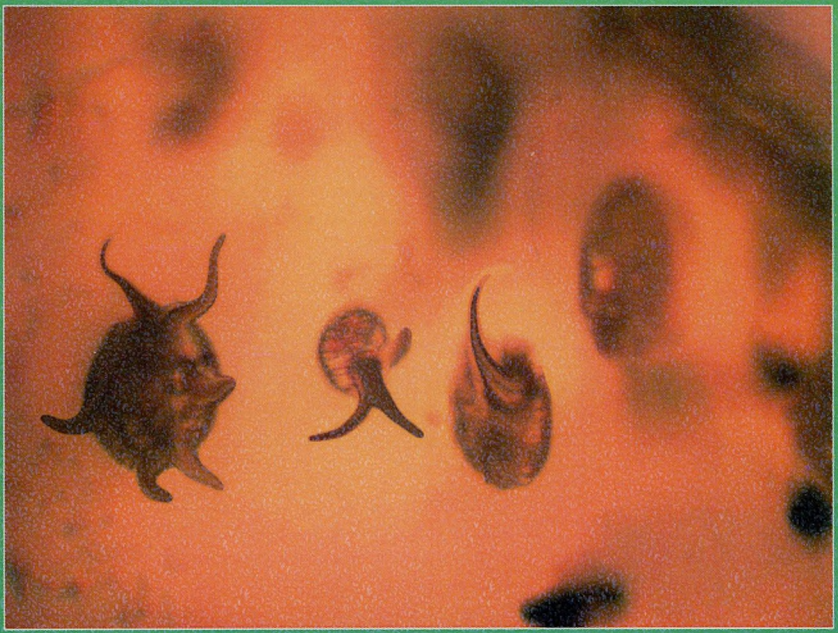
П. Ю. ПЛЕЧОВ

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ



УНИВЕРСИТЕТ
КНИЖНЫЙ ДОМ

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Геологический факультет

П. Ю. ПЛЕЧОВ

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 020700 — Геология

УНИВЕРСИТЕТ
книжный дом
Москва

УДК 552.1
ББК 26.3
П38

Рецензенты:

Е. Н.Граменицкий, главный научный сотрудник каф.петрологии МГУ, профессор, доктор геолого-минералогических наук.

И. П. Соловова, — ведущий научный сотрудник ИГЕМ РАН, доктор геолого-минералогических наук.

Плечов П. Ю.

П38 Методы изучения флюидных и расплавных включений — М.: «Издательство „КДУ“», 2014. — 268 с.

ISBN 978-5-906226-70-9

В представленной книге впервые за последние 20 лет систематически рассматриваются методы изучения флюидных и расплавных включений.

Первые главы вводят читателя в удивительный мир флюидных и расплавных включений, затем последовательно излагаются базовые методики их изучения и определения важнейших характеристик минералообразующих процессов. В заключительной части приведен ряд примеров применения описанных методов, наглядно демонстрирующий петрологическое значение данных, полученных с помощью флюидных и расплавных включений.

Книга адресована студентам высших учебных заведений, обучающихся по направлениям петрология, минералогия, месторождения полезных ископаемых, но будет интересна и широкому кругу специалистов в области геологии и материаловедения.

ББК 26.3

ISBN 978-5-906226-70-9

© Плечов П. Ю., 2014.
© Издательство «КДУ», 2014.

ВВЕДЕНИЕ

Вниманию читателя предлагается подробный конспект восьми лекций по курсу «Методики изучения флюидных и расплавных включений», прочитанных мною в 2010 г. студентам четвертого курса геологического факультета МГУ. Кроме лекций для успешного освоения курса предусмотрено шесть практических занятий и самостоятельная работа студентов (52 часа по учебному плану) во время семестра. Прочтение данного конспекта не является достаточным не только для того, чтобы стать специалистом в области изучения флюидных и расплавных включений, но и даже для успешной сдачи зачета по курсу. Однако его внимательное изучение поможет понять тот круг геологических задач, которые могут быть успешно решены с применением данных по флюидным и расплавным включениям.

Курсу соответствует страница в Интернете по адресу: «http://wiki.web.ru/wiki/Геологический факультет МГУ: Расплавные и флюидные включения», на которой помещена подробная программа курса. Эта программа за счет гипертекстовой разметки содержит ссылки на другие курсы по геологии и петрологии, а также на энциклопедические статьи Геовикипедии. Такой формат позволяет обучающемуся студенту самостоятельно вспомнить определения применяющихся понятий и терминов.

Поскольку методики изучения расплавных и флюидных включений напрямую касаются многих понятий магматической петрологии, они будут кратко рассмотрены в пределах второй лекции. Если определение, данное в лекциях, отличается от того, которое вы знаете; попробуйте найти разницу и подумать, почему эта разница существует.

Курс делится на три части:

1. Основы изучения флюидных и расплавных включений.

2. Описание конкретных методик, применяющихся в настоящее время (подразумевается интервал около 20 последних лет) – эксперимент, интерпретация, получение параметров, важных для петрологических исследований.

3. Примеры применения методов изучения флюидных и расплавных включений в решении основных проблем петрологии и геологии (эволюция расплавов магматических систем, мантийная геохимия, рудообразование, состав флюида при метаморфизме и др.).

В пределах читаемого курса из-за недостатка лекционного времени обзор современных исследований, как правило, носит реферативный характер. Студенты готовят доклады по нескольким статьям по интересующей их теме, которые обсуждаются на общих семинарах.

В 1980–1990-е гг. вышло несколько учебных пособий по методикам изучения флюидных и расплавных включений: Л. Холлистера и М. Крафорда (1981), М. Лагаша (1984), Т. Шепперда, А. Ранкина и Д. Альдертона (1985), Б.Де Виво и М. Фрезотти (1994). Все они написаны на английском языке. Книга Э. Реддера «Флюидные включения» (1984) переведена на русский язык и может быть использована в качестве учебного пособия. Однако за последние 25 лет разработаны новые методики, усовершенствовались и появились новые аналитические методы, накоплен громадный фактический материал. В пределах данного курса рассматривается фактический материал, полученный за последние 15–20 лет. Насколько мне известно, это первое учебное пособие на русском языке в XXI в. по методам изучения флюидных и расплавных включений.

Данный курс лекций читается с 1993 г., и за эти годы в его создании и развитии принимало участие большое количество коллег, студентов и аспирантов. Я глубоко благодарен Леониду Львовичу Перчуку, по инициативе которого на кафедре петрологии были созданы и этот курс, и лаборатория изучения расплавных включений. Дружеская поддержка, многочисленные консультации и помощь Т.И. Фроловой, М.В. Портнягина, В.Б. Наумова, Ф.П. Мельникова, А.Р. Котельникова, Е.Н. Граменицкого, З.А. Котельниковой, В.С. Каменецкого, И.В. Векслера, И.П. Соловьовой, А.Д. Бабанского, А.В. Гирниса, Л.В. Данюшевского, А.В. Соболева, А.Б. Слуцкого позволили мне очень многому научиться за эти годы.

Студенты и коллеги С.В. Синогейкин, С.В. Чураков, С.В. Трусов, Н.Л. Миронов, С.А. Тетроева, Т.А. Шишкина являлись основным движущим фактором исследований в лаборатории. Многие иллюстрации и методические подходы, демонстрируемые в курсе в качестве примеров, получены в результате их студенческих исследований. Я благодарен И.С. Фомину, А.Л. Балашовой, М.В. Меркуловой, В.О. Давыдовой, С.А. Тетроевой за большой труд по обработке аудиозаписей лекций 2010 г., что в существенной степени и определило появление этой книги.

Лекция 1

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Древнегреческий философ Аристотель (384–322 до н. э.) создал всеобъемлющую научную систему, которая считалась незыблемой и единственно правильной вплоть до эпохи Возрождения. По Аристотелю, драгоценные камни считались окаменевшим льдом. Поэтому в древнегреческом языке не было специального слова для обозначения кристаллов (кристалл от *греч.* «лед»).

Примерно через 700 лет после Аристотеля римский поэт Клавдий Клавдиан (370–404) пишет:

Ярой альпийской зимой
лед превращается в камень.
Солнце не в силах затем
камень такой растопить.

Это стихотворение описывает представления древних о том, как именно изо льда получались драгоценные камни.

Еще одно стихотворение Клавдия Клавдиана не имеет русского литературного перевода, я приведу его в оригинальном звучании на латыни:

Possedit glacies naturae signa prioris
et fit parte lapis, frigora parte negat.

sollers lusit hiems, imperfectoque rigore
nobilior vivis gemma tumescit aquis.

Смысл этого четверостишия примерно следующий: «Кусочек льда показывает следы своей природы: часть его стала камнем, наиболее живая часть сопротивляется холоду.

Этот каприз зимы драгоценен из-за своей неполной кристаллизации – драгоценность содержит внутри себя живую воду».

Стихотворение Клавдия Клавдиана является первым литературным описанием флюидного включения и имеет глубокий философский смысл. Что символизировали включения в минерале? Древние считали, что флюидные включения, т. е. «вода в камне», содержат не простую, а живую воду, поскольку она даже на сильном холоде не превратилась в лед. Именно поэтому драгоценные камни с видимыми глазу флюидными включениями (по представлениям древних, с живой водой) считались гораздо более драгоценными, чем без этих включений. Многие великие люди древности имели талисманы и украшения, сделанные из подобного камня. Скорее всего, все они неоднократно брали эти талисманы в руки, пытаясь внимательно рассмотреть флюидные включения и понять их природу. Поскольку именно это занятие присуще и современным исследователям флюидных включений, почти всех древних царей и полководцев можно причислить к первым исследователям флюидных и расплавных включений.

Считается, что первое научное описание флюидных включений дал в XI в. арабский ученый Аль-Бируни, чье полное имя Абу Райхан Маххомад ибн Ахмад аль-Бируни. Так как около 1038 г. была издана его фундаментальная книга на арабском языке, которая называлась «Минералогия, или Собрание сведений для познания драгоценностей», он является основателем минералогии. Бюст Аль-Бируни вы можете увидеть в музее землеведения МГУ (рис. 1.1). Изданная Аль-Бируни первая книга по минералогии содержала преимущественно практические

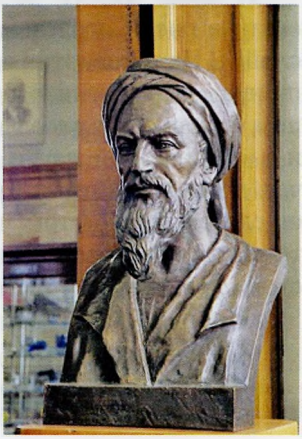


Рис. 1.1. Бюст Аль-Бируни, бронза. Музей землеведения МГУ, скульптор Н.П. Ходатаев

сведения: какие камни как ценятся, сколько где стоят, где их добывают, где их лучше продавать, как их лучше обрабатывать, как их отличить друг от друга.

В книге приведено описание солевых включений в рубине (перевод мой):

«Подобно жемчужинам, эти пятна могут быть в любой части кристалла. Такие пятна называются асин. Если они не очень глубоко, они могут быть удалены полировкой камня, но нет другого способа удалить эти дефекты».

Как мы видим, включениям в драгоценных камнях придавалось большое значение: с одной стороны, в них «содержится живая вода», а с другой – эти включения мешают ювелирам добиться правильных огранок.

Датский анатом и геолог Николаус Стено (рис. 1.2) был первым ученым, который применил факт существования флюидных включений как научный аргумент против системы Аристотеля. Его датское имя Нильс Стенсон. Много путешествуя и занимаясь наукой, он принял латинизированный вариант своего имени.

Сначала, изучая зубы пойманной около Ливорно гигантской акулы, Николаус Стено пришел сразу к нескольким поразительным выводам:

1) зубы акулы были абсолютно схожи с описанными еще Плинием Старшим «камнями-язычками», которые неоднократно находили прямо внутри слоев пород;

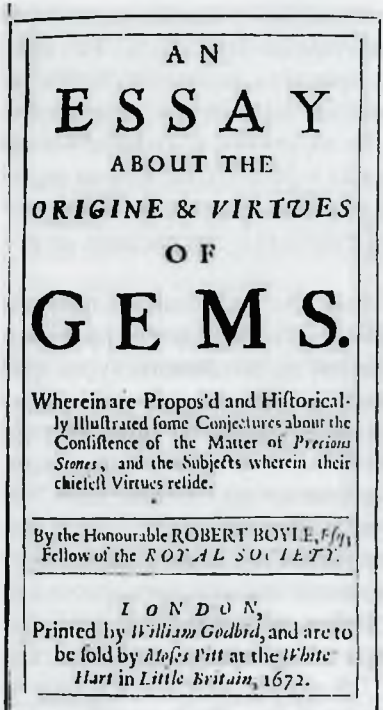
2) зубы акулы не образовались сразу, а росли последовательно и послойно. На основе этих наблюдений он пришел к аналогии о последовательном накоплении слоев горных пород и к основам той науки, которая сейчас называется стратиграфия. Также он сделал вывод о том, что кристаллы тоже растут последовательно и послойно от центра. В этом ему помогли

Рис. 1.2. Портрет Николауса Стено (1638–1686), идеализированная копия с портрета 1668 г.

мельчайшие флюидные включения в кварце, которые повторяли очертания внешних граней, образуя фантомные кристаллы. Раз кристалл рос постепенно, следовательно, кристалл рос не из льда, а из чего-то еще. Он предположил, что кристаллы растут из растворов, которые мы видим во включениях. По-видимому, Николаус Стено был первым человеком (его книга вышла в 1669 г.), не только опровергнувшим идею Аристотеля об «окаменевшем льде», но и предположившим, что флюидные включения сохраняют тот раствор, из которого шла кристаллизация.

Практически в то же время, что и Стено, жил и работал английский физик и минералог Роберт Бойль (1627–1691). Его портрет приведен на рис. 1.3. Закон Бойля хорошо известен из школьного курса физики $PV = K$. Двойное название физического закона устоялось из-за франко-английских споров о приоритете, но Мариотт опубликовал результаты на 20 лет позже Бойля. Бойль также известен как один из основателей и первый президент знаменитого Лондонского Королевского общества. Как и Стено, Бойль занимался проверкой положений Аристотеля о природе драгоценных камней и горного хрусталя. Использование флюидных включений как научного аргумента играло при этом значительную роль. Бойль поставил эксперименты по замерзанию воды и показал, что при замерзании плотность льда (0,9 г/см^3) меньше плотности воды (~1 г/см^3). Это значит, что при замерзании воды лед должен занимать больший объем и в нем не могут образоваться включения. Кроме того, вода во включениях замерзала при отрицательных температурах, т. е. постулат о незамерзающей живой воде также оказался неверным. Бойль измерил плотность кварца как 2,65, и это тоже противоречило гипотезе о формировании хрусталя изо льда. Эти выводы он опубликовал

Рис. 1.3. Портрет Роберта Бойля


AN
ESSAY
ABOUT THE
ORIGINE & VIRTUES
OF
GEMS.

Wherein are Propos'd and Historically Illustrated some Conjectures about the Consistence of the Matter of *Precious Stones*, and the Subjects wherein their chiefest Virtues relide.

By the Honourable ROBERT BOYLE, Esq; Fellow of the ROYAL SOCIETY.

LONDON,
Printed by *William Godbid*, and are to be sold by *Moses Pitt* at the *White Hart* in *Little Britain*, 1672.

Рис. 1.4. Заглавная страница книги Р. Бойля «Эссе о происхождении и жизни драгоценных камней», изданной в Лондоне в 1672 г.

в книге «Эссе о происхождении и жизни драгоценных камней», изданной в 1672 г. (рис. 1.4).

Закон Бойля соблюдается и для включений. Включения в драгоценных камнях имеют почти постоянный объем. Если во включении есть газ и жидкость, то при изменении температуры меняется соотношение количеств фаз, при этом суммарный объем остается тем же. Рассуждая о природе камней, Бойль пришел к тому же выводу, что и Стено: минералы формируются из растворов (в книге Бойля они называются флюидом). Таким образом, Стено и Бойль, изучая флюидные включения в минералах, заложили основы нептунизма, который чуть позже стал на несколько столетий доминирующей теорией происхождения горных пород и минералов.

В 1702–1711 гг. швейцарский натуралист Иоганн Шейцер (1672–1733) используя включения в кварце, доказал, что изученный им кварц кристаллизовался из растворов. Различные исследователи в разные годы описывали включения, и большая их часть оказалась существенно водными. Для того времени было логично предположение о том, что вообще все минералы кристаллизуются из водных растворов. Эти наблюдения, наряду с многочисленными находками окаменелостей высоко в горах и слоистым строением многих толщ, привели немецкого геолога Абрахама Вернера (1749–1817) к концепции нептунизма, т. е. формированию горных пород и минералов путем осаждения из морской воды. Следует отметить, что по сравнению с доминировавшей на тот момент теорией креационизма (созданием

Рис. 1.5. Портрет командора Деодата де Доломью (Commander Deodat de Dolomieu)

мира Богом за неделю) нептунизм был прогрессивной теорией, привлекшей много последователей (например, Иоганна Гёте).

Первые синтетические (искусственно полученные) газово-жидкие включения были получены в начале XVIII в. Это были стеклянные трубки с налитой в них жидкостью, запаянные с обеих сторон. Такие искусственные газово-жидкие включения со спиртом и ртутью были использованы немецким физиком и инженером Даниелем Фаренгейтом (1686–1736) и шведским натуралистом Андерсом Цельсием (1701–1744) в качестве термометров.

