

УГЛЕВОДОРОДЫ В СОСТАВЕ МАГМАТОГЕННОГО ФЛЮИДА ВО ВКРАПЛЕННИКАХ ПРОДУКТОВ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВЛК. МЕНЬШИЙ БРАТ (о. Итуруп) ПО ДАННЫМ БЕСПИРОЛИЗНОЙ ГХ-МС РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

И.Р. Низаметдинов^{1,2}, Д.В. Кузьмин^{1,2}, С.З. Смирнов², Т.А. Бульбак²,
А.А. Томиленко², И.А. Максимович², А.А. Котов³

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

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

³Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University,
Aza-Aoba 6-6-20, Aramaki, Aoba, Sendai 980-8579, Japan

Методом беспиrolизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) определен состав газовой фазы расплавных включений во вкрапленниках из базальтов и риолитов влк. Меньший Брат (кальдера Медвежья, о. Итуруп). Среди более 300 обнаруженных во включениях соединений доминируют углеводороды (52—92 отн. %). Эти углеводороды (C₁—C₁₇) представлены алканами, алкенами, спиртами, ПАУ, эфирами, альдегидами, кетонами, карбоновыми кислотами, а также серозамещенными, азотзамещенными и галогензамещенными органическими соединениями. Неорганические вещества, среди которых преобладают CO₂, H₂O, SO₂ и N₂, представлены в подчиненном количестве. Органические соединения интерпретируются как продукты abiогенного синтеза углеводородов непосредственно в магматогенных газах. Эта принципиально новая информация о составе магматогенного флюида свидетельствует о том, что мантийные и коровые магмы могут являться транспортерами углеводородного вещества.

Углеводороды, флюидные и расплавные включения, базальты, риолиты, летучие компоненты, Курильская островная дуга, о. Итуруп

HYDROCARBONS IN MAGMATIC FLUID IN PHENOCRYSTS OF ERUPTION PRODUCTS OF THE MEN'SHII BRAT VOLCANO (Iturup Island): DATA FROM PYROLYSIS-FREE GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY OF MELT AND FLUID INCLUSIONS

I.R. Nizametdinov, D.V. Kuzmin, S.Z. Smirnov, T.A. Bul'bak, A.A. Tomilenko,
I.A. Maksimovich, A.A. Kotov

Pyrolysis-free gas chromatography–mass spectrometry was used to determine the gas phase composition of inclusions in phenocrysts from basalts and rhyolites of the Men'shii Brat Volcano (Medvezh'ya caldera, Iturup Island). Among more than 300 compounds detected in the inclusions, hydrocarbons are predominant (52–92 rel.%). These hydrocarbons (C₁–C₁₇) are alkanes, alkenes, alcohols, polycyclic aromatic hydrocarbons, ethers and esters, aldehydes, ketones, and carboxylic acids as well as sulfonated, nitrogenated, and halogenated organic compounds. Inorganic substances, which are predominantly CO₂, H₂O, SO₂, and N₂, are present in subordinate amounts. The organic compounds are interpreted as products of abiogenic synthesis of hydrocarbons in magmatic gases. This fundamentally new information about the composition of magmatic fluid suggests that mantle and crustal magmas can transport hydrocarbon substance.

Hydrocarbons, fluid and melt inclusions, basalts, rhyolites, volatile components, Kuril Island arc, Iturup Island

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается, что углерод в магматических флюидах присутствует главным образом в виде CO₂. Именно диоксид углерода считается главным его соединением при расчетах баланса вещества в глубинном цикле углерода [Sano, Marty, 1995; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Plank, Manning, 2019]. Однако современные исследования фумарольных газов действующих вулканов показывают, что помимо углекислоты в них присутствуют другие углеродсодержащие соединения, в том числе и разнообразные углеводороды. Предлагаются различные объяснения их происхождения. Они могут быть продуктами разложения органического вещества под воздействием тепла вулканических очагов [Giggenbach et al., 1986; Matsuo, 1988; Whitticar, Suess, 1990; Mango, 2000; Галимов и др., 2015] или результатом abiогенного синтеза непосредственно в магматическом флюиде [Schwandner et al., 2004; Tassi et al.,

2012]. Очевидно, оба механизма могут действовать в магматических системах областей современного и древнего вулканизма. Свидетельством того, что углеводороды могут иметь абиогенное магматогенное происхождение, может быть их наличие во флюидных и расплавных включениях в магматических минералах. Наличие легких углеводородов, главным образом CH_4 , в газовой фазе флюидных и расплавных включений в магматических минералах фиксируется методами рамановской спектроскопии [Бакуменко и др., 1999]. Есть свидетельства, указывающие на присутствие в расплавных включениях вулканических пород и более тяжелых соединений [Volk et al., 2010].

Фумарольные газы являются одним из важнейших источников информации о составе магматогенных флюидов. Эти газы состоят преимущественно из водяного пара и углекислого газа с примесью сернистых соединений. Доля других составляющих, среди которых часто отмечаются и углеводородные соединения, крайне низка [Caraccioni et al., 1995; Sciallet, Pichavant, 2003; Tassi et al., 2012]. Однако после отделения от магмы флюид, поднимаясь к поверхности, изменяет свой состав. Взаимодействие с вмещающими породами, подземными водами и атмосферными газами приведет к его разбавлению и уменьшению доли собственно магматических компонентов. Этого недостатка лишены флюидные и расплавные включения в магматических минералах. После захвата они изолируются от окружающей среды и сохраняют свой исходный состав. Данная работа посвящена определению углеводородных компонентов в расплавных включениях в минералах изверженных пород влк. Меньший Брат на о. Итуруп (Курильские острова).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ ВЛК. МЕНЬШИЙ БРАТ

Вулкан Меньший Брат расположен в кальдере Медвежья на северо-восточной оконечности о. Итуруп (рис. 1, а). Эта кальдера представляет депрессию с амплитудой обрушения порядка 300 м и диаметром 7×9 км [Ермаков, Семакин, 1996] (см. рис. 1, б). Депрессия образовалась в результате мощного извержения или серии извержений, возраст которых 0.41 ± 0.1 млн лет (K-Ar) [Ермаков, Штейнберг, 1999]. В это время образовалась сама депрессия, вулканы риолитового состава и андезит-дацитовые экструзии. На посткальдерной стадии происходили извержения базальтов и андезитов. В это время образовались постройки вулканов Средний, Кудрявый и Медвежий, образующие хр. Медвежий, и влк. Меньший Брат, расположенного юго-западнее этого хребта. На сегодняшний день вулканическая активность кальдеры сосредоточена в пределах влк. Кудрявый и выражается в наличии фумарол и фумарольных полей, приуроченных к вершинным кратерам [Чугаев и др., 2007].

Среди посткальдерных образований выделяется влк. Меньший Брат (см. рис. 1, в). Он расположен за пределами хр. Медвежий и контрастно отличается по составу продуктов извержений от вулканов этого хребта. Вулкан Меньший Брат (МБ) представляет собой изолированный экструзивный купол, в состав которого входят андезиты и дациты (табл. 1), с насаженными на его вершину шлаковыми конусами Коротышка и Восток. Продуктами извержения этих конусов являются тефра и лавовые потоки базальтового и андезибазальтового состава. Точных оценок возраста последних извержений МБ нет, но по геоморфологическим признакам он не должен превышать нескольких сотен лет. Базальты и андезибазальты МБ (см. табл. 1) отличаются высоким содержанием MgO (до 10 мас. %) и наличием вкрапленников высокомагнезиального оливина (Fo 85—90 мол. %) [Коваленко и др., 2004; Чибисова и др., 2009; Низаметдинов и др., 2019а]. Эти данные говорят о том, что самые поздние извержения влк. Меньший Брат были связаны с наиболее примитивными магмами в пределах островов Большой Курильской гряды.

