}10$  км приводят к накоплению  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве до  $6\text{—}7$  мас. % и образованию высокоглиноземистых магм, преобладающих среди продуктов Ключевского вулкана [Хренов, 1989]. Дальнейшая эволюция расплавов связана с декомпрессионной кристаллизацией магм при их движении к поверхности. Содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в магмах достигали насыщения на этом этапе ( $\sim \text{Fo}_{80}$ ), что приводило к отделению от магм существенно водного флюида, к понижению  $\text{H}_2\text{O}$  в расплавах и обильной кристаллизации плагиоклаза [Миронов и др., 2001]. Содержания  $\text{CO}_2$  в расплавах, вероятно, понижались во всем интервале кристаллизации магм (см. рис. 6, б), однако оценить точную траекторию дегазации магм в координатах  $\text{H}_2\text{O}\text{—}\text{CO}_2\text{—}$  давление — состав равновесного флюида (см. рис. 7) в настоящее время проблематично, особенно при давле-

ниях ниже 300 МПа, так как среди данных по составу расплавных включений преобладают составы в той или иной степени модифицированные поздними процессами и не отражающие состав магм, реально существовавших в природе.

## ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты экспериментального (высокотемпературный эксперимент и криометрия) и аналитического (ИК-спектроскопия) изучения примитивных расплавных и флюидных включений в оливине ( $Fo_{85-91}$ ) из пород Ключевского вулкана. Вариации составов включений по содержанию  $H_2O$  и  $CO_2$  составили 0.02—4 мас. % и < 0.01—0.13 мас. % соответственно. На основе полученных данных делается вывод о том, что измеренные концентрации не отвечают исходным составам включений, которые были модифицированы в результате поздних процессов. Все включения теряли  $H_2O$  в результате диффузии через оливин-хозяин в момент извержения и остывания пород. Практически полная потеря  $H_2O$  характерна для включений из лав. Включения из пирокластических пород (бомб и шлаков) могли потерять до 1 мас. %  $H_2O$ . Объяснением пониженного содержания  $CO_2$  в стеклах и низких давлений внутри включений является перераспределение  $CO_2$  между расплавом и флюидной фазой внутри включений, происходящее после их захвата оливином и значительно усиливающееся при потере  $H_2O$  из включений. Минимальная оценка содержания  $CO_2$  в примитивных расплавах сделана на основе изучения флюидных включений в оливине  $Fo_{88}$  и составляет 0.35 мас. % при 500 МПа и 1200—1250 °С.

Оценка содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в родоначальных магмах Ключевского вулкана составляет 3.5 и 0.35—0.9 мас. % соответственно. Полученные данные позволяют уточнить условия образования первичных магм и служат основанием для моделирования их эволюции в коровых условиях. Кристаллизация магм Ключевского вулкана проходила в условиях декомпрессии и сопровождалась отделением от магм  $H_2O$ - $CO_2$  флюида переменного состава.

Авторы выражают благодарность Р.Е. Бочарникову и Т.А. Шишкиной (Институт минералогии при Университете им. Лейбница, г. Ганновер, ФРГ) за помощь и консультации при изучении расплавных включений методом ИК-спектроскопии, Ф. Хольцу и Х. Беренсу за предоставленную возможность проведения ИК-спектроскопических исследований, В.Б. Наумову (ГЕОХИ РАН) за помощь в проведении исследования флюидных включений, а также П.Ю. Плечову, С.А. Хубуная и Г. Вернеру за предоставленные для исследования образцы. Авторы признательны П.Ю. Плечову (МГУ, Москва) и В.В. Шарыгину (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за замечания и конструктивные предложения на предыдущую версию статьи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-05-01234) и российско-германского проекта КАЛЬМАР, финансируемого Министерством науки и образования ФРГ и Роснауки (ГК № 02.515.12.5016).