Я хотел бы рассказать о французском ученом Деодате де Доломью (рис. 1.5), командоре Мальтийского ордена. Родом из Французских Альп, он с юности полюбил путешествия и дикую природу. В возрасте 12 лет вступил в Мальтийский рыцарский орден, а в 18-летнем возрасте, подравшись на дуэли, убил другого члена Мальтийского ордена. Просидев год в тюрьме, он был освобожден, но попал в изгнание, что предопределило его дальнейшую судьбу. Деодат де Доломью решил посвятить жизнь геологии. Он был сторонником детального всестороннего описания природы, и это позволило ему обнаружить много парадоксальных для того времени фактов. В геологии он известен тем, что описал породу доломит, которая впоследствии была названа Г. Соссюром его именем. Мало кто знает, что именно де Доломью ввел в геологию термин «магма». До этого слово «магма» употребляли фармацевты для обозначения густых мазей. Де Доломью ставил опыты с кристаллизацией растворов и магмой назвал густую жидкость, после выпаривания (рапу) из которой шла кристаллизация. В 1792 г. он обнаружил и описал включения нефти в кварце (пример таких включений показан на рис. 1.6), тем самым добавив интриги к спору нептунистов и уже появившихся плутонистов.

Итальянский ученый немецкого происхождения Сципион Брейслак (1748–1826) проанализировал подобные включения в 1818 г.

Рис. 1.6. Кристалл кварца с большим включением нефти, в котором есть газовый пузырек и скопление битума (темное). Пакистан

Рис. 1.7. Портрет сэра Хэмфри Дэви в 32-летнем возрасте. Художник Томас Филипс, ок.1810 г.

и подтвердил существование нефти в кварце.

Хэмфри Дэви (1778–1829), чей портрет представлен на рис. 1.7, первым применил микроскоп для изучения флюидных включений. Он вскрывал включения с помощью тонких сверл в разных жидкостях: воде, масле, ртути. Выделяющийся из включений газ он диагностировал по сжимаемости в ртути и масле, а для выделенных жидкостей проводил химический анализ.

Он доказал, что многие изученные им включения содержат не морскую воду, а слабые водные растворы, сходные с теми, которые могут быть в вулканических фумаролах. В статье, опубликованной в 1822 г., он рассматривает возможность кристаллизации минералов с образованием включений из водяного пара.

Шотландский физик и инженер Давид Брюстер (см. рис. 1.8) сконструировал первую установку для изучения включений. Она состояла из сосуда с нагретой водой и термометра. По мере остывания воды во включениях происходили изменения, которые он описывал. В 1823 г. Дэвид Брюстер опубликовал две статьи о флюидных включениях в Эдинбургском философском журнале. Он наблюдал флюидные включения в топазе, содержащие газовый пузырек и две несмесимые жидкости. Коэффициент расширения второй жидкости был в 32 раза больше, чем первой (позже он доказал, что это жидкая углекислота, не описанная до этого). Оригинальные рисунки из статьи

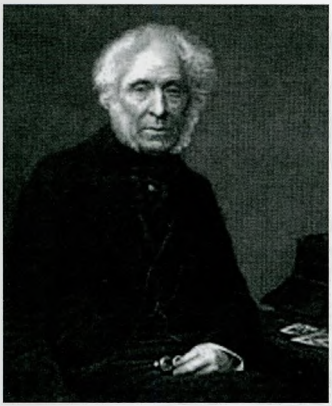


Рис. 1.8. Гравюра с портретом Давида Брюстера, ок. 1850 г.

Д. Брюстера представлены на рис. 1.9. Позже, в 1845 г., Давид Брюстер провел эксперименты по росту дочерних кристаллов кальцита во включениях, что использовал как аргумент в пользу учения нептунистов.

В первой половине XIX в. очень многие химики, физики и геологи исследовали флюидные включения. Вильям Николь (1768–1851) сконструировал первый поляризатор из кальцита и канадского бальзама и сделал первые шлифы для того, чтобы рассматривать включения в минералах и окаменевшую органику. Жан-Баптист Думас в 1830 г. и Генрих Розе в 1839 г. описали включения CO_2 в каменной соли. Роберт Бунзен в 1851 г. определил во включениях из каменной соли метан.

Первая систематическая работа по флюидным и расплавным включениям вышла в 1858 г. и принадлежит перу Генри Сорби (1826–1908), который не только заложил основы микроскопии горных пород и минералов, но и разработал основы классификации и методов изучения флюидных включений, которые используются и по сей день.

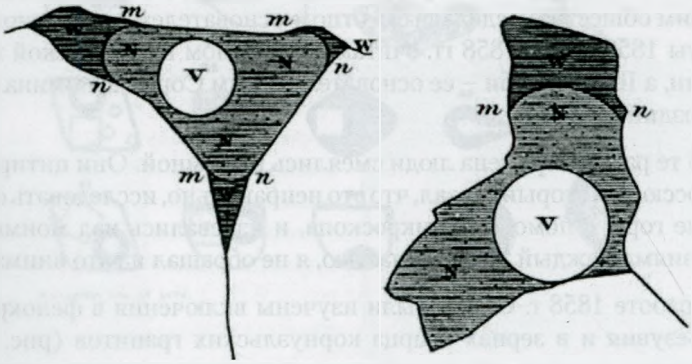


Рис. 1.9. Включения с жидкой углекислотой, впервые описанные Давидом Брюстером в топазе. Из [Brewster, 1823]

Рис. 1.10. Портрет Генри Сорби

Генри Клифтон Сорби (рис. 1.10) родился 10 мая 1826 г. в семье богатого фабриканта в Шеффилде, Англия. Он получил домашнее образование и закончил школу в Шеффилде. Когда ему исполнился 21 год, унаследовал очень приличное состояние как единственный сын своего отца. На эти деньги Сорби организовал научную лабораторию у себя в доме и проработал в ней всю жизнь, до самой смерти в 1908 г. В 1878 г. Сорби купил яхту «Глимпс» для научных исследований и проводил на ней исследования вдоль восточных берегов Англии каждое лето до 1908 г. Генри Сорби никогда не был женат, не стал получать университетского образования, не имел научной степени. Он жил в одном городе, посещая один и тот же литературный кружок и полностью посвятив свою жизнь исследованиям.

В 1849 г. Сорби первым стал изучать шлифы горных пород с помощью поляризационного микроскопа. Сорби выбрал толщину шлифов как 1/1000 дюйма, т. е. приблизительно 25 мкм. Первым объектом исследований была галька с берега, и эта работа, представленная в 1849 г. в Шеффилде и опубликованная в 1851 г. Лондонским королевским обществом, сделала его отцом-основателем седиментологии. Работы 1853, 1856, 1858 гг. считаются началом классической петрографии, а Генри Сорби – ее основателем. Сам Сорби вспоминал в более поздние годы:

> «В те ранние времена люди смеялись надо мной. Они цитировали Соссюра, который сказал, что это неправильно, исследовать огромные горы с помощью микроскопа, и издевались над моими действиями каждый день. К счастью, я не обращал на это внимания».

В работе 1858 г. Сорби были изучены включения в фенокристах лав Везувия и в зернах кварца корнуэльских гранитов (рис. 1.11). Он первым показал, что пузырек во включениях является следствием остывания включения после захвата и температуры образования включений выше, чем комнатные.

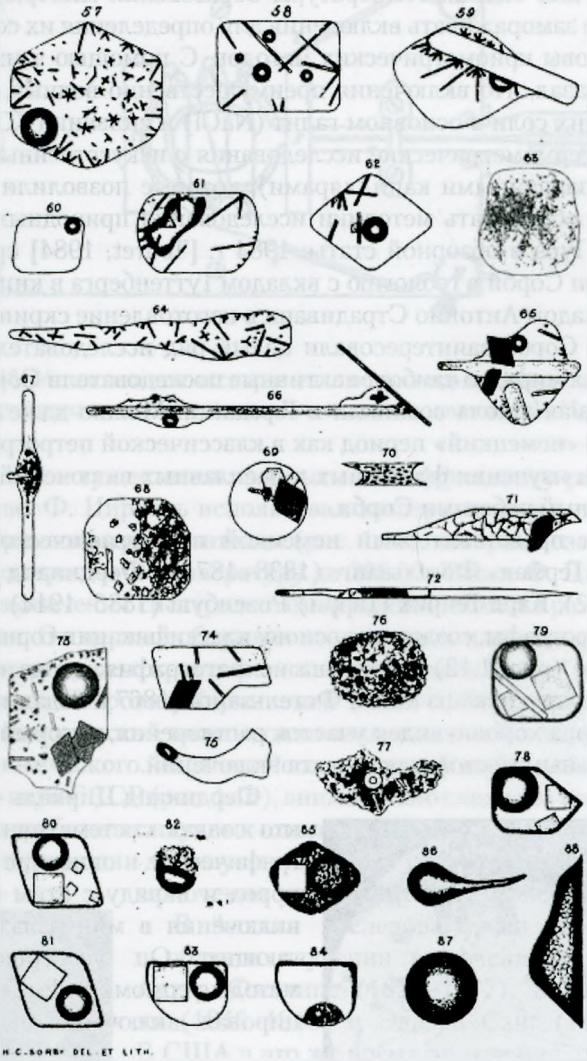


Рис. 1.11. Страница с рисунками включений (преимущественно расплавных) из статьи Сорби 1858 г.

Сорби предложил метод гомогенизации (исчезновения газового пузырька) для оценки температуры образования минерала. Он же предложил замораживать включения для определения их состава, заложив основы криометрических методов. С помощью этих методов Сорби показал, что включения преимущественно водные, а растворенные в них соли в основном галит (NaCl) и сильвин (KCl). Сорби проводил термометрические исследования с искусственными включениями (запаянными капиллярами), которые позволили экспериментально обосновать методики исследования природных включений. Жак Турэ в обзорной статье 1984 г. [Touret, 1984] сравнивает вклад Генри Сорби в геологию с вкладом Гуттенберга в книгопечатание и с вкладом Антонио Страдивари в изготовление скрипок.

Работы Сорби заинтересовали целый ряд исследователей в разных странах мира, но наиболее активные последователи Сорби и наиболее мощная школа возникли в Германии. Можно даже выделить отдельный «немецкий» период как в классической петрографии, так и в области изучения флюидных и расплавных включений, инициализированный работами Сорби.

Яркими представителями немецкой петрографической школы являются Герман Фогельзанг (1838–1874), Фердинанд Циркель (1838–1912), Карл Генрих (Гарри) Розенбуш (1836–1914) – классические петрографы, создавшие основу классификации горных пород. На рисунке (рис. 1.12) приведена не фотография, а тщательно выполненная зарисовка из книги Фогельзанга (1867 г. издания). В кристалле кварца хорошо виден участок растворения, который является потенциальным местом для захвата включений.

Фердинанд Циркель – первый, кто создал систематичное петрографическое описание горных пород и наряду с этим описывал включения в минералах, их слагающих. Он усовершенствовал методы термометрии и классифицировал включения на богатые

Рис. 1.12. Расплавные включения во вкрапленниках из кварцевого трахита (Cima di Potosi, Боливия) [Vogelsang, 1867]

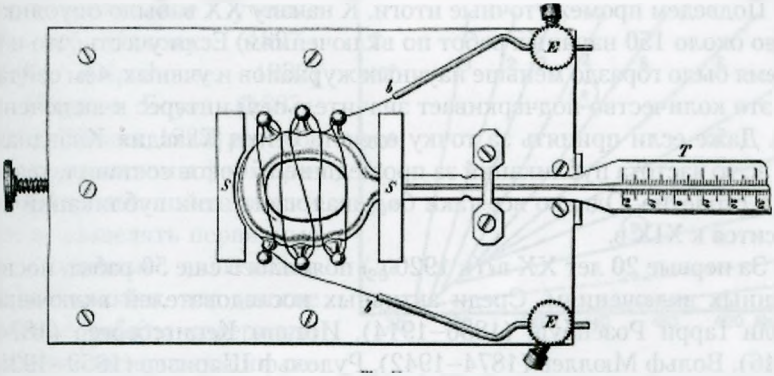


Рис. 1.13. Установка для экспериментов с флюидными включениями, сконструированная Г. Фогельзангом и использованная Ф. Циркелем

углекислотой и существенно водные по коэффициенту расширения при нагреве. Ф. Циркель использовал экспериментальную установку с электрическим нагревателем (рис. 1.13), которая позволяла стабильно поддерживать температуру до 200 °С. Также Ф. Циркель исследовал включения спектральным методом и показал разнообразие их составов. Он первый обсуждал возможность влияния граничного слоя около растущего кристалла на состав включений.

Александр Петрович Карпинский (1847–1936), основатель российской геологической школы, один из основателей и первых директоров Геологического комитета России, первый выборный президент Академии наук СССР (рис. 1.14), внимательно следил за всеми достижениями зарубежных научных школ. Он первым в России применил методы микроскопии для изучения горных пород и описал (в 1870 г.) включения углекислоты в аметистах Липовки.

В Англии последователями Генри Сорби в области изучения включений были Джон Артур Филлипс (1822–1877), Вальтер Хартли (1846–1913) и Эдвард Санг (1805–1890). В США в это же время включения активно изучались Вессоном Ховсом (1848–1882), Чарльзом Ризом (1862–1940).

Рис. 1.14. Портрет А.П. Карпинского

Подведем промежуточные итоги. К началу XX в. было опубликовано около 150 научных работ по включениям. Если учесть, что в то время было гораздо меньше научных журналов и ученых, чем сейчас, то это количество подчеркивает значительный интерес к включениям. Даже если принять за точку отсчета стихи Клавдия Клавдиана IV в., то частота публикаций за прошедшие 15 веков составила около 10 в столетие. Однако все-таки большая часть этих публикаций относится к XIX в.

За первые 20 лет XX в. (к 1920 г.) появилось еще 50 работ, посвященных включениям. Среди активных исследователей включений были Гарри Розенбуш (1836–1914), Иоганн Кенигсбергер (1874–1946), Вольф Мюллер (1874–1942), Рудольф Шаризер (1859–1935). Кроме описания включений в минералах и горных породах, эти исследователи старались расширить область применения методов исследования включений для решения проблем геологии.

В 1919 г. немецкий ученый А. Джонсен первым применил уравнение состояния (уравнение Ван-дер-Ваальса) для включений с чистой углекислотой в аметисте и показал связь между температурой образования включения, давлением и плотностью углекислоты. Он же показал, что флюид во включениях отвечает изохорным системам (с постоянным объемом), и предложил объяснение всех фазовых переходов во включениях при нагреве и охлаждении. Рихард Накен (1884–1971) в 1921 г. критически рассмотрел существующую интерпретацию результатов термометрии, показав, что температуры гомогенизации флюидных включений не должны соответствовать температуре захвата, а представляют минимально возможные температуры для гомогенной фазы, находящиеся с температурой захвата на одной изохоре. Он предложил использовать в интерпретации результатов термометрии диаграммы состояния (рис. 1.15) для CO_2 и H_2O и рассмотрел возможные фазовые переходы в смешанной системе H_2O-CO_2.

Использование диаграмм состояния позволило интерпретировать данные по включениям на количественном уровне и дало возможность определять давление кристаллизации, зная ее температуру. Подобные диаграммы использовались специалистами по флюидным включениям вплоть до недавнего времени (до повсеместного распространения компьютеров). Кроме этого, Рихард Накен объяснил одновременное существование водных и углекислых включений возможностью гетерогенного флюида в момент захвата.

Американские ученые Вальтер Ньюхауз (1897–1969) [Newhouse, 1932] и Норман Боуэн (1887–1956) [Bowen, 1928] рассмотрели механизмы формирования включений и предложили разделять первичные и вторичные включения. Они показали, что многие ранние работы содержали ошибки интерпретации результатов вследствие изучения вторичных включений в качестве первичных.

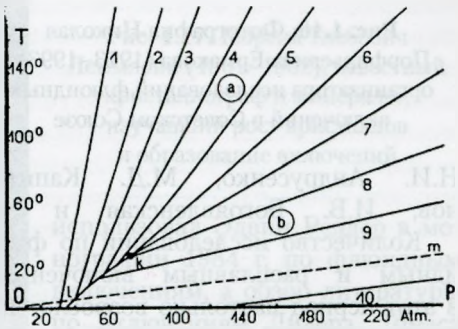


Рис. 1.15. Диаграмма состояния чистой углекислоты из статьи Р. Накена 1921 г.

Появление количественных методов интерпретации результатов термометрии дало толчок огромному количеству научных исследований, причем особенно много работ проводилось в Советском Союзе. Советские ученые стали применять методы изучения флюидных включений для исследования процессов рудообразования и поиска рудных месторождений. В то же время западные геологи относились к данным по флюидным включениям с недоверием, обсуждая различные варианты негерметичности включений.

Публикации советских ученых и обзор методических подходов этого времени можно найти в монографии Николая Порфирьевича Ермакова «Исследования минералообразующих растворов», вышедшей в 1950 г. Эта книга является первой монографией по флюидным включениям, опубликованной в мировой литературе. В книге было предложено название науки термобарогеохимии, основным методом которой в то время было изучение включений.

Николай Порфирьевич Ермаков (рис. 1.16) работал с 1945 по 1951 г. во Львовском университете и создал школу термобарогеохимии, яркими представителями которой являлись В.А. Калюжный (1922–2009), Ю.А. Долгов (1918–1993), Л.И. Костюк, В.Ф. Лесняк, А.В. Пизнюр и др. В 1951 г. Н.П. Ермаков был приглашен в МГУ в качестве профессора кафедры минералогии. В 1952 г. академик В.И. Смирнов организовал в МГУ кафедру полезных ископаемых, и Н.П. Ермаков перешел на нее, создав первую в мире лабораторию термобарогеохимии, сотрудниками которой стали Ф.П. Мельников, В.С. Полыковский,

Рис. 1.16. Фотография Николая Порфирьевича Ермакова (1913–1993), организатора исследований флюидных включений в Советском Союзе

Н.И. Андрусенко, М.Д. Капитонов, И.В. Богоявленская и др.

Количество исследований по флюидным и расплавным включениям в этот период настолько возросло, что стали требоваться специальные усилия для систематизации и осмысления результатов, в них изложенных. Некоторые публикации содержали критические мысли по возможности интерпретации включений, но большая часть касалась методик использования включений в самых различных целях.