У западного подножия вулкана расположены выходы пемзовых туфов риолитового состава (см. табл. 1). Туфы имеют состав умеренно глиноземистых риолитов ($\text{A/CNK} \approx 1$) нормальной щелочности с существенным превышением Na_2O над K_2O , что типично для кислых вулканических островных дуг, зародившихся на океанической коре или с редуцированной корой континентального типа. Эти туфы вме-

Таблица 1. Представительные валовые составы (мас. %) изверженных пород влк. Меньший Брат

№ образца	Место отбора	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	П.п.п.	Сумма
МД-22	Синкальдерные туфы	74.55	0.44	12.06	2.93	0.08	0.64	2.34	3.78	1.58	0.05	0.91	99.35
МД-12	Купол вулкана	61.68	0.68	15.41	7.31	0.15	2.72	5.89	3.23	0.95	0.09	1.10	99.21
МД-5	Поток кратера Восток	50.62	0.68	16.01	10.15	0.17	9.32	10.27	1.99	0.38	0.07	-0.33	99.34
МД-18	Поток кратера Коротышка	53.31	0.75	16.33	9.71	0.17	6.70	9.54	2.40	0.50	0.08	-0.28	99.19

Примечание. Составы измерены методом РФА в ЦКП ИГМ СО РАН (Новосибирск), аналитик Г.С. Карманова. П.п.п. – потери при прокаливании.

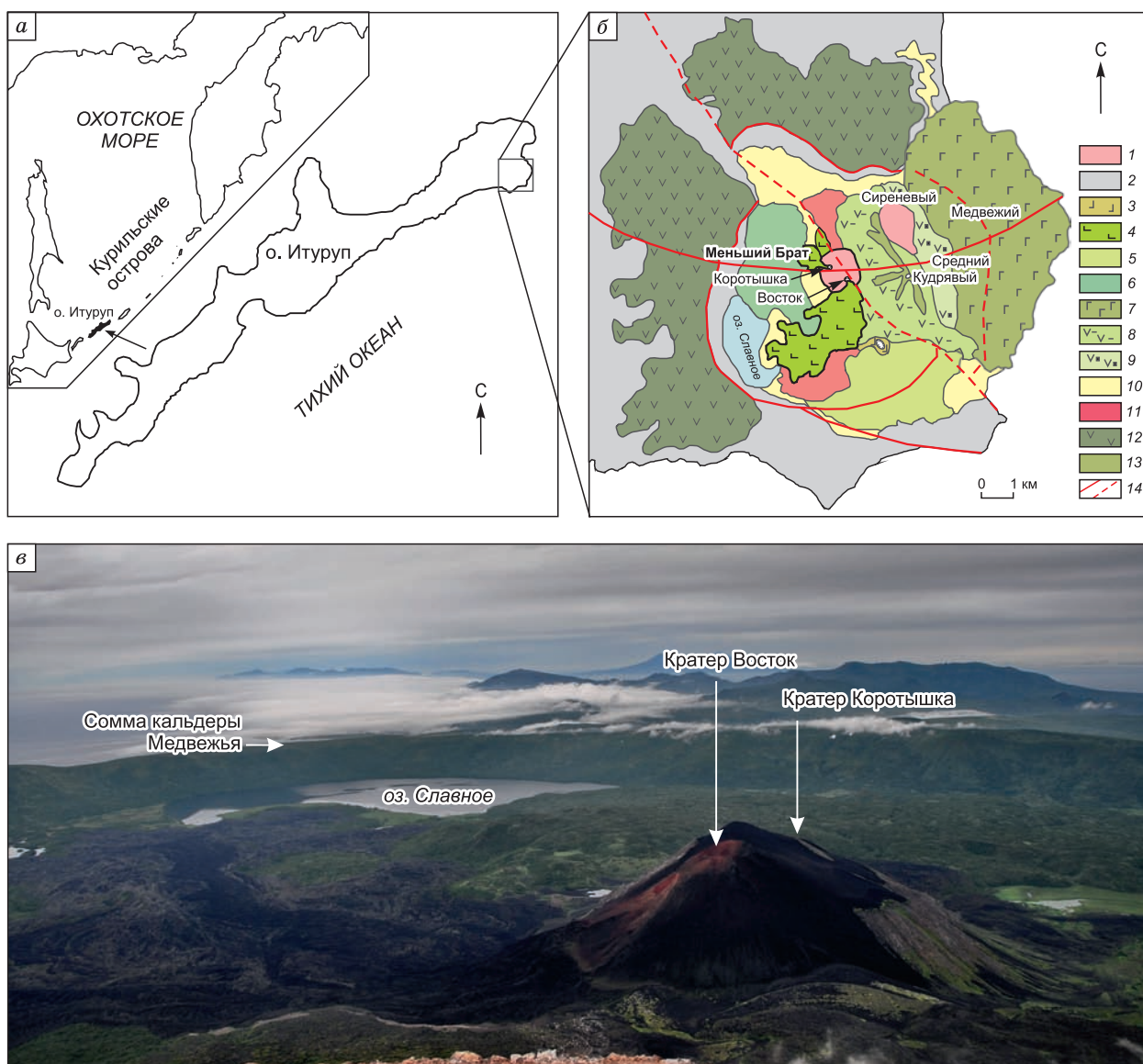


Рис. 1. Кальдера Медвежья:

a — местоположение о. Итуруп и кальдеры Медвежья; *б* — схема геологического строения кальдеры Медвежья [Рыбин и др., 2000]; 1 — субвулканические тела кислого состава, 2 — фундамент кальдеры Медвежья, 3 — влк. Коротышка (андезибазальты), 4 — влк. Меньший Брат (шлаки, лавы среднего и основного состава), 5 — фрагмент синкальдерного кратера (игнимбриты), 6 — нерасчлененный эффузивно-экструзивный комплекс: лавы и туфы основного состава, 7 — влк. Медвежий (лавы среднего и основного состава), 8 — влк. Средний (лавы среднего состава), 9 — влк. Сиреневый, 10 — прибрежно-морские отложения, 11 — поля распространения мелких экструзивных тел кислого состава, 12 — somma кальдеры Медвежья (лавы среднего и основного состава), 13 — вулкан Кудрявый (лавы среднего состава), 14 — основные разломы; *в* — фото купола и лавового потока кратера Восток влк. Меньший Брат.

сте с андезитовой экструзией считают образованиями кальдерного этапа, в то время как лавовые потоки и шлаковые конусы относят к посткальдерным [Ермаков, Семакин, 1996; Ермаков, Штейнберг, 1999].

Минералогия и включения. Объектами этого исследования стали минералы-вкрапленники синкальдерных риолитов, а также посткальдерных андезибазальтов (см. табл. 1). Вкрапленники базальтов представлены оливином (Fo_{85-90}), авгитом ($\text{Wo}_{137.5}\text{En}_{39.8}\text{Fs}_{22.7}$), гиперстеном ($\text{Wo}_{13.8}\text{En}_{57.4}\text{Fs}_{38.8}$), плагиоклазом (An_{75-95}). В ассоциацию вкрапленников риолитов входят авгит ($\text{Wo}_{140.4}\text{En}_{41.8}\text{Fs}_{17.8}$), гиперстен ($\text{Wo}_{12.7}\text{En}_{60.7}\text{Fs}_{36.6}$), плагиоклаз (An_{72-79}) и кварц. Нами изучены включения в кварце и пироксене риолитовых пемз (обр. МД-22, см. табл. 1), а также в оливине и плагиоклазе магнезиальных андезибазальтов (обр. МД-18, см. табл. 1). Во всех этих минералах обнаружены первичные флюидные и расплавные включения (рис. 2).