## ЛИТЕРАТУРА

- Арискин А.А., Бармина Г.С., Озеров А.Ю., Нильсен Р.Л.** Генезис высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана // Петрология, 1995, т. 3, № 5, с. 496—521.
- Балеста С.Т.** Земная кора и магматические очаги областей современного вулканизма. М., Наука, 1981, 134 с.
- Действующие вулканы Камчатки.** / Под ред. С.А. Федотова, Ю.П. Масуренкова. М., Наука, 1991, т. 1, 302 с.
- Мелекесцев И.В.** Вулканизм и рельефообразование. М., Наука, 1980, 212 с.
- Миронов Н.Л.** Происхождение и эволюция магм Ключевского вулкана по данным изучения расплавных включений в оливине: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ГЕОХИ РАН, 2009, 31 с.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В.** Динамика кристаллизации и транспорт магм Ключевского вулкана (Камчатка) // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума AIPFIS, 2008. М., ИГЕМ РАН, т. 1, с. 110—113.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Хубуная С.А.** Заключительные этапы эволюции магм Ключевского вулкана (Камчатка) по данным изучения расплавных включений в минералах высокоглиноземистых базальтов // Петрология, 2001, т. 9, № 1, с. 51—69.
- Наумов В.Б.** Определение концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах // Геохимия, 1979, № 7, с. 997—1007.
- Наумов В.Б.** Химический состав, летучие компоненты и элементы-примеси риолитовых расплавов Восточного Забайкалья и Северного Кавказа по данным изучения включений в минералах // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1736—1747.
- Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Ярмолюк В.В.** Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол пород // Геохимия, 2010, № 12, с. 1266—1288.

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

**Смирнов С.З., Шарыгин В.В., Сабо Ч.** Расплавы и флюиды в процессах природного минерало- и рудообразования: современные исследования флюидных и расплавных включений в минералах // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1631—1633.

**Соболев А.В.** Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации // Петрология, 1996, т. 4, № 3, с. 228—239.

**Соболев А.В., Слуцкий А.Б.** Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм // Геология и геофизика, 1984 (12), с. 97—110.

**Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Астрелина Е.И., Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Котлер П.Д.** Состав, флюидный режим и генезис онгонит-эльвановых магм Калгутинской рудно-магматической системы (Горный Алтай) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1748—1775.

**Хренов А.П., Антипин В.С., Чувашова Л.А., Смирнова Е.В.** Петрохимические и геохимические особенности базальтов Ключевского вулкана // Вулканология и сейсмология, 1989, № 3, с. 3—15.

**Хубуная С.А., Соболев А.В.** Первичные расплавы известково-щелочных магнезиальных базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // Докл. РАН, 1998, т. 360, № 1, с. 100—102.

**Хубуная С.А., Богоявленский С.О., Новгородцева Т.Ю., Округина А.И.** Минералогические особенности магнезиальных базальтов как отражение фракционирования в магматической камере Ключевского вулкана // Вулканология и сейсмология, 1993, № 3, с. 46—68.

**Хубуная С.А., Гонтовая Л.И., Соболев А.В., Низкоус И.В.** Магматические очаги под Ключевской группой вулканов (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2007, № 2, с. 32—54.

**Anderson A.T., Brown G.G.** CO<sub>2</sub> contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions // Amer. Miner., 1993, v. 78, p. 794—803.

**Auer S., Bindeman I., Wallace P., Ponomareva V., Portnyagin M.** The origin of hydrous, high-delta O-18 voluminous volcanism: diverse oxygen isotope values and high magmatic water contents within the volcanic record of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia // Contr. Miner. Petrol., 2009, v. 157, № 2, p. 209—230.

**Braitseva O.A., Melekestsev I.V., Ponomareva V.V., Sulerzhitsky L.D.** Ages of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia // Bull. Volcanol., 1995, v. 57, № 6, p. 383—402.

**Calkins J.** <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar geochronology of Khapitsa plateau and Studyonaya river basalts and basaltic andesites in Central Kamchatka Depression, Kamchatka, Russia // Взаимосвязь между тектоникой, сейсмичностью, магмообразованием и извержениями вулканов в вулканических дугах (Материалы IV Международного совещания по субдукционным процессам в Японской, Курило-Камчатской и Алеутской островных дугах, Петропавловск-Камчатский, 21—27 августа 2004 г.). Doc file — <http://www.kscnet.ru/ivs/conferences/kasp/tez/contents.htm>.

**Cervantes P., Kamenetsky V., Wallace P.** Melt inclusion volatile contents, pressures of crystallization for Hawaiian picrites and the problem of shrinkage bubbles // EOS Trans. AGU, 83(47), Fall Meet. Suppl., Abstract V22A-1217, 2002.

**Churikova T., Worner G., Mironov N., Kronz A.** Volatile (S, Cl and F) and fluid mobile trace element compositions in melt inclusions: implications for variable fluid sources across the Kamchatka arc // Contr. Miner. Petrol., 2007, v. 154, № 2, p. 217—239.