Например, работы швейцарского минералога и ювелира Эдуарда Губелина (1913–2005) по изучению включений в драгоценных камнях легли в основу современной геммологии. Развивая путь Аль-Бируни, он создал первый атлас включений в драгоценных камнях (1953 г.), где провел их типизацию и показал, что включения могут быть ключом для понимания их генезиса. Позже оказалось, что именно изучение включений в минералах дает возможность поставить на количественную научную основу экспертизу драгоценностей и надежно отличать природные образцы от синтетических аналогов.

В 1953 г. Фредерик Смит опубликовал первый обзор по истории развития термометрических методов, в котором собрал данные по 400 публикациям, вышедшим до 1953 г. Георгий Глебович Леммлейн (1901–1962) (рис. 1.17) в послесловии русского перевода этой книги в 1956 г. привел краткий обзор работ на русском языке, не вошедших в обзор Смита.

За период с 1953 до 1970 г. количество публикаций в англоязычной литературе по включениям удвоилось, а с 1970 по 1978 г. появилось еще более тысячи исследований. Обзорами русскоязычных публикаций с 1970-х гг. стал заниматься Владимир Борисович Наумов. На 1975 г. в собранной им базе было около 2900 публикаций, причем две трети были опубликованы на русском языке. Почти 2000 ссылок

Рис. 1.17. Георгий Глебович Леммлейн (1901–1962), известный кристаллограф и минералог, изучавший рост кристаллов и образование включений

использовал Эдвин Рёддер в монографии 1984 г. по флюидным включениям, а обзор литературы по включениям Лидера, Томаса и Клемма 1987 г. содержит около 10 000 публикаций. Таким образом, в 1970-х гг. в развитии методов изучения включений происходит взрывной рост количества публикаций, который, по-видимому, отражает возросшее доверие геологов к данным, полученным по включениям, и безусловную перспективность применения включений для решения большого круга геологических проблем.

Эдвина Рёддера (рис. 1.18) многие считают вторым отцом (после Генри Сорби) науки о флюидных включениях. Поскольку его биография еще не вошла в классические учебники, приведу ее здесь чуть более подробно. Эдвин Вудс Рёддер (Edwin Woods Roedder) является основателем американской школы изучения флюидных и расплавных включений. Однако включениями Рёддер занялся не сразу. Эдвин Рёддер закончил частный университет в Пенсильвании в 1941 г. и 5 лет проработал инженером в местной стальной компании. В 1946 г. он поступил в магистратуру университета Колумбия (штат Нью-Йорк, США), где в 1947 г. получил степень мастера, а 1950 г. степень PhD. Его первые работы были выполнены в знаменитой геофизической лаборатории института Карнеги и относились к экспериментальному изучению щелочных систем с калием. После защиты диссертации

Рис. 1.18. Портрет Эдвина Рёддера (1919–2006), организатора международных ассоциаций по изучению включений

Рёддер преподавал в Университете штата Юта и занимался изучением радиоактивных загрязнений. В 1955 г. был приглашен в качестве геолога в Геологическую службу США, где проработал до выхода на пенсию в 1987 г. После этого до 2001 г. Рёддер работал в Гарвардском университете. Эдвин Рёддер скончался 1 августа 2006 г.

Первая статья Рёддера, посвященная флюидным включениям, вышла в 1958 г. Круг его интересов был очень широк: от лунных пород и сложных систем с несмесимостью расплавов до рудных месторождений и вопросов перекристаллизации каменных солей. Во всех своих исследованиях он стал использовать изучение флюидных и расплавных включений и сделал с помощью них ряд научных открытий. Кроме этого, Рёддер занимался развитием методик изучения включений и сделал много пионерских исследований. Увлекшись этим направлением, Эдвин Рёддер начал систематизировать научную литературу и выяснил, что большая часть ее существует только на русском языке. Он постарался выучить русский язык и организовал переводы на английский язык наиболее значимых публикаций, чего до него не делал никто в американской науке. Эдвин Рёддер в 1976–1977 гг. являлся президентом Геохимического общества Америки, в 1981–1982 – вице-президентом, а в 1982–1983 – президентом Минералогического общества Америки. За свою научную жизнь он опубликовал около 400 статей, награжден множеством медалей и являлся почетным членом многих других обществ. В 1988 г. был избран в Национальную академию наук США. Брайан Скиннер при вручении в 1986 г. Эдвину Рёддеру медали Минералогического общества Америки охарактеризовал его просто: «Король пузырьков». В 2006 г. Минералогическим обществом Америки была учреждена медаль имени Э. Рёддера, которая присваивается за наиболее весомый вклад в изучение флюидных включений.

В 1984 г. вышел том в серии Reviews in Mineralogy, посвященный флюидным включениям. У него есть две особенности, отличающие его от всех других томов этой серии. Во-первых, систематизация материала по включениям потребовала 644 страницы, и этот обзор вышел в двух томах. Во-вторых, этот обзор, в отличие от всех других томов Reviews in Mineralogy, был написан одним человеком – Эдвином Рёддером. При составлении обзора он проделал гигантскую работу по систематизации подходов и данных о природных процессах, которые получались методами изучения включений. Этот двухтомник переведен на русский язык и издан в 1989 г.

Развитие методов изучения включений привело к созданию национальных и международных организаций и проведению конференций. Первое всесоюзное совещание по термобарогеохимии было организовано в Москве в 1963 г., на нем было представлено 60 докладов, на втором, в Новосибирске, было уже более 100 докладов, на третьем – 161 доклад, а на четвертом – 236 докладов. XIV совещание по термобарогеохимии проходило в сентябре 2010 г. в Новосибирске, XV конференция – в Москве в сентябре 2012 г., а XVI конференцию планируется провести в Иркутске в 2014 г.

В 1968 г. Н.П. Ермаков, Э. Рёддер и Г. Дейша основали первую международную организацию по изучению включений, COFFI (Комиссия по рудообразующим флюидам во включениях). Ее первым президентом стал Н.П. Ермаков, а вице-президентом – Э. Рёддер. Практически сразу после этого, в 1969 г., была организована ECROFI (Европейская комиссия по исследованиям флюидных включений). ECROFI до сих пор собирается раз в два года, последняя, XX конференция состоялась в сентябре 2009 г. в Гранаде. PACROFI (Панамериканская комиссия по исследованиям флюидных включений) создана в 1986 г. XI конференция PACROFI проходила в июне 2012 г. в Канаде. Совсем недавно, в 2006 г., была основана ACROFI – Азиатская комиссия по исследованиям флюидных включений. Третья конференция ACROFI состоялась в сентябре 2010 г. в Новосибирске, а четвертая – в Канберре в августе 2012 г.

Наглядное представление о динамике роста интереса исследователей к флюидным и расплавным включениям можно получить из анализа количества публикуемых статей и количества ссылок на них. Такую возможность предоставляет база данных научных публикаций Thomson Reuters. В этой базе содержатся только публикации в международных рецензируемых журналах. Соотношение общего количества публикаций к публикациям в рецензируемых журналах можно оценить по периоду 1970–1978 гг. В библиографии Э. Рёддера за этот период собрано около 1000 публикаций, тогда как в базу Thomson Reuters за то же время попало 16 статей, что соответствует отношению 60.

На приведенных графиках (рис. 1.19) показана статистика библиографической базы Thomson Reuters по запросу «расплавные включения» (melt inclusions) на 1 октября 2009 г. Хорошо видно, что резкий скачок количества публикаций произошел в начале 1990-х гг., и в настоящее время в эту базу попадает 220–230 статей по рас-

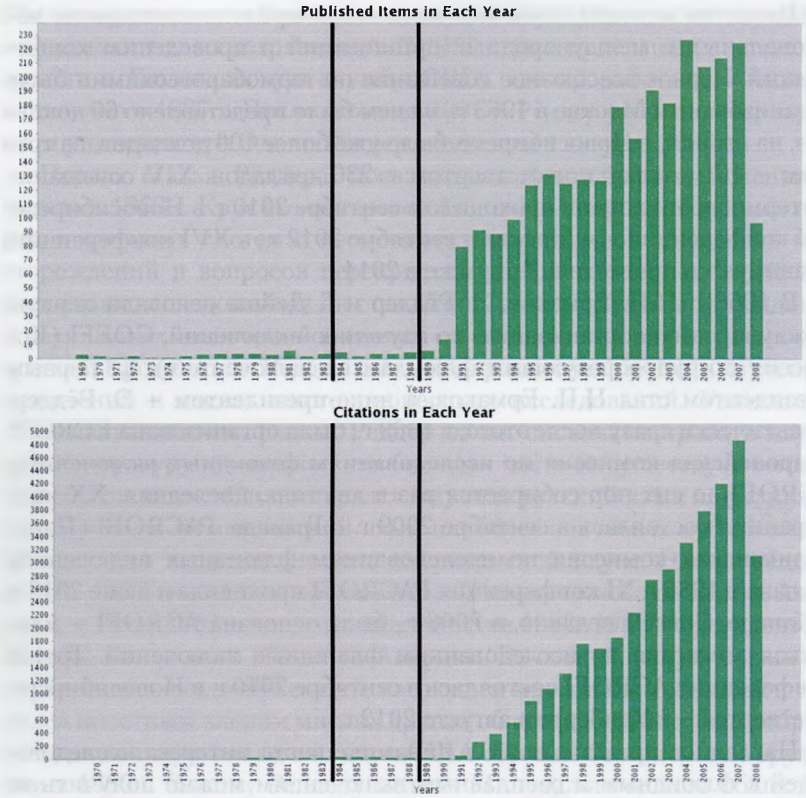


Рис. 1.19. Динамика роста количества публикаций по расплавным включениям и цитируемости этих публикаций, выполненная по базе Thomson Reuters на 1 октября 2009 г. Верхний график показывает количество публикаций, нижний – количество ссылок на них. Две сплошные вертикальные черты соответствуют 1984 г. (публикация монографии Э. Рёддера) и 1989 г. (публикация русского перевода этой монографии)

плавным включениям ежегодно (т. е. примерно в 100 раз больше, чем в 1970-е гг.).

Количество цитирований этих публикаций растет еще более резко. Это означает, что даже те исследователи, кто непосредственно не занимается расплавными включениями, используют результаты

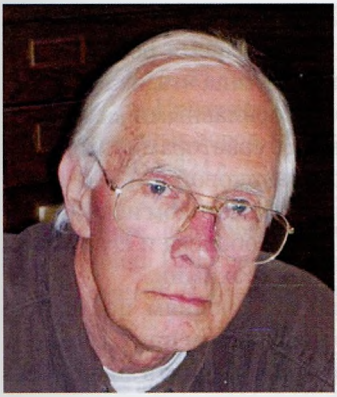


Рис. 1.20. Альфред (Фред) Андерсон, заслуженный профессор Университета Чикаго

их исследований в своих работах. Ежегодно в базе Thomson Reuters появляется 5,5–6 тыс. цитирований, что соответствует среднему цитированию каждой статьи около 25. Для сравнения можно отметить, что это примерно в три раза больше, чем средняя цитируемость статей по наукам о Земле в целом, и в 10 раз больше, чем средняя цитируемость статей российских ученых.

Бурное развитие методов исследования флюидных и расплавных включений в последние годы связано с развитием локальных методов исследования вещества, позволивших получать количественную информацию о составе минералообразующих сред. Несмотря на то что первый промышленный микрозонд появился еще 1956 г. (фирма Cameca, Франция), в геологии микрозонд начал использоваться с начала 1970-х гг. В 1974 г. Фред Андерсон (рис. 1.20) из Университета Чикаго применил микрозонд для анализа стекол расплавных включений. Он же был первым, кто предложил методику измерения летучих в магмах с помощью расплавных включений.

Анализы расплавных включений с применением ионного зонда впервые выполнены Ричардом Хервигом с коллегами в 1989 г. В том же 1989 г. летучие компоненты в расплавных включениях были проанализированы с помощью инфракрасной спектроскопии группой Фреда Андерсона. Изотопный состав включений был впервые опубликован Альберто Саалом с коллегами в 1998 г.

Российские ученые внесли существенный вклад в развитие методов изучения флюидных и расплавных включений. В 1970-х гг. работы Д.Н. Хитарова, В.Б. Наумова, Ф.И. Вольфсона, Ю.Н. Пашкова и многих других обеспечили развитие методов количественной оценки состава флюида при формировании рудных месторождений. В 1980-х гг. активно развивалась техника эксперимента, были разработаны многие технологические приемы, которые используются до сих пор (например, конструкция В.С. Шацкого, микротермокамера

А.Д. Хотеева, микротермокамера А.В. Соболева и А.Б. Слуцкого). Подробнее это изложено в лекции 6. В это же время российскими учеными впервые были применены установки типа «газовая бомба» и «цилиндр-поршень» для экспериментов с расплавными включениями при больших давлениях (И.П. Соловова с соавторами). В 1990-х гг. появились пионерские работы З.А. Котельниковой и А.Р. Котельникова по изучению сложных флюидных систем методом искусственных включений. В это же время работы А.В. Соболева и его группы заложили основы количественной мантийной геохимии.

Историческая ретроспектива работ по включениям последнего десятилетия практически невозможна по нескольким причинам:

1) еще не прошло достаточно времени, чтобы оценить значимость тех или иных направлений и их влияние на развитие геологии в целом;

2) огромное количество текущих публикаций не дает возможности провести их корректный анализ;

3) описание современных методик тесно переплетается с многими другими вопросами геологии и геохимии и не может быть описано отдельно от них.

На современном этапе почти каждый университет или научный институт оснащен лабораторией для изучения флюидных и расплавных включений. К примеру, в МГУ функционируют две такие лаборатории – на кафедре полезных ископаемых и на кафедре петрологии. В пределах Москвы лаборатории по изучению расплавных и флюидных включений существуют в ГЕОХИ РАН, ИГЕМ РАН, ИЭМ РАН, ВИМС, ИМГРЭ. Традиционно сильный центр изучения флюидных и расплавных включений работает в ИГГ СО РАН (Новосибирск). Крупные научные центры, в которых изучаются флюидные и расплавные включения, существуют во многих странах. Из наиболее значимых следует отметить лаборатории в Нанси и Гренобле (Франция), Неаполе и Сиене (Италия), Вирджинии и Чикаго (США), Потсдаме и Киле (Германия).

Огромное количество исследователей занимается изучением расплавных и флюидных включений в самых разнообразных породах и средах. За 150 лет, прошедших со времени публикации работы Генри Сорби, методы изучения включений настолько развились, что дают начало другим направлениям в геологии. Количественная термометрия и барометрия, мантийная геохимия, геохимия флюида, рудная петрология во многом обязаны своим возникновением и развитием данным, получаемым при изучении флюидных и расплавных включений.

Использованная литература

1. *Bowen N. L.* The evolution of the igneous rocks. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1928. Рус. пер.: *Боуэн Н.Л.* (1934) Эволюция изверженных пород. М.; Л.; Новосибирск: Изд-во Гос. науч. тех. гор.-геол, нефт., 1934. 324 с.
2. *Brewster D.* On the existence of two new fluids in the cavities of minerals, which are immiscible, and which possess remarkable physical properties // Edinburgh Philosophical Journal. 1823. N 9. P. 94–107.
3. *Newhouse W. H.* The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals // Economic Geology. 1932. N 27. P. 419–436.
4. *Sorby H.C.* On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks // Geol. Soc. London Q. 1858. J. 14. P. 453–500.
5. *Touret J.L.R.* Les inclusions fluides: Histoire d'un paradoxe // Bul. Minéralogie. 1984. N 107. P. 125–137.
6. *Vogelsang H.* Philosophie der Geologie und mikroskopische gesteinsstudien. Bonn: Verlag von max Kohen & sohn, 1867. 276 p.

Лекция 2

БАЗОВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, РОСТ КРИСТАЛЛОВ И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Для того чтобы рассматривать методики изучения флюидных и расплавных включений, необходимо ввести базовые определения.

Магма является смесью магматического расплава, кристаллов (или их сростков) и флюидной фазы, способная к перемещению в условиях земной коры. Магма – греческое слово, которое означает «тесто, густая мазь». Оно часто употреблялось в средневековой фармацевтике и обозначало густые мази и кремы. В геологию термин «магма» впервые ввел Деодат де Доломью для описания густых растворов, остающихся после выпаривания и кристаллизации, т. е. для того, что мы сейчас называем термином «рапа». Смысл термина существенно поменялся в XVIII в., когда обсуждалось предположение о наличии огромного количества расплавленного или полурасплавленного вещества внутри Земли. Эту расплавленную массу внутри Земли предложили называть магмой. В современном смысле понятие магмы сформировалось в середине XX в.

Магма – многофазная среда. Помимо расплава или даже нескольких расплавов, как это бывает в природе, в ней могут находиться кристаллы, их сростки, ксенолиты вмещающих пород, пузырьки газа (рис. 2.1). Способность перемещаться в условиях земной коры

определяется эффективной вязкостью магмы и проницаемостью горных пород. Эффективная вязкость зависит от вязкости магматического расплава, но главным образом от количества кристаллов в магме, их формы и размеров. Очевидно, что смесь 1% расплава и 99% кристаллов магмой не является. Эта смесь будет представлять собой твердую породу, в которой расплав может образовывать только тонкие пленочки в межзерновом пространстве. Также и смесь 99% расплава и 1% кристаллов всегда будет вести себя как жидкость. Соотношение расплава и кристаллов и определяет способность к перемещению всей магмы целиком. Можно использовать понятие «предельная кристалличность», т. е. минимальное содержание кристаллов, при котором смесь кристаллов и расплавов ведет себя как твердое тело. Предельная кристалличность зависит от вязкости магмы, формы кристаллов и даже от их смачиваемости. Для большинства природных магм предельная кристалличность оценивается приблизительно около 50 %. Состояние магмы оценивается для условий земной коры. Если магма извергается на поверхность, она превращается в лаву. Такие же, как и на Земле, магматические расплавы и магмы могут быть на других космических телах. Но диапазон возможных условий при этом настолько расширяется, что теряется граница между магмой и другими формами вещества и такое расширение терминологии представляется нецелесообразным. Поэтому инопланетные смеси кристаллов и расплава могут называться магмой только в том случае, если они будут соответствовать определению магмы в условиях земной коры.