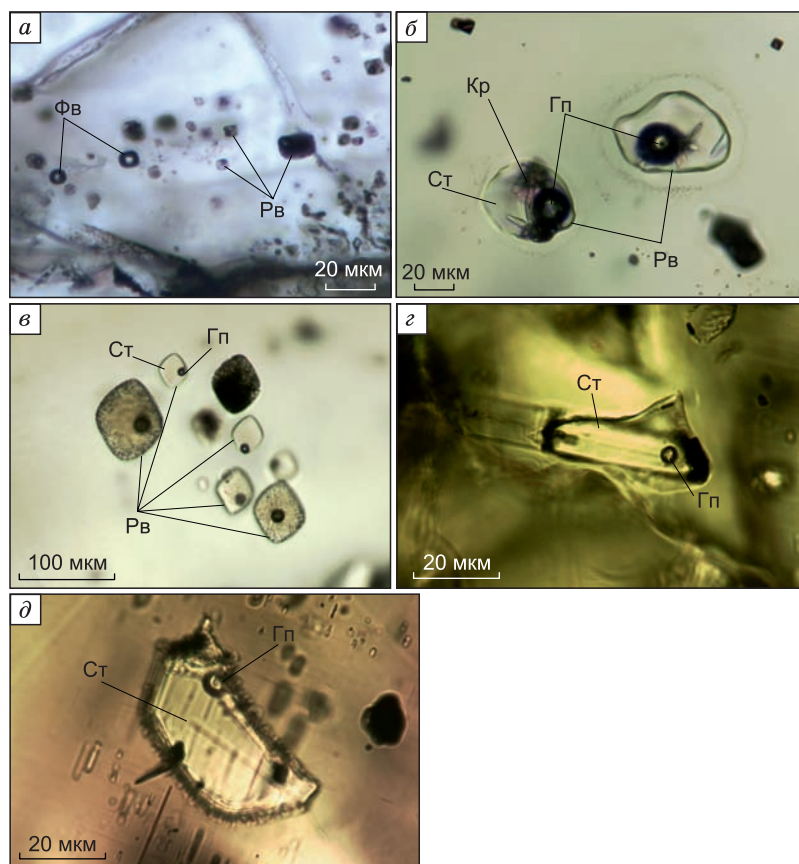


Рис. 2. Фото включений минералообразующих сред во вкрапленниках базальтов влк. Меньший Брат:

а — группа сингенетических флюидных и расплавных включений в плагиоклазе из базальтов; *б* — группа частично раскристаллизованных расплавных включений в оливине из базальтов; расплавные включения во вкрапленниках синкальдерных риолитовых пемз: *в* — в кварце, *г* — в клинопироксене, *д* — в ортопироксене. Фв — флюидные включения, Гп — газовый пузырек, Ст — стекло, Кр — кристаллическая фаза.

При комнатной температуре в расплавных включениях присутствуют прозрачное стекло, кристаллические фазы и газовый пузырек (см. рис. 2). Расплавные включения в оливине, как правило, частично раскристаллизованы (см. рис. 2, *б*) и состоят из дочерних кристаллов шпинели, клинопироксена, в некоторых случаях минерала подгруппы ренита, остаточного стекла и газового пузырька [Низаметдинов и др., 2019а, б]. Включения

в плагиоклазе из основных тефр и лав и в пироксене, кварце из кислых пемз по большей части стекловатые и при комнатной температуре содержат стекло и газовый пузырек (см. рис. 2, *а, в—д*).

Единичные флюидные включения были обнаружены только во внутренних зонах вкрапленников плагиоклаза и оливина из базальтов и андезитобазальтов (см. рис. 2, *а*). Они образуют группы с расплавными включениями и являются сингенетическими им. Методом рамановской спектроскопии во флюидных включениях и газовых обособлениях расплавных включений в оливине установлена только малоплотная CO_2 . Состав флюидных включений в плагиоклазе методом рамановской спектроскопии установить не удалось из-за их малой плотности.

БЕСПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Измерение состава газовой фазы включений минералообразующих сред во вкрапленниках выполнялось методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Это метод валового анализа газовой фазы, извлеченной из включений, обладающий крайне высокой чувствительностью и позволяющий определять наличие молекулярных соединений в широком диапазоне соотношений массы и заряда.

Фенокристаллы оливина, плагиоклаза, кварца и пироксена, содержащие включения, отбирались вручную под бинокулярным микроскопом. При этом исключался всякий контакт пробы с органическими соединениями. Вскрытие включений и извлечение газовой составляющей производилось ударным разрушением небольшого количества зерен этих минералов в специальном реакторе в токе гелия при температуре 130—160 °С. Такой способ извлечения позволил проанализировать состав газовых обособлений расплавных включений и содержимого флюидных включений без принципиального изменения их состава в газовом тракте хроматографа.

Для прецизионного определения содержания углеводородов и неорганических соединений в газовой фазе была использована методика ГХ-МС, изложенная в [Бульбак и др., 2020]. Состав механически извлеченной газовой смеси анализировался на газовом хромато-масс-спектрометре Focus GC/DSQ II MS (Thermo Scientific, США) в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН. Для интерпретации данных хромато-масс-спектрометрии применялось программное обеспечение AMDIS версии 2.73, а также NIST MS Search 2.4 (с использованием библиотек масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12). Количество конкретного соединения определялось как отношение площади хроматографической линии этого

соединения к сумме площадей всех зарегистрированных линий (отн. %). Это отношение можно рассматривать как меру молекулярной доли соединения в проанализированной газовой смеси.

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Базальты. Количество флюидных включений в оливине крайне мало. Нам удалось обнаружить единичные флюидные включения только в одном из сотен просмотренных зерен. Опираясь на это, мы считаем, что полученные данные характеризуют главным образом состав газовой фазы расплавных включений. В газовой фазе из расплавных включений во вкрапленниках оливина выявлено 225 различных соединений (табл. S1, см. дополнительные материалы, <https://sibran.ru/upload/medialibrary/9a2/9a205fc66eafcf10751f75bd0055ac35.pdf>), среди которых доминируют (89 отн. %) органические (табл. 2, рис. 3). Они представлены главным образом кислородсодержащими углеводородами (75.5 отн. %), преимущественно спиртами. Доли альдегидов, карбоновых кислот, кетонов и эфиров не превышают 7.4 отн. %. Суммарные содержания алканов и алкенов не превышают 7 отн. %. При этом их количества примерно равны. Доля циклических и гетероциклических углеводородов незначительна (< 2 отн. %) (рис. 4).

Газовая фаза включений содержит азот-, серо- и галогенсодержащие углеводородные соединения. Среди них преобладают азотсодержащие (3.68 отн. %), в то время как серо- и галогенсодержащие не превышают 1 отн. % (см. рис. 4, табл. 2).

Содержание неорганических соединений составляет 11.01 отн. %, среди которых доминирует SO_2 (5.50 отн. %). Содержание азота составляет 2.87 отн. %, а воды и CO_2 в сумме не превышает 1.5 отн. %. Были обнаружены незначительные количества H_2S , COS , CS_2 , O_2 , NH_4 и благородных газов (Ar , Xe) (см. табл. 2).

Состав газовой фазы включений в плагиоклазе базальтов отличается от оливина незначительно (табл. S2, см. доп. материалы). При сохраняющемся преобладании органических соединений (92.32 отн. %) (см. табл. 2, рис. 3) и кислородсодержащих углеводородов среди последних доминируют уже карбоновые кислоты (18.38 отн. %) и альдегиды (16.01 отн. %). Это указывает на несколько более высокую степень окисленности флюидной фазы расплавных включений в плагиоклазе. В подчиненных количествах присутствуют спирты, кетоны и эфиры. Суммарная доля алканов и алкенов несколько выше (25.66 отн. %), при этом сохраняется равенство их долей. Несколько выше содержания циклических и гетероциклических углеводородов.