**Danyushevsky L.V., Sobolev A.V., Dmitriev L.V.** Estimation of the pressure of crystallization and H<sub>2</sub>O content of MORB and BABB glasses: calibration of an empirical technique // Miner. Petrol., 1996, v. 57, p. 185—204.

**Danyushevsky L.V., 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.

**Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R.** An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids. Part I: Calibration and solubility models // J. Petrol., 1995, v. 36, № 6, p. 1607—1631.

**Dorendorf F., Wiechert U., Worner G.** Hydrated sub-arc mantle: a source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/Russia // Earth Planet. Sci. Lett., 2000, v. 175, p. 69—86.

**Hansteen T.H., Klügel A.** Fluid inclusion thermobarometry as a tracer for magmatic processes. Minerals, inclusions and volcanic processes / Eds. K.D. Putirka, F.J. Tepley // Rev. Miner. Geochem., 2008, v. 69, Miner. Soc. Amer., Chantilly, p. 142—177.

**Kersting A.B., Arculus R.J.** Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia: the role of high-flux recharged, tapped, and fractionated magma chamber(s) in the genesis of high- $\text{Al}_2\text{O}_3$  from high-MgO basalt // *J. Petrol.*, 1994, v. 35, p. 1—41.

**Lloyd A.S., Plank T., Ruprecht P., Hauri E., Rose W.I.** Volatile loss from melt inclusions in clasts of differing sizes. Abstract V24C-04 presented at 2010 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 13—17 Dec., 2010.

**Metrich N., Wallace P.J.** Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions / Eds. K.D. Putirka, F.J. Tepley. Minerals, inclusions and volcanic processes // *Rev. Miner. Geochem.*, 2008, v. 69, Miner. Soc. Amer., Chantilly, p. 363—402.

**Newman S., Lowenstern J.B.** VOLATILECALC: a silicate melt- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  solution model written in Visual Basic for Excel // *Comp. Geosci.*, 2002, v. 28, № 5, p. 597—604.

**Ochs F.A., Lange R.A.** The density of hydrous magmatic liquids // *Science*, 1999, v. 283, p. 1314—1317.

**Ohlhorst S., Behrens H., Holtz F.** Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$  bands in rhyolitic to basaltic glasses // *Chem. Geol.*, 2001, v. 174, № 1—3, p. 5—20.

**Ozerov A.Y.** The evolution of high-alumina basalts of the Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia, based on microprobe analyses of mineral inclusions // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2000, v. 95, p. 65—79.

**Portnyagin M., Bindeman I., Hoernle K., Hauff F.** Geochemistry of primitive lavas of the Central Kamchatka Depression: magmas generation at the edge of the Pacific plate // *Volcanism and subduction: the Kamchatka region*, 2007a, p. 199—239.

**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 ( $\text{H}_2\text{O}$ , S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007b, v. 255, № 1—2, p. 53—69.

**Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F.** Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 272, № 3—4, p. 541—552.

**Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V.** Solubility of  $\text{H}_2\text{O}$ - and  $\text{CO}_2$ -bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa // *Chem. Geol.*, 2010a, v. 277, № 1—2, p. 115—125.

**Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Holtz F.** Magma storage conditions and degassing processes of low-K and high-Al island-arc tholeiites: experimental constraints for Mutnovsky volcano, Kamchatka. IODP/ICDP Kolloquium, Frankfurt, Germany, 2010b, p. 133.

**Sisson T.W., Grove T.L.** Experimental investigations of the role of  $\text{H}_2\text{O}$  in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 1993, v. 113, p. 143—166.

**Sobolev A.V., Danyushevsky L.V.** Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary High-Ca boninite magmas // *J. Petrol.*, 1994, v. 35, p. 1183—1211.

**Sobolev A.V., Chaussidon M.**  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: implications for  $\text{H}_2\text{O}$  storage and recycling in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 137, p. 45—55.

**Span R., Wagner W.** A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // *J. Chem. Ref Data*, 1996, v. 25, p. 1509—1596.

**Sterner S.M., Pitzer K.S.** An equation of state for carbon dioxide valid from zero to extreme pressures // *Contr. Miner. Petrol.*, 1994, v. 117, p. 362—374.

**Volatiles in magmas** / Eds. M. Carroll, J.R. Holloway // *Rev. Miner.*, 1994, v. 30, 517 p.

**Wallace P.J.** Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 2005, v. 140, № 1—3, p. 217—240.

*Поступила в редакцию  
17 февраля 2011 г.*