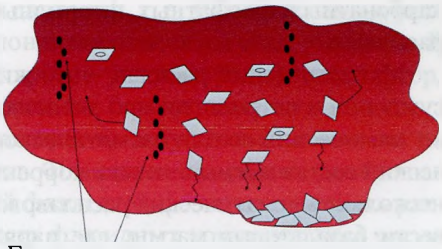


Рис. 2.1. Схематическое изображение составных частей магмы в магматическом теле. Основной составляющей частью магмы является магматический расплав (розовое), в котором могут находиться кристаллы (голубое) и газовые пузырьки (черное)

Магматический расплав – это жидкая часть магмы. Магматических расплавов в одной магме может быть несколько. Они не обязательно должны быть алюмосиликатными. На сегодняшний день доказано существование в условиях земной коры алюмосиликатных,

карбонатных, фосфатных, фторидных и сульфидных магматических расплавов.

Магматический расплав – это жидкая часть магмы. Обычно рассуждения в петрологии про химический состав магмы подразумевают химический состав магматического расплава. Говорить про химический состав магмы не очень корректно, поскольку в ней может быть несколько магматических расплавов. В качестве примера можно привести базальтовые магмы, где наряду с алюмосиликатными часто фиксируются сульфидные расплавы в виде эмульсии. Другим примером могут служить гибридные магмы, образующиеся при смешении контрастных по составу магм, которые распространены в островодужных вулканах.

Под понятием **фаза** (химическая фаза) мы будем подразумевать, как это принято в физической химии, устойчивую по химическому составу область системы, имеющую границу раздела с другими областями. Отдельной фазой может быть кристалл, расплав, газ. Термин «фаза» в различных контекстах может иметь различный смысл. Это может быть конкретное зерно минерала, пузырек флюида или конкретная капля расплава, но также под фазой может пониматься и совокупность выделений одного минерала (или совокупность всех твердых фаз), весь расплав или весь флюид, находящийся в свободном (не растворенном в магматическом расплаве) виде.

Флюидом (от *лат.* «текучий») по формальному определению является вещество, поведение которого при деформации может быть описано законами механики жидкостей. Это физическое определение плохо согласуется с традицией геологической терминологии. К примеру, по этому определению магма тоже является флюидом, потому что при деформации почти любая магма может быть описана законами механики жидкостей. В англоязычной литературе магматический расплав может быть назван флюидом. Эдвин Рёддер в монографии «Флюидные включения» описывает как газово-жидкие, так и расплавные включения. В российской геологической школе под флюидными включениями подразумеваются только газово-жидкие, а расплавные включения рассматриваются отдельно. В классической петрологической литературе магматический расплав и флюид являются разными фазами.

Флюидные (летучие) компоненты – это химические соединения с низкой температурой кипения. Обычно за верхнюю границу температуры кипения флюидных компонентов принимают температуру

кипения воды при атмосферном давлении, т. е. 100 °С. К самым распространенным флюидным компонентам относятся вода, углекислый газ, водород, метан (некоторые другие углеводороды), хлор, фтор, HCl, HF, SO_2, сероводород, азот, аммиак, благородные газы.

Флюидная фаза – это фаза, которая преимущественно состоит из флюидных (летучих) компонентов. Флюидные компоненты могут находиться в виде самостоятельной флюидной фазы, а могут быть растворены в расплаве. Растворимость флюидных компонентов в магме очень сильно падает с уменьшением давления (чем меньше давление, тем меньше растворимость флюидных компонентов в расплаве). При атмосферном давлении растворимость многих флюидных компонентов очень низка. Насыщенная летучими магма при подъеме дегазирует, и от нее отделяется флюидная фаза. Магматический расплав, достигший поверхности, при атмосферном давлении практически полностью дегазирует, и магма превращается в лаву. Лава часто содержит множество газовых пузырьков, которые демонстрируют выделение летучих компонентов из магмы в самостоятельную флюидную фазу. Изменение при этом процессе реологических свойств является традиционной причиной выделения двух различных терминов: магмы и лавы. Резкое падение растворимости для разных флюидных компонентов происходит при разных давлениях. Например, в растворимость воды в базальтовой магме при давлении 2 кбар около 5 мас. %, при 1 кбар – около 3 мас. %, а при 1 атм – около 0,3 мас. %. Для углекислого газа зависимость немного другая: при давлениях выше 20 кбар растворимость CO_2 в силикатных магмах достаточно высокая (вплоть до образования силикатно-карбонатных магматических расплавов). При понижении давления она очень резко падает и магматические расплавы в условиях приповерхностных очагов уже не могут содержать более 0,1 мас. % CO_2. В магме, поднимающейся с больших глубин, сначала происходит отделение CO_2, а потом воды. Существенная часть фтора и хлора остается в магме, так как их предельная растворимость при атмосферном давлении, как правило, превышает содержания фтора и хлора в магматическом расплаве. Следует отметить, что флюидная фаза не состоит из одного компонента.

Изучение флюидной фазы, отделяющейся от магмы, интересно в первую очередь тем, что в ней может содержаться большое количество рудных компонентов. Этот горячий флюид охлаждается, попадая во вмещающие породы, откладывает рудные компоненты и может формировать рудные месторождения.

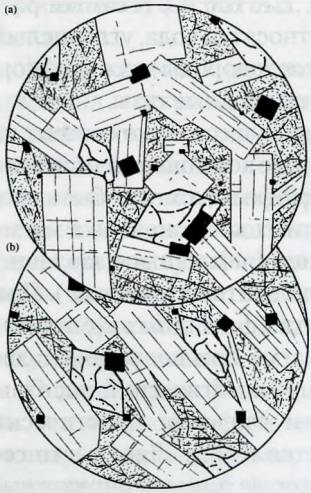


Рис. 2.2. Демонстрация применения принципа относительного идиоморфизма для определения порядка кристаллизации

Порядок кристаллизации – последовательность формирования кристаллов различных минералов при последовательном охлаждении магматического расплава. Термин «порядок кристаллизации» применим только к магматическому расплаву. При определении порядка кристаллизации используются три основных критерия:

1) относительного идиоморфизма;
2) относительных размеров;
3) агрегатный принцип.

Критерий относительного идиоморфизма заключается в сравнении правильности формы одного минерала по отношению к другому минералу. В качестве примера можно привести рисунок из учебника петрографии (рис. 2.2).

На приведенном рисунке хорошо видны правильные шестиугольные разрезы кристаллов оливина. Однако мелкие кристаллики шпинели (черное) идиоморфны по отношению к оливину. Это значит, что шпинель в этой породе кристаллизовалась раньше, чем оливин, хотя она меньше по размерам. Оливин идиоморфен по отношению к кристаллам пироксена. Все перечисленные минералы идиоморфны по отношению к матрице породы.

Критерий относительных размеров основан на предположении, что минералы кристаллизуются примерно с одинаковой скоростью, и чем раньше они начали кристаллизоваться, тем больших размеров достигают кристаллы. Сейчас хорошо известно, что различные минералы растут с различной скоростью и даже скорости роста одного минерала могут варьировать в широких пределах. К примеру, на приведенном рисунке (рис. 2.3) хорошо видно, что кристаллы магнетита обладают явным идиоморфизмом по отношению к кристаллам пироксена, но при этом гораздо меньше по размерам. Принцип относительных размеров применим для выделения генераций

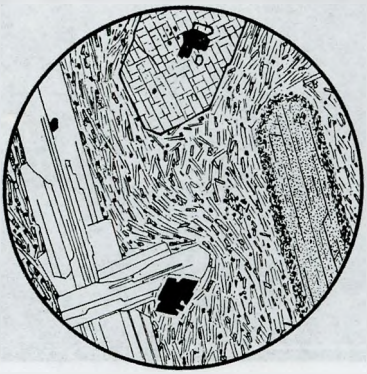


Рис. 2.3. Демонстрация принципа относительных размеров

одного и того же минерала в эффузивных горных породах.

Если в породе несколько генераций одного минерала, то чем больше размер кристалла, то тем раньше он начал расти. На приведенном рисунке большие кристаллы пироксена во вкрапленниках относятся к ранней генерации, тогда как мелкие кристаллы пироксена в основной массе – к поздней.

Агрегатный принцип определения порядка кристаллизации основан на наблюдениях минералов, кристаллизовавшихся одновременно и образующих сростки или агрегаты.

На приведенной фотографии (рис. 2.4) виден агрегат роговой обманки и биотита, приуроченный к выделениям микроклина. Этот агрегат имеет секущие отношения к более раннему агрегату, сложенному плагиоклазом с небольшим количеством кварца. Несмотря на то что у роговой обманки в этой породе встречаются правильные разрезы, она кристаллизовалась позже, чем кварц и плагиоклаз. Микроклин, скорее всего, кристаллизовался одновременно с роговой обманкой, так как находится с ней в одном агрегате.

Для эффузивных пород вкрапленники можно разделить на фенокристы и ксенокристы. **Фенокристы** – это кристаллы, которые кристаллизуются в выносящей их магме, другими словами, фенокристы – это собственные кристаллы. По определению они должны быть термодинамически равновесны с содержащим их расплавом.

Фенокристам противопоставляются **ксенокристы** – кристаллы минералов, захваченные магмой

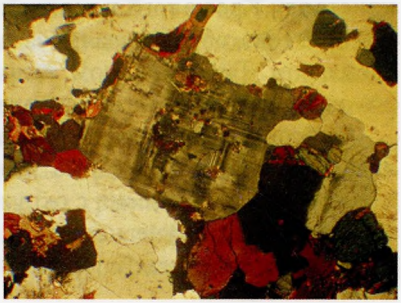


Рис. 2.4. Демонстрация агрегатного принципа на примере биотит-роговообманкового гранита

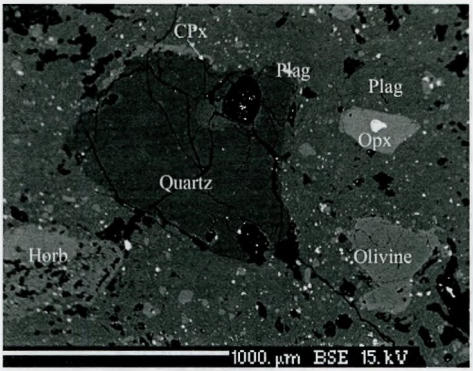


Рис. 2.5. Ксенокристы кварца и оливина в андезитах вулкана Кизимен (Камчатка)

в процессе ее подъема к поверхности. Слово «ксенокрист» образовано из двух греческих слов: «ксенос» – «чужой», «крист» – «кристалл». Вариантов образования ксенокристов очень много, и полезно четко понимать, какая именно информация сохраняется в расплавных и флюидных включениях конкретных ксенокристов. Ксенокристы могут быть захвачены из области зарождения магм, тогда эти кристаллы отражают информацию о субстрате плавления. Часто при фракционировании магмы в магматическом очаге образуются кумулятивные горизонты, содержащие ранние вкрапленники. Новая порция магмы, попадающая в очаг, может прорывать этот горизонт и захватывать эти кристаллы.

Ксенокристы не должны быть равновесны с магмой, это кристаллы, попавшие в магму случайно. В качестве примера рассмотрим роговообманковый андезит вулкана Кизимен, представленный на фотографии. В породе присутствуют вкрапленники кварца, пироксена, оливина, плагиоклаза и роговой обманки. Как известно из учебников петрографии, магнезиальный оливин с кварцем вместе не встречаются, однако на фотографии (рис. 2.5) видно, что они находятся в одной породе. Хорошо видно, что кварц имеет следы растворения, его форма не отвечает правильному кристаллу. Кроме того, в верхней части фотографии видна кайма клинопироксена, образующаяся за счет реакции кварца с магматическим расплавом. Таким образом, кварц не был равновесен с выносившим его расплавом, и он не кристаллизовался из этого расплава.

На этой же фотографии у оливина видна более светлая (более железистая) кайма. Эта кайма дорастает из расплава и, по-видимому, могла быть в равновесии с окружающей матрицей в момент закалки. При этом более магнезиальный оливин внутри кристалла не был равновесен ни с матрицей породы, ни с собственной каймой. Основной

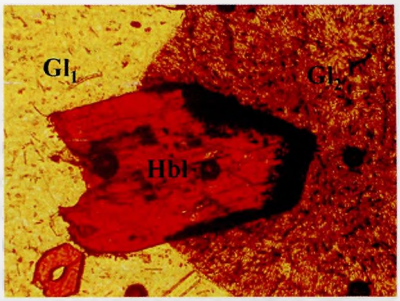


Рис. 2.6. Кристалл роговой обманки на границе двух расплавов. Вулкан Кизимен (Камчатка)

объем вкрапленника кристаллизовался из расплава другого состава, чем тот, из которого кристаллизовалась кайма и основная масса породы. У любых зональных кристаллов в равновесии с расплавом может находиться только самая внешняя их часть, а внутренние части вкрапленников находились в равновесии с каким-то другим расплавом. Если кристаллы долгое время будут находиться в расплаве, то они могут переуравновеситься с внешним расплавом и стать незональными. Но до тех пор, пока сохраняется зональность, только часть кристалла может быть в равновесии с расплавом. Кристаллы плагиоклаза в приведенном примере имеют сложную зональность, и поэтому называть их фенокристами достаточно сложно.

Роговая обманка в этой же породе имеет реакционную кайму, состоящую из клино- и ортопироксена, плагиоклаза и рудного минерала. Получается, что роговая обманка представляет собой реликт, неравновесный с матричным расплавом, т. е. ксенокрист.

Другой, не менее интересный пример демонстрирует кристалл роговой обманки (Hbl), который расположен на контакте двух стекол (рис. 2.6). Два стекла G_1 и G_2 легко отличить друг от друга по цвету. На границе роговой обманки с Gl_2 образуется реакционная кайма, т. е. роговая обманка была неравновесна с этим расплавом. С другой стороны, на контакте с Gl_1 такой каймы нет. Маленький кристаллик роговой обманки, полностью находящийся в Gl_1, вообще не имеет реакционной каймы, т. е. расплав, представленный стеклом Gl_1, находился в равновесии с роговой обманкой. Получается, что кристаллы роговой обманки являются ксенокристами по отношению к одному расплаву и фенокристами по отношению к другому в одной и той же породе. Многочисленные эксперименты с роговыми обманками показывают, что реакционная кайма на их границе с расплавом растет медленно и ее ширина контролируется диффузией. Чтобы выросла кайма такой мощности, как на фотографии, было необходимо

несколько дней. Получается, что можно говорить только о равновесии кристалла с конкретным магматическим расплавом и нельзя говорить о равновесии кристаллов с магмой.

Рассмотренные примеры показывают, что очень малое количество вкрапленников может удовлетворять классическому определению фенокристов. Практически любые вкрапленники являются в какой-то мере ксенокристами, так как их центральные части кристаллизовались из расплава другого состава.

Кристаллы магматического происхождения и их сростки не обязательно должны относиться к содержащей их магме непосредственно. При этом и ксенокристы, и фенокристы отражают условия кристаллизации каких-то расплавов. Эти расплавы могли быть родственными матричному, но могли быть и из совершенно разных источников, смешавшиеся при подъеме к поверхности.

При изучении центральных частей вкрапленников можно ожидать, что они могут показать гораздо большее разнообразие расплавов, чем может следовать из равновесия с матричным расплавом или из валового состава пород. Центральные части вкрапленников могут отражать кристаллизацию из расплавов в глубинных условиях, которые могут вообще не достигать поверхности. Если говорить о самом общем случае, то можно даже переформулировать определение магмы следующим образом: магма – это случайная смесь магматического расплава, кристаллов и газовой фазы.

С учетом того, что магматическая порода могла образоваться из магмы, в которой было более одного магматического расплава, большое количество ксенокристов и ксенолитов, валовые химические составы магматических пород будут представлять некое усредненное значение, отражающее взаимодействие многих факторов магматической системы.

Под **расплавными включениями** в минералах мы будем понимать участки расплава, захваченные и законсервированные кристаллом в процессе роста или перекристаллизации.

На приведенной фотографии (рис. 2.7) показаны стекловатые расплавные включения в оливине из высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана. Многочисленные включения расположены на разных уровнях, микроскоп не позволяет одновременно сфокусироваться на всех включениях. Обилие включений говорит о том, что кристалл оливина рос быстро, образуя много дефектов поверхности, которые при зарастании формируют расплавные включения.

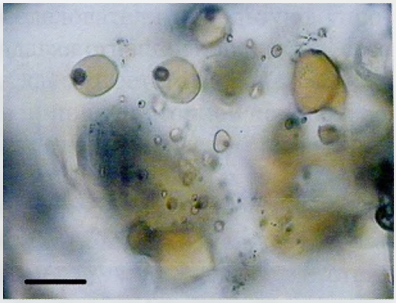


Рис. 2.7. Стекловатые расплавные включения в оливине вершинного извержения 1994 г. Ключевского вулкана. Образец П.Ю. Плечова. Фотография Н.Л. Миронова. Длина масштабной полоски – 100 мкм

Другой пример показывает кристалл оливина (рис. 2.8), который только начал захватывать расплавные включения. Краевая зона кристалла, вероятно, начала расти быстрее, и образовалось множество дефектов поверхности. Часть этих дефектов уже обросла оливином, и образовались расплавные включения. Некоторые дефекты уже приобрели форму расплавных включений, но еще соединяются с внешним расплавом тонкими каналами. После консервации включения эти каналы зарастают, и включение приобретает округлую форму.

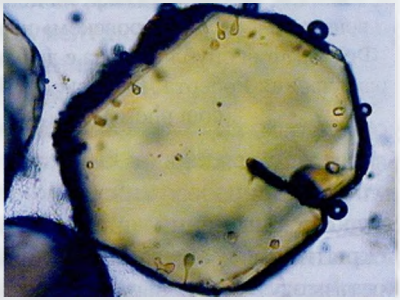


Рис. 2.8. Различные стадии захвата включений оливином в ходе роста, Камбальный вулкан, Камчатка

Газово-жидкое включение – это включение в минерале, которое при комнатной температуре заполнено газом и/или жидкостью при отсутствии стекла. Кроме газа и жидкости они могут содержать кристаллы.