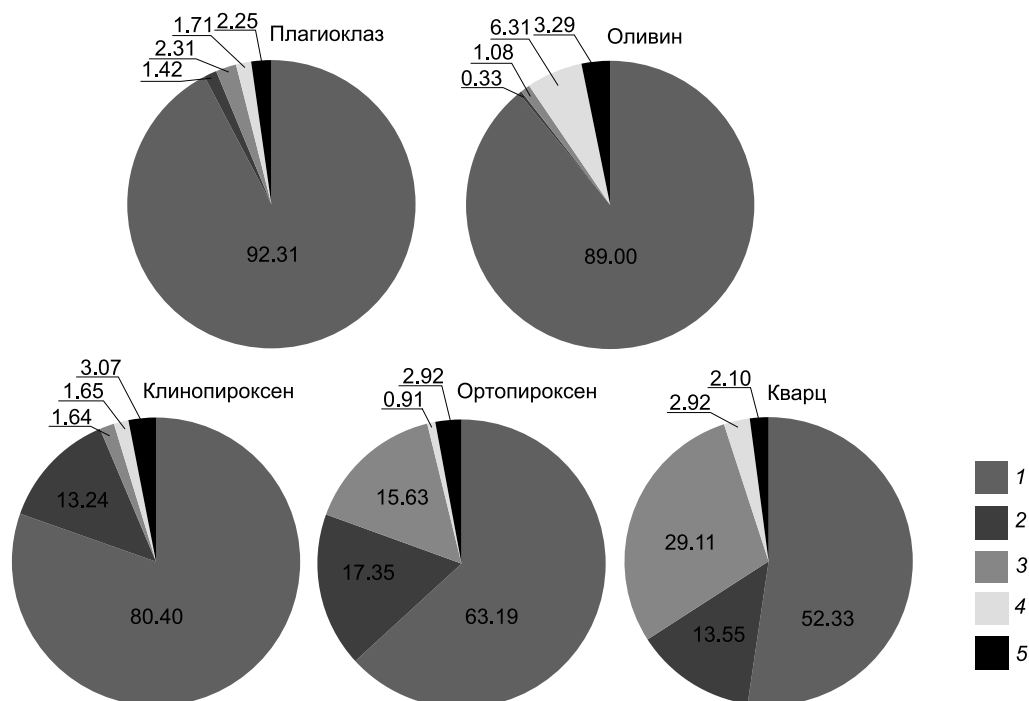


Рис. 3. Содержания (мол. %) летучих компонентов газовой фазы флюидных и расплавных включений во вкрапленниках базальтов и риолитов влк. Меньший Брат, о. Итуруп:

1 — все органические соединения, 2 — H_2O , 3 — CO_2 , 4 — соединения серы, 5 — остальные газы.

Таблица 2. Содержание (отн. %) летучих компонентов в оливине и плагиоклазе из базальтов, в пироксенах и кварце из риолитов влк. Меньший Брат, о. Итуруп (по данным ГХ-МС)

Наименование	MW	МД-18 ОI	МД-18 Pl	МД-22 Срх	МД-22 Орх	МД-22 Qtz	Ф-1	Ф-2
Алифатические углеводороды:		6.74	25.56	8.74	15.29	12.53	0.02	<0.01
Алканы (C ₄ -C ₁₇ H ₃₆)	16—240	2.48	8.08	4.31	8.55	7.49	0.02	<0.01
Галогеналканы (C ₂ H ₄ Cl-C ₁₄ H ₂₉ Cl)	98—232	0.96	9.00	0.11	1.03	0.06	—	—
Алкены (C ₂ -C ₁₇ H ₃₄)	14—238	3.30	8.48	4.10	5.69	4.98	—	—
Галогеналкены (C ₃ H ₃ Cl-C ₆ H ₁₁ Cl)	74—118	0.00	0.00	0.22	0.02	0.00	—	—
Циклические углеводороды:		1.84	2.93	1.93	1.49	1.38	0	0
Циклоалканы и циклоалкены (C ₅ H ₁₀ -C ₁₀ H ₁₆)	70—136	0.15	0.27	0.10	0.08	0.03	—	—
Арены (C ₆ H ₆ -C ₅ H ₂₄)	78—204	1.64	2.27	1.65	1.28	1.13	—	—
Полициклические ароматические углеводороды (C ₁₀ H ₈ -C ₁₄ H ₁₀)	128—178	0.06	0.38	0.19	0.13	0.22	—	—
Кислородсодержащие углеводороды:		75.51	57.81	66.32	41.33	35.09	0	0
Спирты (CH ₄ O-C ₁₀ H ₂₂ O)	32—158	51.76	7.62	10.33	3.26	0.99	—	—
Эфиры (C ₅ H ₈ O-C ₁₆ H ₈ F ₆ O ₃)	84—362	2.83	7.49	29.32	8.17	8.45	—	—
Альдегиды (C ₂ H ₄ O-C ₁₆ H ₃₂ O)	44—240	7.35	16.01	6.55	11.05	10.41	—	—
Кетоны (C ₃ H ₆ O-C ₁₅ H ₃₀ O)	58—226	6.46	8.31	5.29	3.98	5.80	—	—
Карбоксильные кислоты (C ₂ H ₄ O ₂ -C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	60—228	7.11	18.38	14.83	14.87	9.45	—	—
Гетероциклические соединения:		0.46	1.36	0.53	0.52	0.65		—
Диоксаны (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.06	0.16	0.03	0.02	0.02	—	—
Фураны (C ₅ H ₆ O-C ₁₅ H ₂₆ O)	82—222	0.40	1.20	0.50	0.50	0.63	—	—
Прочие углеводороды:		4.44	4.65	2.88	4.56	2.68	0	0
Азотсодержащие соединения (CHNO-C ₁₀ H ₂₃ NO ₂ S)	43—221	3.68	3.79	2.38	4.09	2.02	—	—
Серосодержащие соединения (CH ₄ S-C ₁₃ H ₂₂ S)	48—210	0.85	0.65	0.45	0.38	0.23	—	—
Фосфорсодержащие соединения (C ₃ H ₉ O ₃ P-C ₆ H ₁₄ FO ₂ P)	124—168	0.01	0.22	0.05	0.10	0.43	—	—
Неорганические соединения:		11.01	7.68	19.60	36.81	47.67	100.01	99.95
NH ₄	18	0.09	—	—	—	—	—	—
H ₂	2	—	—	—	—	—	0.57	0.36
H ₂ S	34	0.02	—	0.02	—	—	0.41	—
HCl	36	—	—	—	—	—	0.37	0.97
HF	20	—	—	—	—	—	0.03	0.15
COS	60	0.02	0.03	0.03	0.08	0.04	—	—
SO ₂	64	5.50	1.44	1.47	0.72	2.73	1.33	2.04
CS ₂	76	0.77	0.24	0.13	0.11	0.15	—	—
CO	28	—	—	—	—	—	0.03	0.01
CO ₂	44	1.08	2.31	1.64	15.63	29.11	2.00	2.16
H ₂ O	18	0.33	1.42	13.24	17.35	13.55	95.01	94.2
Ar	40	0.09	0.08	0.01	0.04	0.03	0.01	<0.01
Xe	131	0.06	0.30	0.09	0.10	0.07	—	—
N ₂	28	2.87	1.69	2.92	2.66	1.93	0.21	0.05
O ₂	32	0.18	0.17	0.05	0.11	0.08	0.04	0.01
Общее количество компонентов		225	222	230	227	242	12	12

Примечание. MW — номинальная масса. ОI — оливин, Pl — плагиоклаз, Срх — клинопироксен, Орх — ортопироксен, Qtz — кварц. Прочерк — соединение не обнаружено. Ф-1 — составы фумарольных газов влк. Кудрявый из работы [Taran et al., 1995]. Ф-2 — составы фумарольных газов влк. Горелый из работы [Чаплыгин и др., 2015].