В российской школе термин **флюидные включения** является синонимом газово-жидких включений. В англоязычной литературе под флюидными включениями понимаются как газово-жидкие, так и расплавные включения.

Принципиальная разница газово-жидких и расплавных включений в состоянии минералообразующей среды, которую они консервировали во время захвата. Расплавные включения консервируют расплав, газово-жидкие – либо газ, либо жидкость, либо флюид в надкритическом состоянии. Магматический расплав при комнатной

Рис. 2.9. Включения нефтеподобного вещества в «херкимеровском» кварце. Фотография опубликована с любезного разрешения Роберта Лавинского (iRocks.com photo)

температуре существовать не может, поэтому в расплавном включении мы можем видеть стекло и/или кристаллические фазы. Ни газ, ни жидкость не могут раскристаллизоваться полностью или превратиться в стекло. В газово-жидких включениях всегда будет находиться газовая и/или жидкая фаза, а стекло отсутствует. Жидкую фазу легко узнать по мобильности в ней газового пузырька.

Газовый пузырек будет смещаться внутри газово-жидких включений при изменении положения кристаллов. При вскрытии или разгерметизации газово-жидких включений газ и жидкость могут легко вытекать из включения. Газовый пузырек в вулканическом стекле не может менять своего положения. При разгерметизации расплавного включения при комнатной температуре он сохраняет свою форму.

Изучение расплавных включений в минералах-вкрапленниках (и фенокристах, и ксенокристах) необходимо для того, чтобы получить представления о путях фракционирования магмы, о составе и эволюции магматических расплавов, об условиях кристаллизации в магматических камерах и многих других ключевых вопросах петрологии. Расплавные и флюидные включения являются единственным прямым источником информации о магматических расплавах и магматических флюидах, которые существовали на различных ступенях эволюции магмы.

Среди косвенных методов изучения природных магм, которые могут быть использованы для проверки данных, полученных по расплавным включениям, наиболее значимы экспериментальные работы в синтетических и природных магматических системах, изучение магматических парагенезисов в магматических горных породах, изучение лавовых озер и лавовых потоков.

При постановке эксперимента исследователи используют упрощенные представления о природе, задавая ограниченное количество параметров, которые далеко не всегда соответствуют природным. Даже если эксперимент проводится с природной горной породой, то, как было рассмотрено выше, эта порода не должна отвечать реально существовавшим составам магматических расплавов и, как правило, отличается от состава магмы за счет летучих, отделившихся от магмы во время кристаллизации, и за счет постмагматических изменений. Кроме этого, не решенной проблемой эксперимента является несоответствие с природными условиями объемов кристаллизующегося вещества и времени кристаллизации. Тем не менее результаты экспериментов позволяют понять основные черты многих магматических процессов и представляют собой мощный инструмент исследования природы.

Лава в лавовых озерах является дегазировавшей магмой при атмосферном давлении и в окисленных условиях, многие свойства магмы для изучения недоступны. Однако изучение лавовых озер и лавовых потоков дает представление о граничных условиях существования магматических расплавов и о реологических особенностях магм. Повторюсь, что расплавные и флюидные включения являются единственным прямым источником информации о реальных расплавах, бывших в реальной магматической системе. Именно по этой причине они сейчас занимают достойное место в научной литературе, и интерес к ним только усиливается. Номер любого журнала по магматической петрологии или геохимии содержит 2–3 статьи с применением включений.

Флюидные включения являются единственным прямым источником информации о флюиде при метаморфических процессах. Температуру и давление метаморфизма можно определить по минеральным реакциям, но состав флюида, который не менее важен для понимания процессов метаморфизма, достоверно определяется только по флюидным включениям.

Флюидные включения являются прямым источником информации о рудообразующих флюидах, формирующих рудные месторождения. Этому направлению с середины XX в. уделялось очень большое внимание, так как знание механизмов и закономерностей формирования рудных месторождений позволяет гораздо эффективнее вести поиск и разведку месторождений.

Можно привести еще целый ряд научных направлений, в которых методы изучения расплавных и флюидных включений дают

полезную информацию о процессах минералообразования, но будет лучше рассмотреть эти примеры в заключительной части курса, после знакомства с методиками изучения включений.

Расплавные и флюидные включения можно разделить на первичные и вторичные по времени их образования по отношению ко времени образования минерала-хозяина. **Первичные включения** образовывались во время роста минерала-хозяина или его зоны роста и должны были быть равновесны с ним. Для минералов переменного состава достаточным условием первичности включения является равновесие с веществом минерала-хозяина или его зоной роста во время формирования включения.

Вторичные включения образовались после формирования минерала-хозяина и не должны быть равновесны с окружающим их минералом-хозяином или его зоной роста. Вторичные включения могут образовываться залечиванием трещин в кристалле, разрушением первичного включения, при плавлении твердофазных вростков внутри породы.

Первично-вторичные включения отражают состав минералообразующей среды, из которой кристаллизовался данный минерал, но находятся вне зоны роста кристалла, соответствующей этой минералообразующей среде. Такие включения могут образоваться при залечивании трещины, образовавшейся до окончания роста кристалла или при миграции исходно первичного включения по зерну минерала-хозяина.

Соотношения первичных и вторичных включений представлены на следующей схеме (рис. 2.10). В растущем кристалле может образоваться зона первичных расплавных включений. Флюид в первичных включениях соответствовал тому, из которого росла эта зона кристалла. Кристалл сформировался, и через некоторое время в нем могла образоваться трещина. В это время вокруг кристалла может быть уже совсем другая среда, другой флюид, который проник и заполнил трещину. В присутствии флюида трещина залечивается за счет перекристаллизации минерала, и в процессе залечивания образуется серия включений, которые относятся к вторичным.

Обычно вторичные включения маркируют какую-либо зону, секущую по отношению к зонам роста. После формирования серий первичных и вторичных включений при остывании в каждом включении могут образоваться усадочные пузырьки. Поскольку, как правило, первичные включения образуются при более высокой температуре,

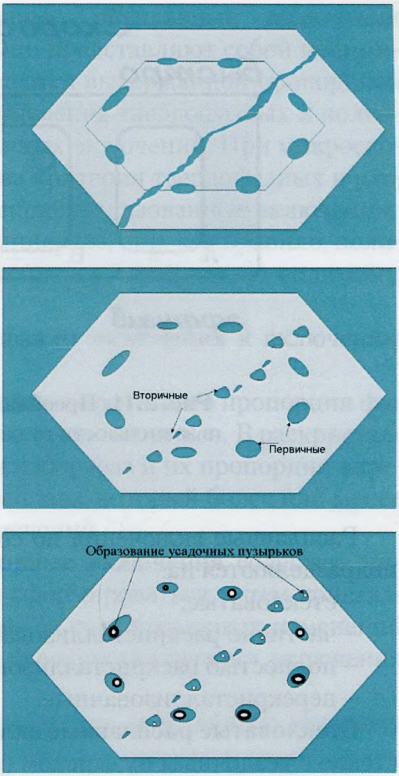


Рис. 2.10. Схема, демонстрирующая соотношение первичных и вторичных включений в кристалле

чем вторичные, пузырьки в первичных включениях могут быть (но необязательно) несколько больше, чем во вторичных включениях.

Классификация включений может быть разноплановой и зависит от целей исследования и применяющихся методик. Включения по той среде, которая была в них законсервирована, разделяются на расплавные, газово-жидкие (флюидные), твердофазные (кристаллические, минеральные) и включения гетерофазного захвата (комбинированные). Определения расплавных и газово-жидких (флюидных) включений были приведены выше. Термин «твердофазные» не является общепринятым. В английской литературе ему соответствует термин solid inclusions, который В.Б. Наумов предлагает переводить на русский буквально «твердые включения». Однако слово «твердые» ассоциируется с состоянием вещества в данный момент, что применимо и к расплавным включениям. В научной литературе для обозначения твердофазных включений встречаются также термины «кристаллические включения» и «минеральные включения». Кроме этого, в науках, связанных с ростом кристаллов, твердофазные включения иногда называют механическими примесями.

Включения гетерофазного захвата (или комбинированные) в момент образования консервируют не одну фазу, а несколько. В качестве типичного примера таких включений можно привести захват расплава, содержащего флюидный пузырек или кристаллик другого минерала.

Рис. 2.11. Преобладающие типы включений в зависимости от скорости остывания магмы

Расплавные включения по соотношению фаз внутри включений подразделяются на:

– стекловатые;
– частично раскристаллизованные;
– полностью раскристаллизованные;
– перекристаллизованные.

Стекловатые расплавные включения содержат только стекло или стекло с усадочным пузырьком (рис. 2.11, А и В). Критерием для выделения этого типа включений является полное отсутствие дочерних фаз. Обычно не разделяют включения с газовым пузырьком или полностью стекловатые, так как и в том и в другом случае минерал-хозяин мог успеть кристаллизоваться на стенках включения. Принципиально важно, что состав стекловатых расплавных включений отличается от состава захваченного расплава только на некоторое количество минерала-хозяина. Существуют различные методики, позволяющие рассчитать по составу стекловатых включений количество закристаллизовавшегося минерала-хозяина и состав захваченного расплава. Стекловатые расплавные включения образуются только при очень быстрой закалке магмы при попадании ее на поверхность.

Частично-раскристаллизованные расплавные включения (рис. 2.11, С) содержат дочерние кристаллы, но содержат и стекло. Такие включения характерны для ранних вкрапленников эффузивов и для субвулканических пород.

Полностью раскристаллизованные расплавные включения (рис. 2.11, D) не содержат стекла. Они представляют собой полиминеральные агрегаты, которые отличаются выдержанной пропорцией фаз. Иногда возникает проблема разделения твердофазных и полностью раскристаллизованных расплавных включений. При микроскопическом изучении применяются два критерия твердофазных и раскристаллизованных включений. Раскристаллизованные включения:

1) никогда не состоят из одного минерала, они, как правило, полифазны, так как мономинеральных расплавов в природе, по-видимому, не бывает;

2) количественные отношения фаз от включения к включению примерно постоянны.

Если в минерале оказались случайные вростки, то пропорция фаз и их набор будут от включения к включению меняться. В раскристаллизованном расплавном включении набор фаз и их пропорция определяются составом захваченного расплава, который более или менее постоянен для одной генерации включений.

Перекристаллизованные расплавные включения содержат минеральные фазы, которые не могли сформироваться путем кристаллизации из расплава, а образовались за счет вторичных изменений минералов включения или за счет перекристаллизации включения при метаморфизме.

Эта классификация помогает определить дальнейшую методику изучения. Стекловатые включения изучают, непосредственно измеряя составы стекол, по которым в большинстве случаев можно рассчитать составы захваченных расплавов. Частично раскристаллизованные и полностью раскристаллизованные расплавные включения требуют проведения термометрических и закалочных экспериментов. После плавления и закалки эти включения превращаются в стекловатые, и составы стекол можно применять для оценки составов захваченных расплавов. Перекристаллизованные расплавные включения могут настолько сильно отличаться по составу и объемным соотношениям фаз от включений, по которым они образовались, что единственной информацией, которую они несут, может быть только факт наличия расплава при формировании изучаемых пород.

Флюидные включения обычно подразделяются на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные. Подобно классификации расплавных включений, эта классификация связана с методами изучения и информацией, которую несут флюидные включения.

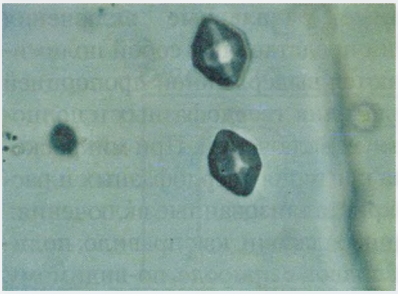


Рис. 2.12. Однофазные газовые включения в кварце

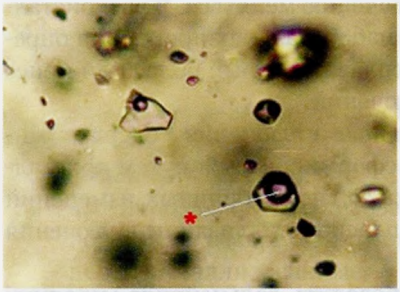


Рис. 2.13. Вторичные двухфазные газово-жидкие включения в кварце

Однофазные флюидные включения (рис. 2.12) содержат либо газ, либо жидкость. Такие включения можно изучать при низких температурах (методы криометрии), при которых они могут стать гетерофазными, или измеряют их состав спектрометрическими методами.

Двухфазные флюидные включения (рис. 2.13) обычно содержат жидкость и газовый пузырек. Для таких включений измеряют температуры гомогенизации при нагреве и поведение при охлаждении до низких температур.

По трехфазным флюидным включениям можно определить температуру и давление (если включение содержит водный раствор, жидкую углекислоту и газовый пузырек).

Многофазные включения (рис. 2.14, 2.15) отражают захват концентрированного флюида, и их изучение наиболее информативно для рудных гидротермальных систем. Как правило, температуры фазовых переходов во включениях этого типа при нагреве и охлаждении дают возможность определения состава флюида, температуры и давления в момент захвата.

Рис. 2.14. Пример многофазного флюидного включения. В существенно водном включении виден газовый пузырек, вокруг которого расположен мениск углекислоты, кубический кристаллик галита и еще одна фаза

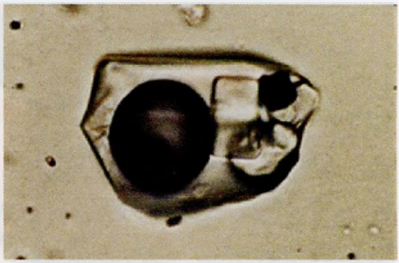


Рис. 2.15. Пример многофазного включения. Большую часть включения занимает газовый пузырек и концентрированный водный раствор. В правой части фотографии видны прозрачные кристаллики галита и рудного минерала

Многофазные флюидные включения имеют высокие концентрации различных компонентов (преимущественно NaCl) и несут информацию о флюиде, который мог переносить какие-либо рудные компоненты.

Механизмы образования включений

Для того чтобы образовалось флюидное или расплавное включение, на поверхности кристалла необходимо возникновение дефектов. Кристаллы никогда не растут идеальными, на поверхности всегда возникают микродефекты, но их количество и размеры зависят от условий роста.

Рассмотрим несколько примеров, которые демонстрируют возможность образования включений. На фотографии (рис. 2.16) приведен кристалл кварца, у которого во время быстрой кристаллизации происходил реберный рост, а грани не успевали за ростом ребер и в центральных частях образовались полости, заполненные окружающим расплавом. При замедлении скорости роста эти полости могут зарастать, и тот расплав, который находился внутри, формирует расплавные включения. Контуры кварца в вулканических породах очень часто имеют сложные очертания с бухтообразными заливами.

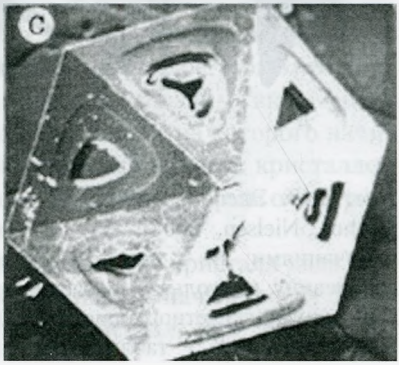


Рис. 2.16. Полускелетный рост кристалла кварца извержения. Новарапты 1912 г. Полости могут захватывать РВ. Поле зрения – 1 мм. Clocchiatti (1975)

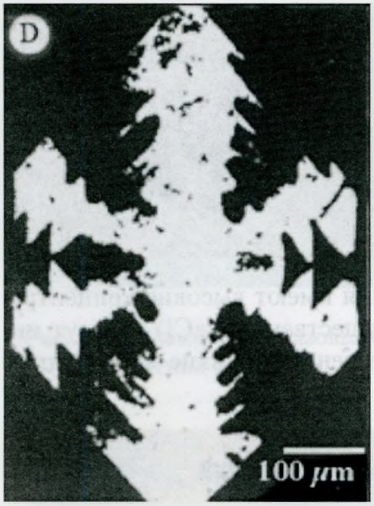


Рис. 2.17. Поперечный срез кристалла кварца из липаритов [Леммлейн, 1930]

Г.Г. Леммлейн привел фотографию скелетного кварца (рис. 2.17), которая вошла во все классические учебники по включениям. На этой фотографии хорошо виден реберный рост и дорастание граней, при котором захватываются расплавные включения.

Эксперименты Кохата и Нильсена, опубликованные в 2004 г., показали, что при скелетном росте действительно образуются многочисленные расплавные включения. При этом включения могут захватываться (рис. 2.18) кристаллами с расщепленными окончаниями, при смене

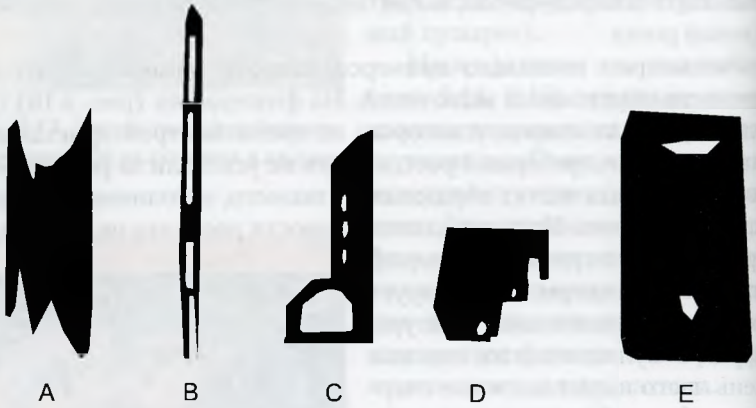


Рис. 2.18. Эксперимент по росту плагиоклаза из базальтового расплава [Kohut, Nielsen, 2004]: A – таблитчатые кристаллы с расщепленными окончаниями; B – скелетные кристаллы. Как правило, имеют полую сердцевину и игольчатые расщепленные окончания; C – hopper crystall, выросший из скелетного кристалла; D – блочный hopper crystall с расплавными включениями; E – таблитчатый кристалл с расплавными включениями

режима роста со скелетного на обычный. Удлиненные скелетные кристаллы плагиоклаза могут расти уже с расплавными включениями, которые образуют каналы по их центру. Кроме этого, в экспериментах Кохата и Нильсена часто образовывались кристаллы-бункеры (хоппер-кристаллы), в которых находились крупные полости, заполненные расплавом (например, рис. 2.18, С). Расплавные включения образовывались и при нормальном росте на тех гранях, скорость роста которых была выше.