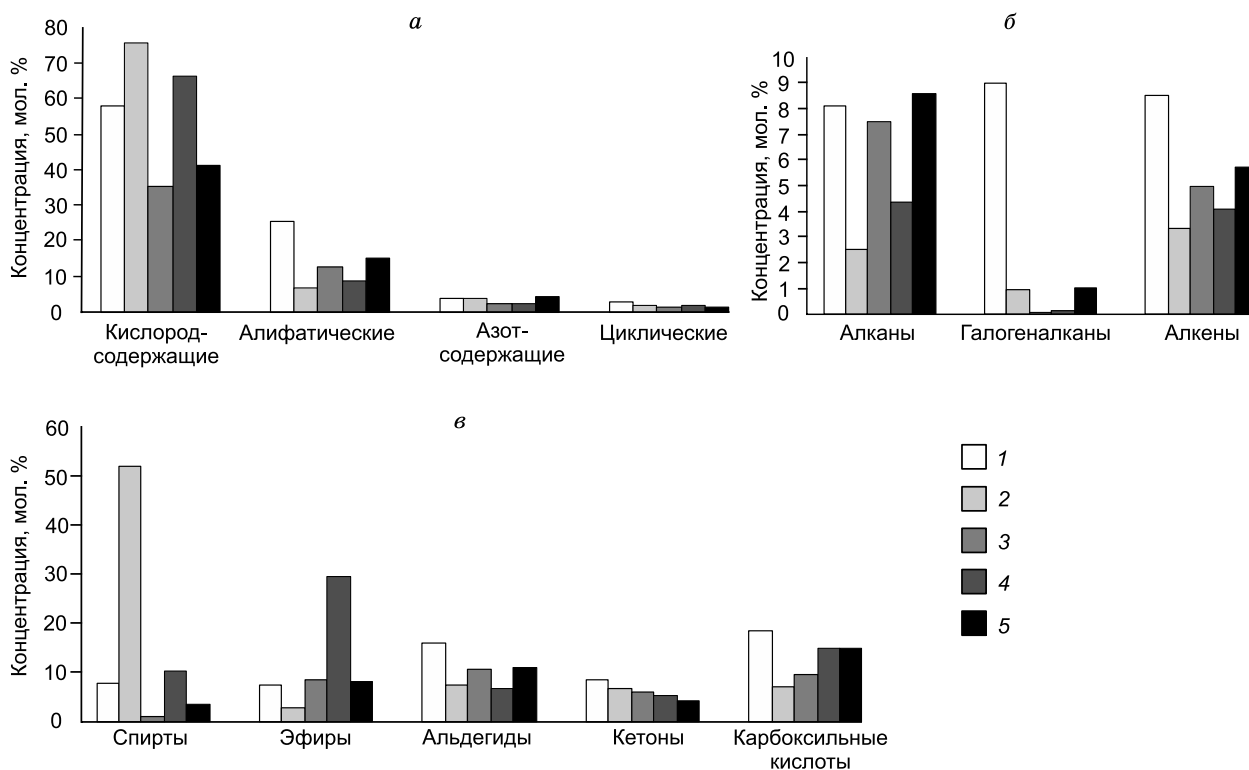


Рис. 4. Относительные содержания углеводородов во вкрапленниках плагиоклаза (1) и оливина (2) из базальтов, кварца (3), клинопироксена (4) и ортопироксена (5) из риолитов влк. Меньший Брат:

а — содержания главных органических соединений, *б* — содержания алифатических соединений, *в* — содержания кислородсодержащих органических соединений.

Концентрации галогенсодержащих углеводородов во включениях в плагиоклазе заметно выше (9 отн. %), чем во включениях в оливине. В то же время как доли азот- и серосодержащих соединений практически не отличаются. В отличие от включений в оливине, в плагиоклазе были обнаружены фосфорсодержащие органические соединения.

Во включениях в плагиоклазе выше концентрации воды и углекислоты, в то время как содержания SO_2 , CS_2 и N_2 ниже, чем во включениях в оливине.

Риолиты. Во вкрапленниках из риолитов флюидные включения обнаружены не были, поэтому, по аналогии с базальтами, мы рассматриваем полученные результаты анализов как составы газовой фазы расплавных включений. Результаты ГХ-МС показали присутствие более 240 соединений (табл. S3-S5, см. доп. материалы). Их состав значительно отличается от газов, извлеченных из включений во вкрапленниках базальтов (см. табл. 2, рис. 3). Суммарная доля органических соединений варьирует от 80.40 во включениях в клинопироксене до 52.4 во включениях в кварце (см. табл. 2). Подобно включениям во вкрапленниках базальтов среди них преобладают кислородсодержащие соединения (66—35 отн. %), преимущественно — кетоны и карбоновые кислоты (в сумме около 20 отн. %). Суммарная доля алканов и алкенов во включениях в клинопироксене ниже, чем во включениях в кварце (см. рис. 4). Меньше всего в составе газов из включений в минералах риолитов циклических (1.38—1.49 отн. %), гетероциклических (0.52—0.65 отн. %), серосодержащих (0.23—0.45 отн. %), азотсодержащих (2.02—4.09 отн. %) и фосфорсодержащих углеводородов (0.05—0.43 отн. %) (см. рис. 3).

Содержания неорганических соединений составляют 19.60 отн. % в клинопироксене, в ортопироксене — 36.81 отн. %, а в кварце — 47.62 отн. % (см. табл. 2). Столь высокие содержания неорганических соединений достигаются за счет увеличения долей воды (13.24—17.35 отн. %) и углекислоты (1.64—29.11 отн. %). Соединений серы меньше, чем во вкрапленниках из базальтов, сумма $\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{SO}_2 + \text{CS}_2$ составляет 0.91—2.92 отн. %. Также присутствуют 1.93—2.66 отн. % N_2 , 0.08—0.11 O_2 и Ar и Xe по 0.01—0.04 и 0.07—0.10 отн. % соответственно (см. рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии применяется для изучения включений минералообразующих сред сравнительно недавно [Andrewes et al., 1984]. Дополняя друг друга, газовая хроматография (ГХ) и масс-спектрометрия (МС) позволяют обойти главные проблемы каждого из этих методов: низкой чувствительности ГХ и сложного наложения линий сигналов МС [Salvi, Williams-Jones, 2003]. Он применялся для определения составов газовой фазы включений минералообразующих сред в алмазах [Бульбак и др., 2018; Sobolev et al., 2019a; Сокол и др., 2020], минералах мантийных пород [Томиленко и др., 2015, 2016; Sobolev et al., 2019b], метаморфических пород [Schreiber et al., 2017; Grozeva et al., 2020] и в гидротермальных минералах рудных месторождений [Рябуха и др., 2015; Бульбак и др., 2020; Shaparenko et al., 2021], минералах осадочных пород, связанных с месторождениями нефти и газа [Karlsen et al., 1993; George et al., 2012].

Использование ГХ позволило продемонстрировать, что углеводороды могут играть значительную роль в магматическом флюиде на примере включений в минералах щелочных агпаитовых пород [Konnerup-Madsen et al., 1981; Когарко и др., 1986; Salvi, Williams-Jones, 1997]. В работе [Konnerup-Madsen et al., 1981] была применена комплексная методика, где одновременно, но порознь были использованы ГХ и МС. Однако до настоящего времени при валовом анализе изучение состава газовой фазы флюидных и расплавных включений в магматических минералах опирается главным образом на использование метода ГХ, что резко ограничивает возможности идентификации индивидуальных соединений из-за высокого порога чувствительности. Наше исследование является одним из первых применений метода ГХ-МС для изучения включений в минералах, связанных с процессами современного вулканизма.

В настоящее время изучение состава вулканических эманаций является наиболее распространенным подходом к определению химизма магматогенных флюидов в областях современного вулканизма. С развитием и применением метода ГХ-МС для определения состава вулканических газов появилась возможность определять в них более разнообразные по сравнению с обычной газовой хроматографией (ГХ) органические соединения. Если ранние исследования методом ГХ говорили о присутствии только легких и средних (до C_8) алифатических углеводородов [Taran et al., 1995; Schwandner et al., 2004], то сейчас появляется все больше данных о присутствии в составе вулканических эксталяций более тяжелых и сложных органических веществ [Tassi et al., 2012], включая кислород-, азот-, серо- и галогенсодержащие соединения. В составе газов из фумарол и термальных источников вулканов Вулькано и Этна (Италия) в работе [Tassi et al., 2012] упоминается о 64 органических соединениях с углеродными номерами, достигающими C_{10} . Пленки нефти обнаружены в термальных источниках некоторых активных вулканических центров, например, в кальдере Узон [Галимов и др., 2015].

Прямое применение знаний о составах газов фумарол и термальных источников в областях современного вулканизма для интерпретации результатов исследований газовой фазы флюидных и расплавных включений встречает ряд трудностей. Во-первых, далеко не всегда состав фумарольных газов, особенно низкотемпературных, отвечает собственно магматическим эманациям. Как уже говорилось выше, на пути к поверхности они взаимодействуют с вмещающими породами, водами геотермальных систем и подземных водоносных горизонтов, что может существенно исказить их состав. Во-вторых, отличаются принципы отбора анализируемого вещества. При отборе газов из фумарол и термальных источников применяются селективные поглотители, емкость которых, по отношению к разным газам, резко различается. При введении таких проб в тракт хроматографа используется пиролиз, который может способствовать изменению соотношений органических компонентов в анализируемой смеси.

При анализе газов по методике, описанной в работе [Бульбак и др., 2020], в тракт хроматографа направляется все вещество, извлеченное из включений. Это вещество имеет непосредственное отношение к захваченной минералообразующей среде и не претерпело изменений в результате взаимодействия с вмещающими породами, геотермальными и метеорными водами. Эти два фактора определяют резкое отличие составов газовой фазы включений и составов фумарольных газов вулканов, например, расположенного в непосредственной близости от влк. Меньший Брат влк. Кудрявый (рис. 5). Но, с другой стороны, именно эти данные наиболее адекватно отражают состав магматогенной газовой фазы.

Наши результаты показывают, что в составе газовой фазы включений в минералах из вулканических пород присутствуют углеводородные молекулы с углеродными номерами до C_{17} . Состав углеводородов магматогенного флюида гораздо сложнее, чем состав органической составляющей вулканических газов. Результаты проведенных исследований дают основание полагать, что органические газы могут в сумме преобладать над неорганическими. Однако сопоставление с результатами работ [Tassi et al., 2012; Schwandner et al., 2013] показывает, что соотношения углеводородных соединений в вулканических газах и газовой фазе расплавных и флюидных включений в минералах базальтов и риолитов влк. Меньший Брат имеют общие черты. Так, например, в фумарольных газах, так же как и во включениях, среди органических соединений доминируют кислородсодержащие вещества.

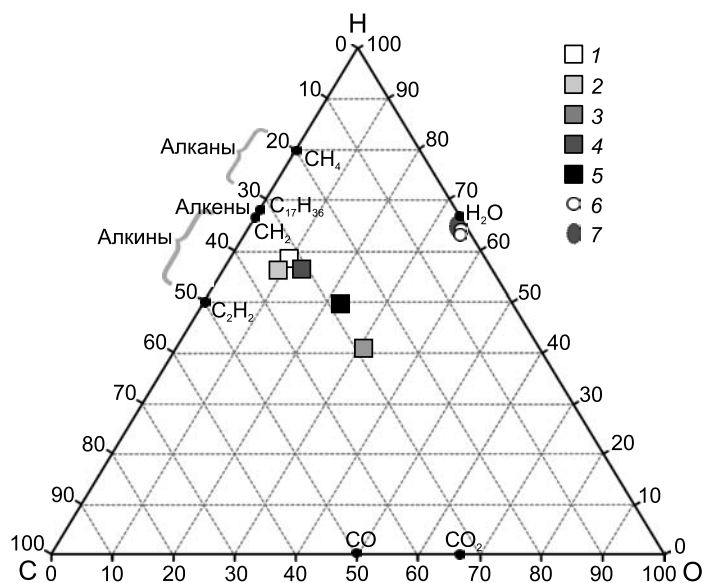
во вкрапленниках плагиоклаза (1) и оливина (2) из базальтов, кварца (3), клинопироксена (4) и ортопироксена (5) из риолитов влк. Меньший Брат на диаграмме С—О—Н в сравнении с составами фумарольных газов активных вулканов Горелый (Камчатка) (6) и Кудрявый (кальдера Медвежья, о. Итуруп) (7).

Рассмотрим возможность синтеза углеводородов из неорганических газов в ходе постзахватного изменения вещества включений. Одним из механизмов образования углеводородов из неорганических газов являются реакции Фишера—Тропша, подразумевающие взаимодействие CO или CO₂ с H₂. В результате образуются алифатические углеводороды, H₂O и CO₂. Эти реакции проходят только в присутствии катализатора, которыми могут являться переходные металлы или алюмосиликаты, и эффективность синтеза снижается с ростом углеродного числа молекул. Кроме этого, процессы типа Фишера—Тропша не позволяют получить кислородсодержащие органические соединения, которые доминируют в составе газовой фазы изученных нами включений.

Данные ГХ-МС для включений расположены левее линий, соединяющих точки составов Н и СО₂ (см. рис. 5), на которых должны находиться молекулы, образованные за счет реакций типа Фишера—Тропша. Таким образом, органические соединения в составе газовой фазы невозможно приписать к реакциям этого типа. Точки составов газовой фазы включений близки к линии, соединяющей составы углеводородов с отношением С/Н 1:2 с точкой СО₂ (см. рис. 5). Это позволяет предположить, что газовая фаза включений исходно содержала смесь, описываемую системой: углеводороды, имеющие С/Н ~1:2 (тяжелые алканы и алкены), с СО₂. Таким образом, роль реакций синтеза углеводородов из неорганических соединений во включения можно считать крайне незначительной.

Третьей причиной, объясняющей изобилие углеводов в ГХ-МС анализах, может являться преобразование состава газовой фазы после вскрытия включений и перемещения их в тракт хроматографа. Вскрытие включений производится механически при температурах 130—160 °С, что способствует переводу жидких фаз в газообразное состояние. При этом температуры не настолько высоки, чтобы обеспечить пиролиз выделившихся углеводородных соединений [Бульбак и др., 2020]. Поток инертного газа-носителя обеспечивает быстрое и эффективное разбавление выделившегося из включений вещества, что резко снижает вероятность реакций между органическими молекулами и превращение одних соединений в другие. Таким образом, способ извлечения газовой фазы из включений и ее ввода в тракт хроматографа и масс-спектрометра исключает преобразование органического вещества включений, маскирующее их изначальный состав.

Приведенные рассуждения демонстрируют, что полученные в результате ГХ-МС анализа данные о составе газов из минералов продуктов извержений влк. Меньший Брат отражают состав газовой фазы расплавных включений. Эта информация позволяет утверждать, что углеводородные соединения, в том



числе и те, которые идентифицируются в составе вулканических газов, могут иметь глубинное происхождение и транспортироваться в составе магм.

Полученные данные ГХ-МС показали, что углеводородные компоненты газовой фазы включений могут содержать Cl, S, N и P, что существенно расширяет представления о возможных формах транспорта этих элементов в магматических расплавах и флюидах. Насколько значимы углеводородные формы транспорта этих элементов можно судить, сопоставив их содержания в органической и неорганической газовой составляющих. Соотношения $S_{\text{орг}}/S_{\text{неорг}}$ (0.02—0.10) и $N_{\text{орг}}/N_{\text{неорг}}$ (0.10—0.25) в измеренных составах газов свидетельствуют о доминирующей роли неорганических соединений серы и азота в магматогенных флюидах Меньшего Брата. В отличие от серы и азота, в газовой фазе отсутствуют галогенводородные соединения, обычные в фумарольных газах, но наблюдается небольшое количество галогенсодержащих углеводородов. Это говорит о том, что галогены могут присутствовать в магматогенных флюидах в виде углеводородных соединений хлора, фтора и брома. То же самое можно предположить и для фосфора.

ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ ГХ-МС ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ФЛЮИДОВ В МАГМАХ КАЛЬДЕРЫ МЕДВЕЖЬЯ

В данной работе основной акцент сделан на изучение газовой фазы флюидных и расплавных включений в минералах вкрапленников синкальдерных пемз и посткальдерных базальтов и андезибазальтов, что позволяет сопоставить составы магматогенных флюидов кальдерного и посткальдерного этапов развития кальдеры Медвежья.