Рис. 2.19. Скелетный рост кристаллов оливина из базальтового расплава. Срединно-Атлантический хребет. Рейс научно-исследовательского судна (НИС) «Логачев» в 1996 г.

Составы всех включений соответствовали составу расплава, из которого кристаллизовался плагиоклаз. По результатам этих экспериментов Кохат и Нильсен пришли к выводу, что расплавные включения преимущественно образуются при смене морфологии кристалла, что происходит при изменении скорости роста.

В следующем примере (рис. 2.19) видны скелетные кристаллы оливина, которые растут, сразу захватывая участки расплава. Меньший кристалл (в правой верхней части фотографии) закономерно ориентирован относительно крупного. При дальнейшем росте эти кристаллы обычно срастаются и образуют одно целое. При этом внутри бывших скелетных кристаллов остаются расплавные включения, по которым можно восстановить состав расплава, из которого начинался рост этих кристаллов. На начальном этапе роста кристаллов различных минералов из расплава такие скелетные формы очень распространены.

Следующий пример (рис. 2.20) демонстрирует кристалл льда (такие выпадают зимой в виде снежной крупы). В начале роста этого кристалла образовался футляровидный кристалл, при дорастании

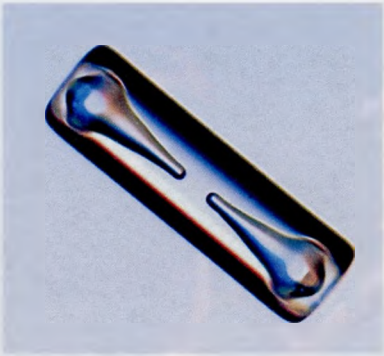


Рис. 2.20. Захват включений при скелетном росте льда

которого в кристалл захватываются газово-жидкие (в данном случае газовые) включения.

Механизмам захвата включений уделяется большое внимание, так как их расшифровка дает возможность корректно интерпретировать результаты изучения включений и понимать, какую стадию кристаллизации зафиксировали включения.

За последние 60 лет было предложено много различных механизмов образования включений. Ниже приведены основные механизмы формирования включений по классификации из монографии Э. Рёддера (1984):

а) быстрый дендритный рост сменяется сплошным нарастанием. Вначале кристалл рос со скоростью, позволяющей образовывать полные грани, без дефектов. Затем из-за смены условий кристаллизации он стал расти быстрее, образуя на поверхности скелетные формы. После восстановления нормальной скорости роста образуется зона с расплавными или флюидными включениями;

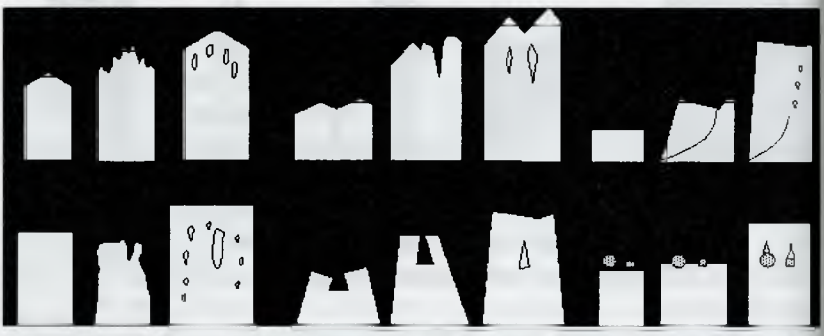


Рис. 2.21. Различные механизмы формирования первичных включений (по [Roedder, 1984])

б) частичное растворение ранее образованного кристалла приводит к возникновению глубоких выемок и искривленных поверхностей, при возобновлении роста кристалла обе эти формы являются местами захвата включений. Растворение (резорбция) кристаллов является широко распространенным процессом в магматических системах. В качестве примера можно привести ксенокристы, попавшие в другой расплав. Прежде чем продолжить кристаллизацию, краевая часть ксенокристов должна прийти в равновесие с новым расплавом. При этом часто возникают зоны резорбции. После достижения равновесия кристаллы снова начинают расти, и при залечивании участка резорбции образуется зона с расплавными или флюидными включениями;

в) захват между различными последовательными витками спиралей роста, а также на их центральных участках;

г) включения захватываются при субпараллельном росте. К такому механизму роста относятся расщепленные кристаллы, которые характерны для многих минералов в условиях быстрого роста;

д) трещина на поверхности растущего кристалла приводит к несовершенству его роста и захвату включений. Кристалл продолжает расти, но трещина трассируется захваченными расплавными и флюидными включениями. Такие включения можно отличить от вторичных изучением зональности минерала-хозяина;

е) любая частица чужеродного вещества (это может быть не только твердая частица, но и газовый пузырек), попавшая на поверхность растущего кристалла, может быть захвачена в виде твердого включения. Эта частица может стать причиной возникновения дефекта поверхности кристалла, который, зарастая, формирует комбинированное включение.

В монографии под ред. Соболева и Костюка выделяется несколько типов зон [Соболев, Костюк, 1975], маркируемых включениями. Включения на рис. 2.22 *а* образовались одновременно с зоной роста и, скорее всего, отражают периоды изменения условий при росте кристалла. На рис. 2.22 *б* формирование всех включений началось одновременно, а консервировались они в разное время. На рис. 2.22 *в* показана залеченная зона резорбции. Поверхность залечивания ровная, а поверхность кристалла, который залечивался в то время, была неровная. На рис. 2.22 *г* показано совмещение зоны резорбции и зоны роста. Зональность самих минералов часто подчеркивает зоны роста,

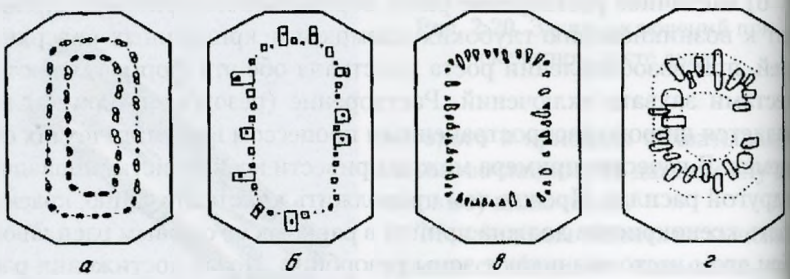


Рис. 2.22. Механизмы образования включений по зонам роста и зонам резорбции

резорбции и перекристаллизации, помогая восстановить особенности формирования включений.

В результате временного изменения условий роста может происходить частичное растворение ранее образованных кристаллов, вызывающее образование глубоких каверн (собственно резорбция). Последующее возобновление роста приведет к захвату больших изолированных включений или зоны мелких включений, маркирующих кайму переуравновешивания. Пример зарастающей зоны резорбции показан на фото (рис. 2.23). При этом на оливин, слагающий центр зерна, нарастает более магнезиальный оливин. В пределах новообразованной зоны формируются многочисленные расплавные включения. Скорее всего, кристалл оливина попал в чужеродный, более горячий магматический расплав. Уравновешивание

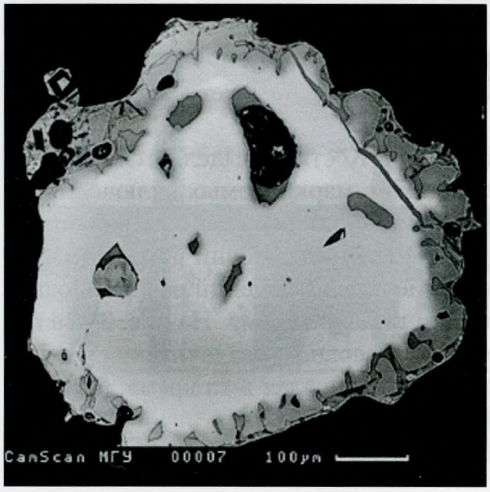


Рис. 2.23. Резорбированные края зерна оливина. Лавовый поток Апахончич, Ключевской вулкан, Камчатка

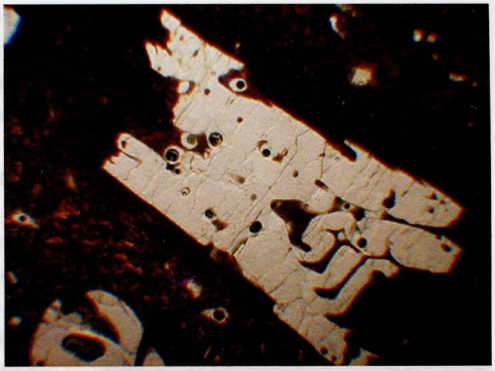


Рис. 2.24. Включения, формирующиеся за счет разной скорости роста граней. Кристалл оливина в базальтах Срединно-Атлантического хребта. Рейс НИС «Логачев» 1996 г.

его внешних частей с новым магматическим расплавом проявляется в одновременном растворении старого оливина и кристаллизации каймы, равновесной с новым расплавом. Кроме внешней каймы в результате растворения-кристаллизации образуются канальные структуры проработки, они видны на этой же фотографии и маркируются более магнезиальным оливином. Такие зоны иногда проникают достаточно глубоко в кристалл и наблюдаются даже в его центральных частях.

Многие исследователи считают, что включения, наиболее надежно отражающие состав магматического расплава, равновесный с растущим кристаллом, приурочены к секторам роста.

Кристаллы с захваченными по секторам роста включениями очень редки в природе. В качестве примера можно привести кристалл оливина с секториальным захватом включений, комбинированным с футляровидным ростом (рис. 2.24).

Поскольку первичные включения отражают информацию об условиях образования минералов и используются для решения многих геологических задач, их исследованиям посвящено большое число работ. Критерии первичности включений с использованием только их морфологических особенностей не могут быть сформулированы в общем виде, так как главный критерий – равновесие с минералом-хозяином – устанавливается комплексом методов с использованием расчетных методов оценки равновесия по составам включения и минерала-хозяина, наблюдениями за включениями во время эксперимента и т. д. Э. Рёддер предлагает считать включение первичным, если:

– включение одиночно и занимает большой объем относительно объема кристалла (> 1/10);

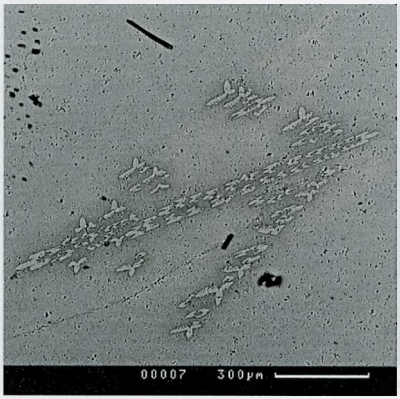


Рис. 2.25. Кристалл клинопироксена, состоящий только из вершинных форм

– включения многочисленны и приурочены к зонам роста кристалла;

– включения являются результатом залечивания полостей резорбции.;

– включения локализуются в областях кристалла, имеющих пониженную плотность (например, в секторах структуры «песочных часов» титан-авгита).

Однако при выделении первичных включений необходим индивидуальный подход к каждому из них. Если нет видимых причин отнесения включения к вторичным, то можно считать его первичным. Но если есть сомнение в первичности включения или неясность в механизме его образования, то данное включение лучше не использовать как первичное.

Несколько следующих примеров показывают, что кристаллы растут из зародышей, размеры которых достаточно велики.

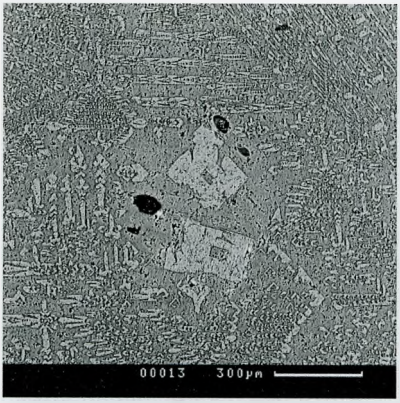


Рис. 2.26. Структурные границы кристаллов клинопироксена, опережающие рост

Фотография (рис. 2.25) демонстрирует начало роста клинопироксена из базальтового расплава. Зародыш кристалла уже имеет размер около 500 мкм, но состоит только из вершинных форм. У него сформировался двойниковый шов, который выходит за пределы самого кристалла. При превращении зародыша кристалла в полный кристалл внутри контура остаются расплавные включения.

Другой пример (рис. 2.26) демонстрирует, что при кристаллизации расплава зародыши клинопироксена могут резервировать пространство под будущие кристаллы

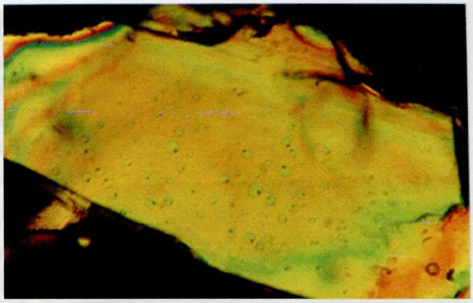


Рис. 2.27. Группа расплавных включений в ядре кристалла плагиоклаза, вулкан Камбальный, Камчатка

размером 300–500 мкм. Очертания будущих кристаллов читаются по одинаково оптически ориентированным выделениям клинопироксена. В центре фотографии находятся два футляровидных кристалла клинопироксена с захваченными расплавными включениями.

При заполнении зарезервированного под кристалл пространства захватываются многочисленные расплавные включения (рис. 2.27). В кристалле образуется «рыхлая середина», практически незональная по составу минерала-хозяина и содержащая огромное количество расплавных включений. Наши исследования показали, что образующиеся таким образом включения одинаковы по составу в пределах всего ядра кристалла и равновесны с минералом-хозяином, т. е. отвечают определению первичных включений. Кроме того, включения этого типа образуются, когда минерал только начал формировать свои кристаллы, только появился на ликвидусе магматического расплава.

На рис. 2.28 приведена схема залечивания трещины в кварце с образованием флюидных

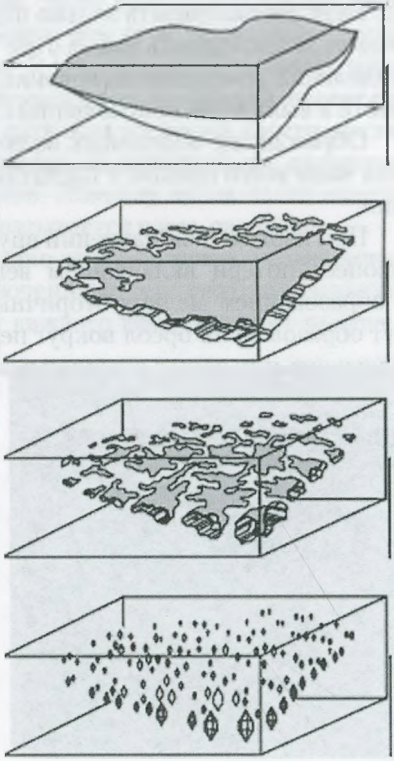


Рис. 2.28. Залечивание трещины в кварце с образованием вторичных включений (по [Roedder, 1962])

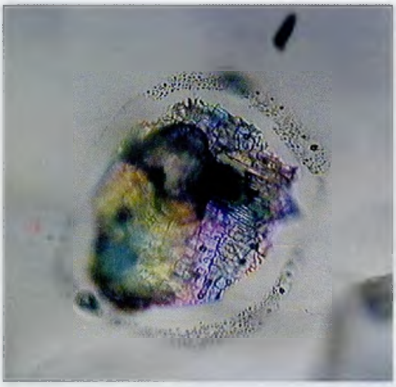


Рис. 2.29. Ореол вторичных расплавных включений вокруг первичного расплавного включения в оливине из авачитов. Авачинский влк, Камчатка

включений. В отличие от всех предыдущих описанных случаев, во включениях находится флюид, который не имел никакого отношения к росту самого кристалла. Этот флюид существовал в природе, но условия захвата включений не несут информации об условиях кристаллизации минерала-хозяина.

Если рассматривать только одно отдельное включение, то бывает очень сложно сделать вывод о его первичности или вторичности. Для выделения генераций включений необходимо изучение их совокупности и выявление соотношений с ростовой зональностью минералов.

Образование вторичных включений за счет первичного включения чаще всего связано с процессами его миграции и расшнуровывания.

При избыточном давлении внутри включения может происходить процесс потери включением вещества (частичной декрепитации) с образованием мелких вторичных включений. Эти включения могут образовывать ореол вокруг первичного включения, формировать плоскость или зону с вторичными включениями (рис. 2.29).

В условиях большего избыточного давления первичное включение может не сохраниться, а на его месте образуется кластер вторичных включений.

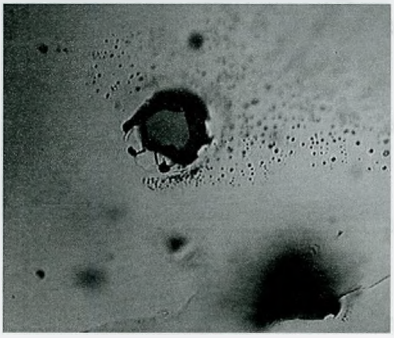


Рис. 2.30. Декрепетированное первичное расплавное включение в оливине приводит к образованию зоны вторичных включений. Авачинский влк, Камчатка

Захват **твердофазных включений** чаще всего происходит, если в магматическом расплаве находится взвесь какого-то минерала в виде маленьких кристаллов, и в это же время растет другой минерал. Классическим примером формирования твердофазных включений являются включения хромистой шпинели в оливине. Хромистая шпинель и оливин начинают кристаллизоваться из базальтового расплава первыми. Хромистая шпинель редко образует большие кристаллы, так как хрома, ее главного компонента, в расплавах очень мало. Поэтому кристаллики шпинели, размером в первые десятки микрон, образуют взвесь по всему объему расплава. По закону Стокса скорость оседания частиц зависит главным образом от их размера и для микронных кристаллов очень мала. При этом оливин в базальтовых расплавах растет гораздо быстрее и образует большие кристаллы, способные относительно быстро оседать на дно магматической камеры. Если кристаллик шпинели соприкасается с поверхностью оливина, то он чаще всего сорбируется на этой поверхности. Кристалл оливина при этом продолжает расти и захватывает включение шпинели. В ранних магнезиальных оливинах мы видим много мелких кристалликов хромистой шпинели, которые растущий оливин собрал-захватил во время своего роста.

Твердофазные включения, сорбируясь на поверхности, являются причиной возникновения ее дефектов. Поэтому очень часто вместе с твердофазными включениями захватывается часть расплава.

На фотографии (рис. 2.31) показано зерно оливина, насыщенное твердофазными включениями и включениями гетерофазного захвата. В данном зерне практически вокруг каждого твердофазного включения есть мениск стекла. На фотографии видно, что во включениях гетерофазного захвата могут быть совершенно разные пропорции твердой фазы, расплава и флюида. В одно включение может попасть несколько минералов-узников и флюидная фаза. В свежих

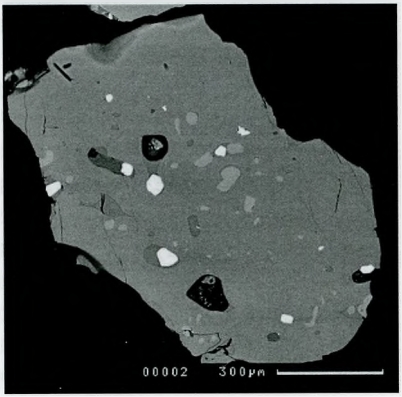


Рис. 2.31. Твердофазные включения хромистой шпинели и клинопироксена в оливине вместе с включениями гетерофазного захвата

эффузивных породах с хорошей закалкой мы иногда можем увидеть и расшифровать процессы гетерофазного захвата. В субвулканических и интрузивных породах включения представляют собой полностью раскристаллизованный агрегат и распознать включения гетерофазного захвата гораздо сложнее.

В магматической петрологии большое внимание уделяется твердофазным включениям, так как они являются готовыми геотермометрами. В большинстве случаев по составу включения и минерала-хозяина можно рассчитать температуру. Однако в случае гетерофазного захвата температуры равновесия между минералом-хозяином и минералом-узником будут гораздо ниже, чем в простом твердофазном включении. Наличие магматического расплава на границе между фазами позволяет продолжаться реакции между ними. Сам расплав также будет участвовать в обмене компонентами. Поэтому составы минералов-узников с мениском расплава и без него будут значительно отличаться.

Включения гетерофазного захвата очень часто формируются с участием флюидной фазы. В флюидонасыщенной магме свободная флюидная фаза существует в виде газовых пузырьков, которые относительно медленно (по закону Стокса) всплывают вверх. Если пузырек попадает на поверхность растущего кристалла, то он, так же как и твердые фазы, может сорбироваться этой поверхностью. Прилипание к поверхности газовых пузырьков можно изучать, сидя в ванной. Под водой на коже формируется значительное количество газовых пузырьков. Однако для их отделения от поверхности необходимо прилагать специальное механическое усилие. Приставший к растущей грани кристалла пузырек является причиной образования дефекта этой грани, и при зарастании формируется флюидное включение или включение гетерофазного захвата (если вместе с флюидом законсервировалось некоторое количество расплава).

На фотографии (рис. 2.32) видно включение, содержащее стекло

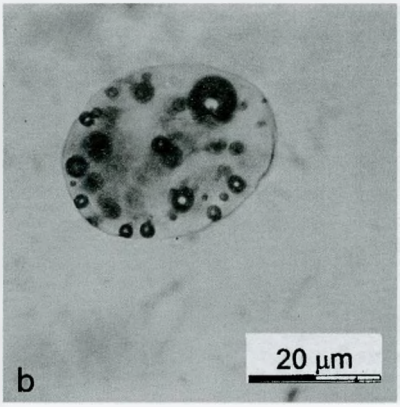


Рис. 2.32. Расплавное включение с многочисленными газовыми пузырьками из ксенолита в лавах Салина (Эоловы острова, Италия) [Frezzotti, 2001]

с большим количеством газовых пузырьков. Это включение гетерофазного захвата, поскольку был захвачен не только магматический расплав, но и флюидная фаза. Такие включения свидетельствуют о массовой дегазации расплава в момент захвата включения.

Если в магме существует более одного магматического расплава, то могут образовываться включения гетерофазного захвата с двумя расплавами. Два магматических расплава в магме могут возникать при ликвации или жидкостной несмесимости, при смешении магм. Интересный пример был описан И.К. Никогосяном и А.В. Соболевым в образцах пикритов на Гавайях. При росте кристаллов оливина из магматического расплава в граничном слое достигалась предельная растворимость сульфидной серы и происходила микроликвация с образованием сульфидного и силикатного расплавов. Глобули сульфидного расплава сорбировались поверхностью кристалла и являлись причиной формирования включений.

Ликвация – это процесс разделения жидкости на две или более несмешивающиеся жидкости. Кроме силикатно-сульфидной ликвации, признаки которой можно часто наблюдать в базальтах и пикробазальтах, в природных магмах может быть проявлена карбонатно-силикатная, силикатно-фторидная фосфатно-силикатная и силикатно-силикатная ликвация Существование двух магматических расплавов в магме не является достаточным доказательством ликвации, так как эти магматические расплавы могли образоваться из разных источников. Например, при смешении двух магм в результирующей магме будут наблюдаться два магматических расплава, которые не образовались в результате ликвации. Для тех случаев, когда ликвационное происхождение жидкостей не доказано, более корректно употреблять термины «несмешивающиеся жидкости» и «жидкостная несмесимость».

На фотографиях (рис. 2.33) представлено уникальное включение в оливине из базальтов Срединно-Атлантического хребта. На верхней фотографии видно два включения, маленькое и большое. В левой части большого включения наблюдается мениск со стеклом другого состава, а в маленьком включении стекло однородно. При формировании большого включения были захвачены два силикатных магматических расплава, т. е. это включение гетерофазного захвата.

Эмульсии одного расплава в другом возникают при явлениях несмесимости или при смешении. В случае когда в одном расплаве находится небольшое количество другого расплава в виде эмульсии,

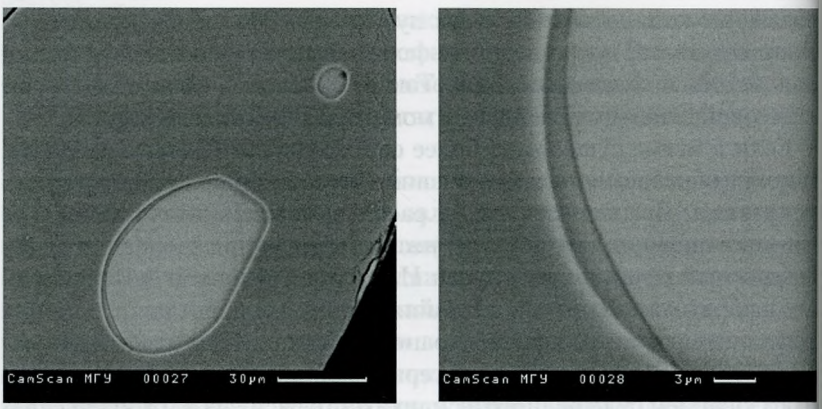


Рис. 2.33. Включение гетерофазного захвата в оливине из базальтов Срединно-Атлантического хребта, содержащее два стекла. При формировании включения в него попало два магматических расплава

отдельные капельки эмульсии могут прилипнуть к растущему из другого расплава кристаллу и образовать расплавное включение.

К эмульсионным включениям также относятся включения нефтей в кварце и флюорите. Кварц, как и флюорит, растет из водных гидротермальных растворов. Если в эту систему попадает нефть, то из-за несмесимости с водой она находится в виде эмульсии и захватывается во включения. Нефть не является минералообразующей средой для кварца или флюорита, растворимость этих минералов в нефтях ничтожна. Тем не менее эмульсионные включения нефти встречаются нередко.

Соотношение включений гомофазного и гетерофазного захвата в природных условиях остается

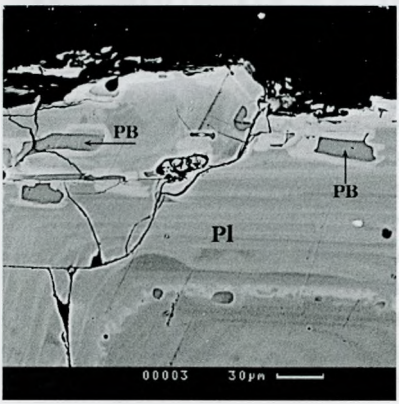


Рис. 2.34. Эмульсионные расплавные включения по зонам роста в плагиоклазе. Включения имеют риолитовый состав, тогда как плагиоклаз основной. Ключевской влк (Камчатка) [Плечов и др., 2000]

неопределенным, поскольку методических работ по этому вопросу не проводилось. При синтезе искусственных расплавных включений методом залечивания трещин в кварце доля включений гетерофазного захвата была очень велика [Плечов и др., 1999]. Были проведены три эксперимента – в недосыщенной, насыщенной и пересыщенной флюидом гаплогранитной системе. В недосыщенной флюидом системе трещины не залечивались, в насыщенной флюидом трещины залечивались, но включения не формировались. В пересыщенной флюидом системе, т. е. при наличии в системе свободной флюидной фазы, трещины залечивались очень быстро и образовывались включения. Эти эксперименты показывают, что роль механизмов гетерофазного захвата недооценена. Если расплав комбинирован с твердой фазой, то в сформировавшемся включении будут видны минералы-узники. Если расплав комбинирован с газовой фазой, то такие включения трудно отличить от расплавных.

К сложным случаям образования включений, которые морфологически сходны с первичными включениями, но их состав не отвечает составу минералообразующей среды, можно отнести:

1) плавление твердофазных включений;
2) эмульсионные включения;
3) эксолюционные включения.

Плавление твердофазных включений при вторичном нагреве породы может приводить к образованию расплавных включений. К сожалению, этому процессу и таким включениям уделено очень мало внимания в научной литературе. Состав расплава при плавлении мономинеральных включений должен отвечать котектическому минимуму между температурами плавления минерала-включения и минерала-хозяина.

Эксперименты А.Л. Перчука с коллегами [Perchuk et al., 2005] показали, что плавление вростков в метаморфических минералах может происходить при их нагреве до магматических температур (рис. 2.35).

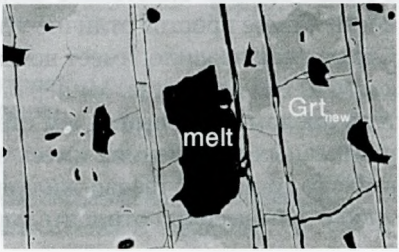


Рис. 2.35. Расплавное включение, образовавшееся при полном плавлении твердофазного включения цоизита в гранате при 1100 °С [Perchuk et al., 2005]

Рис. 2.36. Мельчайшие включения углекислоты в оливине. Авачинский влк, Камчатка

В магматических породах фиксируются случаи захвата растущими вкрапленниками микроксенолитов вмещающих пород и плавления этих микроксенолитов уже внутри зерна.

Экссолюционные включения – это включения, не отражающие никакой внешней среды, а сформировавшиеся из самого минерала. Эти включения названы Э. Рёддером по аналогии с распадами минеральных твердых растворов. Из классической петрографии хорошо известны такие проявления распадов твердых растворов, как пертиты распада в щелочных полевых шпатах, ламели распада в пироксенах и т. д. Э. Рёддер показал на примере галита, что флюид может выделяться непосредственно из структуры раннее образованного минерала и формировать флюидные включения.

Ксенокристы оливина, выносящиеся магмами из мантии, часто содержат огромное количество мелких флюидных включений. В этих включениях содержится практически чистая углекислота. Оливин не мог кристаллизоваться из углекислоты, но мог содержать ее. Возможно, эти включения CO_2 являются экссолюционными и их формирование вызвано уменьшением давления при подъеме магмы.

Начинающие исследователи часто путают стекловатые расплавные включения с флюидными включениями. Действительно, стекловатые включения представляют стекло с газовым пузырьком, а газово-жидкие включения часто содержат газовый пузырек и жидкость. Самое простое отличие этих включений – оптический рельеф. Стекло, как правило, имеет показатель преломления выше, чем жидкость и, тем более, газ. Минерал-хозяин, как правило, имеет показатель преломления выше, чем стекло. Поэтому стекло в стекловатых расплавных включениях имеет низкий или средний отрицательный рельеф, тогда как газово-жидкие включения имеют либо высокий, либо очень высокий отрицательный рельеф.

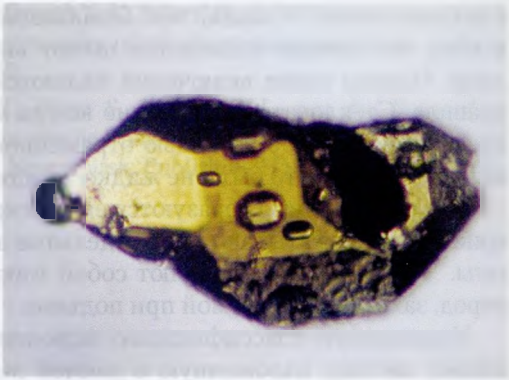


Рис. 2.37. Стекловатые расплавные включения, содержащие риолитовое стекло в железистом оливине (Fo5). [Portnyagin et al., ACROFI, 2010]

Интересные включения в железистом оливине из риолитов Геклы (Исландия) были показаны в октябре 2010 г. на конференции ACROFI М.В. Портнягиным (рис. 2.37). Железистый оливин имеет показатель преломления выше, чем магнезиальный,

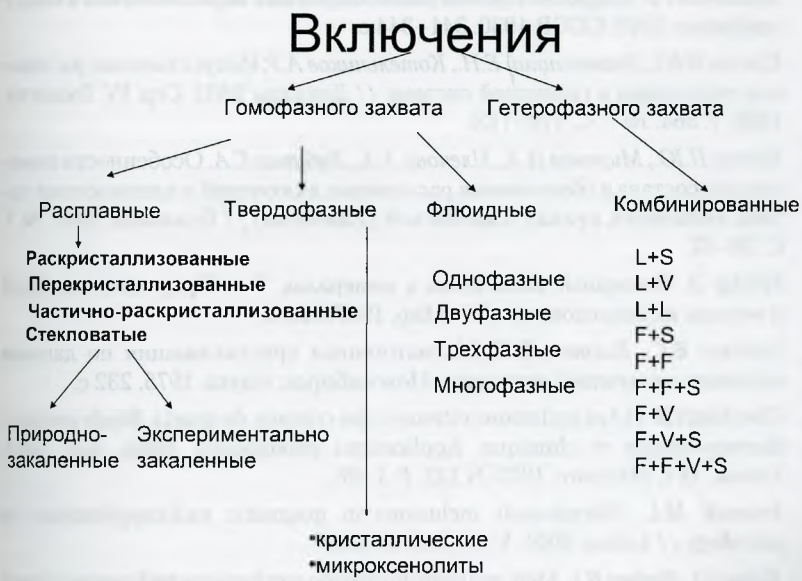


Рис. 2.38. Классификационная схема для включений в минералах: L – расплав; S – твердая фаза; V – газ; F – флюид

а кислые стекла – ниже, чем базальтовые. Это сочетание привело к тому, что данные включения имеют высокий отрицательный рельеф. Однако такие включения являются редким исключением из правила. Стекловатое включение всегда можно вывести на поверхность и убедиться с помощью отраженного света или электронного микроскопа, что это были не жидкость или газ.

Микроксенолиты образуются внутри кристаллов, когда растущим кристаллом захватываются не отдельные зерна, а минеральные агрегаты. Часто они представляют собой микрофрагменты вмещающих пород, захваченные магмой при подъеме.

Упрощенную классификацию включений в минералах по их фазовому составу, изложенную в данной лекции, можно представить в виде схемы (рис. 2.38).

Использованная литература

1. *Леммлейн Г.Г.* Коррозия и регенерация кварцевых вкрапленников в кварц-порфирах. ДАН СССР, 1930. 341–344 с.
2. *Плечов П.Ю., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р.* Искусственные расплавные включения в гранитной системе // Доклады РАН. Сер. IV. Геология. 1999. Т. 364. № 1. С. 110–113.
3. *Плечов П.Ю., Миронов Н.Л., Плечова А.А., Хубуная С.А.* Особенности химического состава и образования расплавных включений в плагиоклазах потока Апахончич, вулкан Ключевской (Камчатка) // Геохимия. 2000. № 1. С. 39–47.
4. *Рёддер Э.* Флюидные включения в минералах. Т. 1: Природа включений и методы их исследования, М.: Мир, 1987. 560 с.
5. *Соболев В.С., Костюк В.П.* Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975. 232 с.
6. *Clocchiatti R.* () Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz. Étude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques. Mém. Soc. Géol. France, LIV, Mémoire. 1975. N 122. P. 1–96.
7. *Frezzotti M.L.* Silicate-melt inclusions in magmatic rocks:applications to petrology // Lithos. 2001. V. 55. P. 273–299.
8. *Kohut E.J., Nielsen R.L.* Melt inclusion formation mechanisms and compositional effects in high-An feldspar and high-Fo olivine in anhydrous mafic silicate liquids // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. № 147. P. 684–704.