Базальтовые магмы, формировавшие шлаковые конусы и потоки основных лав наиболее поздних извержений МБ, характеризовались более высоким содержанием углеводородов, чем предшествовавшие им риолитовые магмы кальдерного этапа. Следует заметить, что газы включений в клинопироксене риолитов имеют составы, близкие к газам включений в оливине и плагиоклазе базальтов. Это может иметь различные объяснения. Один из вариантов предусматривает, что состав летучих в очаге риолитовой магмы эволюционировал от более ранних вкрапленников темноцветов, кристаллизовавшихся в более восстановительных условиях, к более поздним вкрапленникам кварца, кристаллизовавшихся в более окислительных условиях. Второй вариант предусматривает, что вкрапленники клинопироксена представляют собой ксенокристы, образовавшиеся в ходе эволюции более основной магмы, родственной по составу магнезиальным базальтам МБ. Однако состав стекол расплавных включений в клинопироксене, соответствующий риолиту, а также характер распределения примесных элементов в составе фенокристов позволяют отнести клинопироксен к продуктам кристаллизации именно синкальдерных риолитов [Nizametdinov et al., 2018].

Тем не менее в любом из обозначенных случаев при кристаллизации кварца состав летучих компонентов становится несколько более окисленным, что проявляется в доминировании карбоновых кислот и кетонов, среди кислородсодержащих углеводородов и роста концентраций воды и углекислоты. Ранее было показано, что плагиоклаз базальтов МБ кристаллизуется из расплава значительно более кислого состава [Низаметдинов, Кузьмин, 2018], чем оливин. Эти расплавы имели более высокий окислительный потенциал, который соответствует кислородному буферу $\text{NNO} + 2.95 (\pm 0.47, 2\sigma)$, оцененный по составу Fe-Ti оксидов, по [Anderson, Lindsley, 1985], в сравнении с расплавом, из которого кристаллизовался оливин (на уровне буфера $\text{NNO} + 0.4 (\pm 0.2, 2\sigma)$ [Низаметдинов и др., 2019a]). Поэтому, вероятно, составы летучих в плагиоклазе ближе к включениям в ортопироксене и кварце риолитов. В них среди кислородсодержащих углеводородов преобладают альдегиды, что подтверждает более окисленный характер летучих компонентов.

Наибольшие концентрации углеводородов характерны для основных магм влк. Меньший Брат, имеющих мантийное происхождение. Это предполагает, что углеводороды либо транспортируются мантийными расплавами, либо могут возникнуть в ходе эволюции флюидных фаз, генетически связанных с мантийными магмами. Возникновение и эволюция риолитовых магм происходит в верхних горизонтах островодужной коры, где существенное влияние имеют метеорные и морские воды. Последние участвуют в процессах гидротермального преобразования пород, вмещающих вулканические очаги. Частичное плавление таких пород или контаминация ими более основных магм могли бы привести к образованию риолитовых расплавов, участвовавших в формировании кальдеры Медвежья и слагающих пемзовую толщу у основания влк. Меньший Брат. Верхнекоровые процессы генерации кислых магм с вовлечением гидротермально-измененных пород характеризуются более высокими величинами f_{O_2} , чем эволюция мантийных расплавов. Этим можно объяснить и некоторое увеличение окисленности летучих компонентов, извлеченных из включений в ортопироксене и кварце риолитовых пемз. Не исключено, что богатые кремнеземом расплавы, из которых кристаллизовался плагиоклаз базальтов, также являются результатом контаминации базитовой магмы коровыми магмами или породами, имеющими более высокий потенциал кислорода.

ВЫВОДЫ

Исследование газовой фазы флюидных и расплавных включений в магматических минералах методом ГХ-МС позволило получить принципиально новую информацию о летучих компонентах, участвующих в магматических процессах. Было установлено, что газовая фаза расплавных и флюидных включений во вкрапленниках базальтов и риолитов влк. Меньший Брат преимущественно состоит из органических соединений, доля которых составляет 52—92 отн. %. В составах газовой фазы, извлеченной из включений, обнаружено более 300 разнообразных соединений, среди которых присутствуют алифатические, циклические и гетероциклические углеводороды, а также азот-, серо-, фосфор- и галогенсодержащие органические вещества. Неорганические соединения представлены в подчиненном количестве. Среди них преобладают CO_2 , H_2O , SO_2 и N_2 .

Доля углеводородов во флюиде уменьшается от базальтового, захваченного во включениях в оливине, к более окисленному риолитовому, соответствующему расплавам, из которых кристаллизовался кварц, что, вероятно, связано с увеличением степени окисленности захваченного вещества.

Данные, полученные в настоящем исследовании, убедительно демонстрируют, что глубинные и коровые магмы могут быть транспортерами вещества углеводородного происхождения. Газы, извлеченные из расплавных и флюидных включений, обладают гораздо более сложными составами, чем предполагалось ранее. Наиболее распространенные модели флюидно-магматических и рудных процессов предполагают доминирование H_2O и CO_2 в магматогенных флюидах, опираясь на результаты изучения вулканических эманаций и фрагментарные определения составов флюидных фаз индивидуальных расплавных включений методом спектроскопии комбинационного рассеяния. По-видимому, эту точку зрения следует пересмотреть с учетом того, что наиболее ранние порции магматогенных флюидов могут преимущественно состоять из компонентов, способствующих образованию органических соединений.

В непосредственной близости от влк. Меньший Брат расположен влк. Кудрявый, в жерле которого из фумарольных газов образуются руды редких металлов [Кременецкий, Чаплыгин, 2010]. Полученная в данной работе принципиально новая информация об углеводородном веществе в составе магматогенного флюида дает возможность оценить роль органических соединений в транспорте редких металлов в близповерхностных рудно-магматических системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-35-90038 и № 20-55-12013, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Бакуменко И.Т., Томиленко А.А., Базарова Т.Ю., Ярмолюк В.В. Об условиях формирования вулканитов Западно-Забайкальской позднемезозойской-кайнозойской вулканической области (по данным изучения расплавных и флюидных включений в минералах) // *Геохимия*, 1999, № 12, с. 1352—1356.

Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В., Томиленко А.А. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2018, т. 481, № 3, с. 310—314.

Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко О.М., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия) по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии // *Геология и геофизика*, 2020, т. 61 (11), с. 1535—1560.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке // *Геохимия*, 2015, № 12, с. 1059—1068.

Ермаков В.А., Семакин В.П. Геология кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Курильские острова) // *ДАН*, 1996, т. 351, № 3, с. 361—365.

Ермаков В.А., Штейнберг Г.С. Вулкан Кудрявый и эволюция кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Курильские острова) // *Вулканология и сейсмология*, 1999, № 3, с. 19—40.

Коваленко В.И., Наумов В.Б., Толстых М.Л., Царева Г.М., Кононкова Н.Н. Состав и источники магм кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Южные Курилы) по данным изучения расплавных включений // *Геохимия*, 2004, № 5, с. 467—487.

Когарко Л.Н., Костольяни Ч., Рябчиков И.Д. Геохимия восстановленного флюида щелочных магм // *Геохимия*, 1986, № 12, с. 1688—1695.

Кременецкий А.А., Чаплыгин И.В. Содержания рения и других металлов в газах вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // *ДАН*, 2010, т. 430, № 3, с. 365—370.

Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В. Эволюция магнезиальных базальтов вулкана Меньший Брат: флюидные и расплавные включения во вкрапленниках плагиоклаза // Материалы XVII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Долгова (1918—1993). Тезисы докладов. М., 2018, с. 87—89.

Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З., Рыбин А.В., Кулаков И.Ю. Вода в родоначальных базальтовых магмах вулкана Меньший Брат (о. Итуруп, Курильские острова) // ДАН, 2019а, т. 468, № 1, с. 93—97.

Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З., Секисова В.С. Ренитсодержащая ассоциация из расплавных включений как индикатор эволюции магнезиальных базальтов вулкана Меньший Брат (о. Итуруп) // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского. Москва, 7—9 октября 2019 г. Материалы конференции. М., ИГЕМ РАН, 2019б, с. 130—132.

Рыбин А.В., Данченко В.Я., Чибисова М.В., Гурьянов В.Б. Магматические комплексы и редкометалльное орудование вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Вестник Сахалинского областного краеведческого музея, 2000, № 7, с. 234—259.

Рябуха М.А., Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Сазонов А.М. РТХ-параметры метаморфогенных и гидротермальных флюидов: изотопия и возраст формирования Богунайского золоторудного месторождения южной части Енисейского края (Россия) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (6), с. 1153—1172.

Сокол А.В., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Сокол И.А., Заикин П.А., Соболев Н.В. Состав флюида восстановленной мантии по экспериментальным данным и результатам изучения флюидных включений в алмазах // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (5—6), с. 810—825.

Толстых М.Л., Наумов В.Б., Кононкова Н.Н. Три типа расплавов, участвовавших в формировании андезитобазальтов кальдеры Медвежья (о. Итуруп, Южные Курилы) // Геохимия, 1997, № 4, с. 391—397.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. Состав летучих компонентов в оливинах из разновозрастных кимберлитов Якутии (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // ДАН, 2016, т. 468, № 6, с. 684—689.

Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Бульбак Т.А., Тимина Т.Ю., Соболев Н.В. Состав первичных флюидных и расплавных включений в регенерированных оливинах из гипабиссальных кимберлитов трубки Малокуонапская, Якутия // ДАН, 2015, т. 465, № 2, с. 213—217.

Чаплыгин И.В., Таран Ю.А., Дубинина Е.О., Шапарь В.Н., Тимофеева И.Ф. Химический состав и металлоносность магматических газов вулкана Горелый (Камчатка) // ДАН, 2015, т. 463, № 1, с. 85—89.

Чибисова М.В., Рыбин А.В., Мартынов Ю.А., Округин В.М. Химический состав и минералогия базальтов вулкана Меньший Брат (о. Итуруп, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2009, т. 13, № 1, с. 178—186.

Чугаев А.В., Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В., Еремина А.В. Источники рудообразующего флюида фумарол вулкана Кудрявый (Курильские острова): изотопный состав свинца в газовых конденсатах и минералах сублиматов // ДАН, 2007, т. 412, № 5, с. 685—688.

Andersen D.J., Lindsley D.H. New (and final!) models for the Ti-magnetite/ilmenite geothermometer and oxygen barometer // Abstract AGU 1985 Spring Meeting Eos Transactions. American Geophysical Union, 1985, v. 66 (18), p. 416.

Andrawes F., Holzer G., Roedder E., Gibson E.K., Oro J. Gas chromatographic analysis of volatiles in fluid and gas inclusions // J. Chromatogr., 1984, № 302, p. 181—193.

Capaccioni B., Martini M., Mangani F. Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hint of catalytic and thermal reactions // Bull. Volcanol., 1995, v. 56, p. 593—600.

Dasgupta R., Hirschman M.M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 298 (1—2), p. 1—13.

George S.C., Volk H., Dutkiewicz A. Mass spectrometry techniques for analysis of oil and gas trapped in fluid inclusions // Mass spectrometry handbook, 2012, p. 645—673.

Giggenbach W.F., Martini M., Corazza E. The effects of hydrothermal processes on the chemistry of some recent volcanic gas discharges // Period. di Mineral., 1986, v. 55, p. 15—28.

Grozeva N.G., Klein F., Seewald J.S., Sylva S.P. Chemical and isotopic analyses of hydrocarbon-bearing fluid inclusions in olivine-rich rocks // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A., 2020, v. 378, 20180431, doi.org/10.1098/rsta.2018.0431.

Karlsen D.A., Nedkvitne T., Larter S.R., Bjørlykke K. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: Application to elucidation of petroleum reservoir filling history // Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, v. 57 (15), p. 3641—3659.

Konnerup-Madsen J., Rose-Hansen J., Larsen E. Hydrocarbon gases associated with alkaline igneous activity: evidence from compositions of fluid inclusions // *Rapport Grønlands Geologiske Undersøgelse*, 1981, v. 103, p. 99—108.

Mango F.D. The origin of light hydrocarbons // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 1265—1277.

Matsuo S. Activity report of Japanese Group for the chemical prediction of volcanic eruptions // *Period. di Mineral.*, 1986, v. 59, p. 39—53.

Nizametdinov I., Kuzmin D., Smirnov S., Timina T. Clinopyroxene composition and melt inclusion constrains on the magma mixing and formation of the Menshiy Brat volcano magnesian basalts // 10th Biennial workshop on Japan-Kamchatka-Alaska subduction processes (JKASP-2018). Petropavlovsk-Kamchatsky, 2018, p. 174—175.

Plank T., Manning C.E. Subducting carbon // *Nature*, 2019, v. 574, p. 343—352.

Salvi S., Williams-Jones A.E. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 83—99.

Salvi S., Williams-Jones A.E. Bulk analysis of volatiles in fluid inclusions // *Fluid inclusions: analysis and interpretation*. Mineralogical Association of Canada, 2003, v. 32, Chapter 10, p. 1—30.

Sano Y., Marty B. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs // *Chem. Geol.*, 1995, v. 119 (1—4), p. 265—274.

Schreiber U., Mayer C., Schmitz O.J., Rosendahl P., Bronja A., Greule M., Keppler F., Mulder I., Sattler T., Schöler H.F. Organic compounds in fluid inclusions of Archean quartz—Analogues of prebiotic chemistry on early Earth // *Plos One*, 2017, v. 12 (6), e0177570, doi:10.1371/journal.pone.0177570.

Schwandner F.M., Seward T.M., Gize A.P., Hall P.A., Dietrich V.J. Diffuse emission of organic trace gases from the flank and crater of a quiescent active volcano (Vulcano, Aeolian Islands, Italy) // *J. Geophys. Res.*, 2004, v. 109, D04301, doi:10.1029/2003JD003890.

Schwandner F.M., Seward T.M., Gize A.P., Hall K., Dietrich V.J. Halocarbons and other trace heteroatomic organic compounds in volcanic gases from Vulcano (Aeolian Islands, Italy) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 101, p. 191—221.

Sciallet B., Pichavant M. Experimental constraints on volatile abundances in arc magmas and their implications for degassing processes // *Volcanic degassing*. Geological Society of London, Special Publications, 2003, v. 213, p. 81—101.

Shaparenko E., Gibsher N., Tomilenko A., Sazonov A., Bul'bak T., Ryabukha M., Khomenko M., Silyanov S., Nekrasova N., Petrova M. Ore-bearing fluids of the Blagodatnoye gold deposit (Yenisei Ridge, Russia): results of fluid inclusion and isotopic analyses // *Minerals*, 2021, v. 11 (10), 1090.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019a, v. 266, p. 197—219.

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*, 2019b, v. 5 (3), p. 471—478.

Taran Yu.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy Volcano, Iturup, Kuril Islands // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59 (9), p. 1749—1761.

Tassi F., Capecchiacci F., Cabassi J., Calabrese S., Vaselli O., Rouwet D., Pecoraino G., Chiodinid G. Geogenic and atmospheric sources for volatile organic compounds in fumarolic emissions from Mt. Etna and Vulcano Island (Sicily, Italy) // *J. Geophys. Res.*, 2012, v. 117, D17305, doi:10.1029/2012JD017642.

Volk H., Fuentes D., Fuerbach A., Miese C., Koehler W., Barsch N., Barcikowski S. First on-line analysis of petroleum from single inclusion using ultrafast laser ablation // *Org. Geochem.*, 2010, v. 41, p. 74—77.

Whiticar M.J., Suess E. Hydrothermal hydrocarbon gases in the sediments of the King George Basin, Bransfield Strait, Antarctica // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5 (1—2), p. 135—147.

Zolotov M. Y., Shock E.L. A thermodynamic assessment of the potential synthesis of condensed hydrocarbons during cooling and dilution of volcanic gases // *J. Geophys. Res.*, 2000, v. 105 (B1), p. 539—559.

*Поступила в редакцию 19 августа 2021 г.,
принята в печать 29 марта 2022 г.*