9. *Perchuk A.L., Burchard M., Maresch W.V., Schertl H.-P.* (2005). Fluid-mediated modification of garnet interiors under ultrahigh-pressure conditions // Terra Nova. 2005. N 17. P. 545–553.

10. *Portnyagin M.V., Hoernle K., Storm S., Mironov N.L., van den Bogaard C.* Water-rich melt inclusions in olivine from silicic icelandic rock. Abstracts of ACROFI III and TBG XIV, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2010. 286 p.

Лекция 3

МОРФОЛОГИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ. ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ ПОСЛЕ ЗАХВАТА

Морфология флюидного или расплавного включения зависит от механизма его образования, от режима остывания зерна вместе с включением после захвата и от свойств минерала-хозяина. Механизмы образования включений были рассмотрены в предыдущей лекции. В этой лекции более подробно рассматриваются процессы, происходящие с включением после его консервации, и морфологические особенности включений в разных минералах. Преимущественное внимание будет уделяться расплавным включениям, так как их морфология и процессы кристаллизации в них явно недостаточно описаны в существующей научной и учебной литературе.

В момент консервации расплавного включения в нем находится только магматический расплав. Если сразу после формирования включения зерно вместе с включением попало на поверхность Земли, то закалка будет быстрой, весь магматический расплав превратится в вулканическое стекло и образуются стекловатые расплавные включения. На приведенной схеме (рис. 3.1) это соответствует закалке на стадии а. При медленном остывании зерна в магматическом очаге даже в течение непродолжительного времени в нем будет образовываться усадочный пузырек.

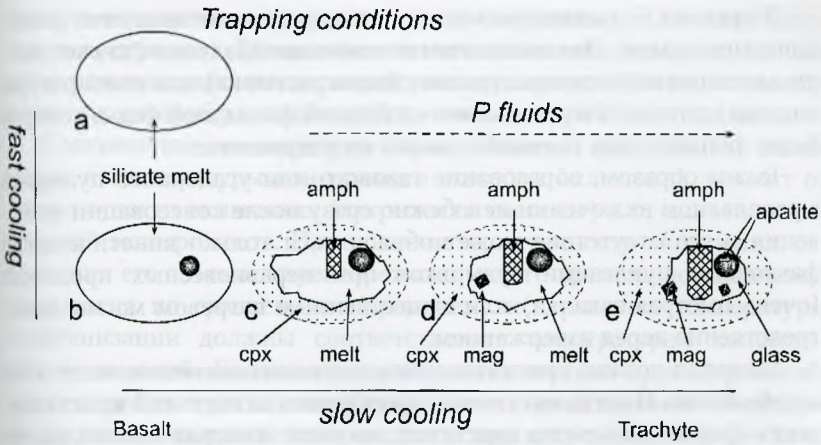


Рис. 3.1. Пример, демонстрирующий эволюцию расплавных включений в клинопироксене щелочных базальтов вулкана Этна (Сицилия) [Frezzotti, 2001]. После захвата включения на стенки кристаллизуется более 30% клинопироксена, прежде чем образуются центры нуклеации других минералов. Такая кристаллизация повышает содержание H_2O в остаточном расплаве, и начинает кристаллизоваться амфибол. При дальнейшем возрастании содержания летучих образуются новые дочерние минералы, апатит и магнетит. При этом центр нуклеации кристалла апатита образовался на границе с газовым пузырьком. В результате первоначально захваченный базальтовый расплав эволюционировал до трахитового, насыщенного летучими (например, Cl > 1% вес.)

Причин возникновения усадочного пузырька в расплавном включении несколько

Во-первых, коэффициенты термического расширения у расплавов выше, чем у минералов. Это означает, что при остывании объем минерала-хозяина (и общий объем включения) уменьшится незначительно, тогда как объем расплава во включении будет уменьшаться гораздо сильнее.

Во-вторых, кристаллизация минералов из расплава внутри включения имеет отрицательный объемный эффект (обычно около 20%). В расплавных включениях первым обычно кристаллизуется минерал-хозяин на стенках включения (стадия b на схеме), что может быть незаметно при оптическом изучении.

В-третьих, большинство магм в земных условиях являются флюи донасыщенными. Это означает, что снижение давления (за счет кри сталлизации или температурного сжатия расплава) или температур должно приводить к выделению свободной флюидной фазы, котора будет формировать газовый пузырек во включении.

Таким образом, образование газового или усадочного пузырьк в расплавном включении неизбежно сразу после консервации вклю чения и его отсутствие может объясняться только кинетическим факторами нуклеации пузырьков при неравновесных процесса (очень быстрая закалка) или существенным нагревом магмы непо средственно перед извержением.

Минерал-хозяин, кристаллизуясь на стенки включения, меняет его морфологию. Иногда включение приобретает за счет этой кристалли зации форму обратного кристалла, но чаще минерал-хозяин расте выпуклыми поверхностями, как показано на приведенной схеме (ста дия с). Следует отметить, что до появления первого дочернего кри сталла внутри включения на его стенках может закристаллизоватьс до 30% минерала-хозяина, существенно изменив его видимый объем форму и состав. Поэтому даже в стекловатых расплавных включени ях не стоит отождествлять составы измеренных стекол с составам захваченного расплава.

На приведенном примере показано (стадия с), что первой дочер ней фазой во включении стал амфибол. Кристаллизация амфибол показывает высокие концентрации флюида внутри включения, кото рые могут быть гораздо выше, чем в исходно захваченном расплаве так как включение в целом является закрытой системой и сохраняет весь флюид, который был в захваченном магматическом расплаве.

Важная характеристика закрытой системы – возможность обра тимости процесса. В приведенном примере на стадии d наблюдается частично раскристаллизованное расплавное включение с дочерними кристаллами амфибола, апатита и рудного минерала, в котором объем стекла составляет менее 15% от первоначально захваченного магма тического расплава. Если это включение начать нагревать, то на месте стекла образуется магматический расплав, потом в нем растворится апатит, затем рудные минералы и амфибол, т. е. нагревом включения мы из состояния e можем вернуть его к состоянию b. Мы можем зака лить его при температуре, соответствующей состоянию b, и получи стекловатое экспериментально закаленное расплавное включени Также мы можем продолжить его нагрев. Объем усадочного пузырь

будет уменьшаться, и пузырек исчезнет полностью, включение перейдет в состояние а. Момент исчезновения газового пузырька при нагреве называется гомогенизацией расплавного включения, а температура, при которой это происходит, – температурой гомогенизации.

Соответствие температуры гомогенизации расплавного включения и температуры консервации этого же включения зависит от герметичности включения (закрытости системы) и от кинетических условий эксперимента. При условии герметичности включения, сохранения его объема и пренебрежимо малого времени установления равновесия по сравнению с временем эксперимента температуры гомогенизации должны соответствовать температурам консервации включений. Большая скорость относительно других реакций, происходящих в расплавных включениях, присуща выделению при охлаждении и поглощению расплавом при нагреве флюидной фазы. Поэтому важно определить, был ли магматический расплав флюидонасыщенным в момент его консервации. Критерием флюидонасыщенности магматического расплава является присутствие свободной флюидной фазы в магме.

Если был захвачен флюидонасыщенный расплав, то любое остывание системы приводит к выделению газового пузырька внутри включения, даже если температура понизилась на доли градуса.

Температура гомогенизации соответствует температуре захвата включения при двух условиях:

1) все реакции в данном расплавном включении обратимы; нагревая, мы получили ту же последовательность, только в обратном порядке, что была и при остывании;

2) расплав в момент захвата должен был быть флюидонасыщенным.

Для исследований расплавных включений часто используется не полная гомогенизация, а гомогенизация по последнему кристаллу. Гомогенизация по последнему кристаллу соответствует состоянию b на схеме – все дочерние кристаллы растворены, во включении остается только расплав и газовый пузырек.

На приведенных фотографиях (рис. 3.2) показано одно и то же включение до и после термометрического закалочного эксперимента. На верхней фотографии видно частично раскристаллизованное расплавное включение в оливине. Слева внизу виден кристаллик хромистой шпинели, обрастающей каймой герцинита. Газовый пузырек относительно большой и имеет неправильную форму. После нагрева

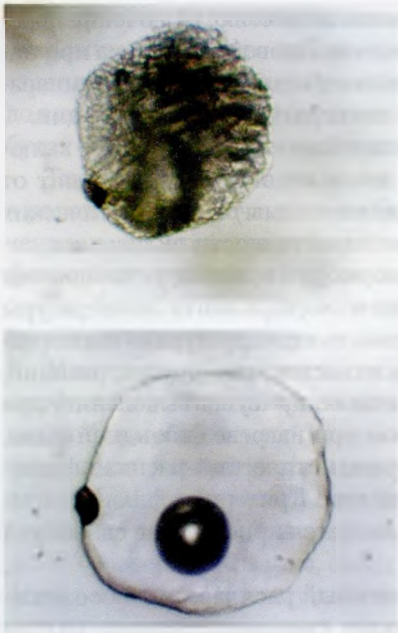


Рис. 3.2. Расплавное включение в оливине до (верхнее) и после (нижнее) закалочного эксперимента. Ключевской вулкан

и закалки во включении осталось только стекло, газовый пузырек меньшего размера и зерно хромистой шпинели. При дальнейшем нагреве зерно хромистой шпинели не меняет свою форму и размеры, т. е. оно, скорее всего, было захвачено во включение вместе с расплавом и является минералом-узником. После гомогенизации по последнему кристаллу и закалки получается стекловатое расплавное включение.

Стекловатые включения путем шлифования зерна можно вывести на поверхность зерна и затем отполировать эту поверхность. Это дает возможность локального анализа различными методами. Раскристаллизованное включение также можно было бы вывести на поверхность зерна, но существует огромное количество технических сложностей анализа разнородной смеси нескольких фаз. К примеру, в микрозондовом анализе возникают очень большие погрешности за счет того, что разные фазы имеют разные электронные плотности. Сначала проще включение нагреть, получить стекло и потом уже его анализировать. К тому же эксперименты по нагреву и гомогенизации включений дают возможность оценить температуру их консервации.

Метод гомогенизации является основным методом работы с расплавными включениями. Еще раз отмечу, что он основан на обратимости реакций кристаллизации и выделения газовой фазы. При нагреве происходит обратное плавление кристаллических фаз и уменьшение объема газового пузырька. При условии гомофазного захвата и флюидонасыщенности захваченного магматического расплава исчезновение газового пузырька происходит при температуре консервации включения.

При формировании флюидных включений, в отличие от расплавных, как правило, консервируется одна фаза, но ее разделение на две фазы происходит не сразу после консервации, а при более низкой температуре. Для флюидных включений тоже существует метод гомогенизации, но температуры гомогенизации заведомо ниже, чем температуры консервации включений.

Большое значение для изучения расплавных и флюидных включений имеет минерал-хозяин (host mineral). Для различных минералов характерны различные преобладающие механизмы формирования включений, различная способность к консервации включений и сохранению их герметичности, различные формы взаимодействия с материалом включений после их консервации. Иногда различаются даже методики исследования для разных минералов. Минерал-хозяин является контейнером для включений, который может быть либо хорошим, либо плохим. Сохранность включений зависит от того, в каких минералах находятся включения.

Последние годы в научной литературе активно обсуждается диффузионный обмен между минералом-хозяином и включением после консервации, но до закалки. Оказывается, за счет диффузионного обмена состав включения может существенно меняться. От минерала-хозяина зависит состав граничного слоя расплава, который попадает в образующиеся включения.

Можно сказать, что хорошими контейнерами являются минералы без спайности, с простым химическим составом и устойчивые в широком диапазоне температур и давлений. Исследование включений гораздо проще проводить в прозрачных минералах, чем в непрозрачных. Для изучения включений предпочтительнее породообразующие минералы.

Классическим контейнером для изучения расплавных включений является оливин.

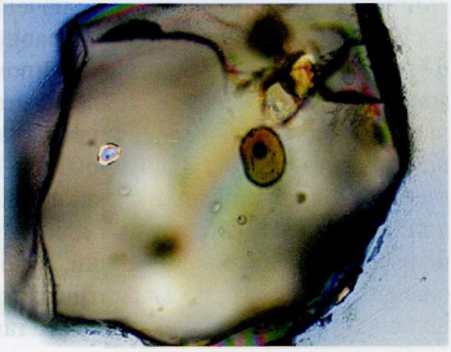


Рис. 3.3. Стекловатое расплавное включение в оливине из базальтов. В левой части кристалла хорошо видно твердофазное включение клинопироксена. Камчатка (фото М.В. Портнягина)

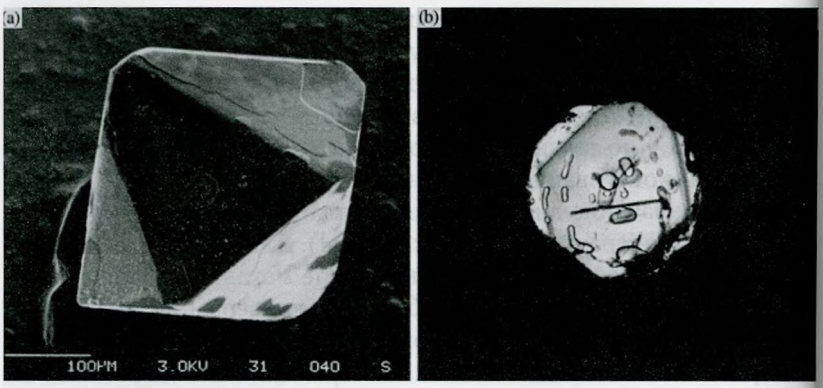


Рис. 3.4. Идиоморфный кристалл кварца и расплавные включения в нем. Алид, Эритрея, Северная Африка [Lowenstern et al., 1997]

Для оливина разработано много методик, позволяющих оценивать составы расплавов по составам стекол и корректировать эти составы, учитывая влияние различных факторов на составы включений. Оливин кристаллизуется в широком наборе пород, обычно представляет ранние этапы кристаллизации. Другой классический контейнер для включений – кварц.

В базальтовых системах обычно предпочтение отдается расплавным включениям в оливине, в риолитовых – в кварце. В последние годы активно изучаются включения в цирконе. Циркон очень устойчивый минерал и может сохранять расплавные и флюидные включения миллиарды лет, даже если вся остальная порода уже полностью разрушена.

Приведенный пример (рис. 3.4) кварца из пирокластики вулкана Алид показывает, как много включений может быть в одном зерне.

Изучение морфологии расплавных включений может дать информацию об условиях их формирования. В очень редких образцах можно найти идеальные стекловатые включения, гораздо чаще включения отражают комплекс различных процессов, происходивших во время и после их формирования. Изучение морфологии включений позволяет определить, какие включения могут быть пригодны для получения необходимой для решения поставленной задачи информации. Описаны методики, в которых монофракцию минерала сначала нагревают до магматических температур, а потом изучают включения в минералах. Но при таком подходе теряется большая

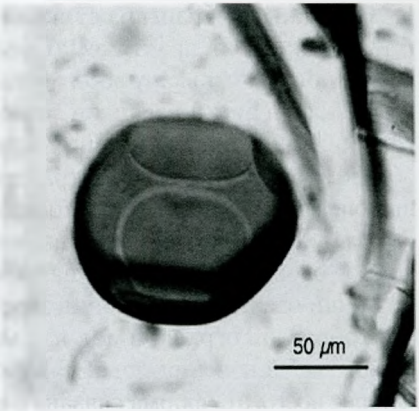


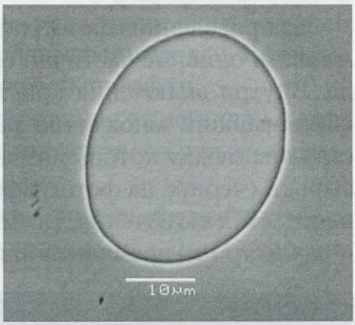
Рис. 3.5. Включение в оливине, имеющее грани обратного кристалла

часть информации о характере включения и условиях его формирования. Изучение включений до термометрических и закалочных экспериментов необходимо для понимания характера информации, определяемого по данному включению с помощью эксперимента.

Ниже рассматриваются включения в различных минералах, но большая часть методических вопросов будет показана на включениях в оливине, так как для включений в оливине эти вопросы наиболее проработаны.

Включения в оливине. Как правило, после захвата включение принимает форму обратного кристалла. В оливине включения также имеют овальную или яйцеобразную форму. Границы быстро закаленного стекловатого расплавного включения ровные, отношение длины к ширине небольшое.

Два включения, показанные на рис. 3.6, имеют очень характерные для оливина очертания.



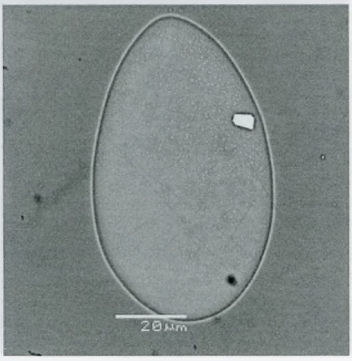


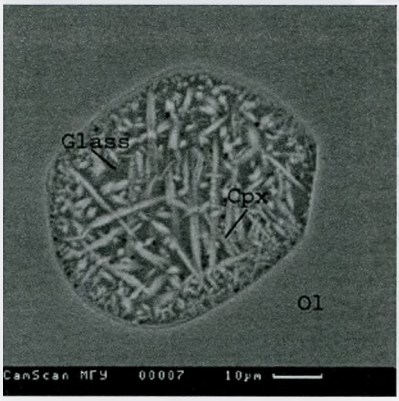
Рис. 3.6. Изображение расплавных включений в оливине, выполненное в отраженных электронах. Верхнее включение полностью стекловатое, в нижнем включении виден очень маленький усадочный пузырек и кристаллик шпинели, являющийся минералом-узником. Вулкан Средний (Камчатка), извержение ~ 9000 л. н. Обр. ПК-07/100

Оливины отобраны из вулканического пепла, они были очень быстро закалены и практически полностью стекловатые. Отсутствие усадочного пузырька говорит о том, что остывание между консервацией включений и закалкой было незначительным. Также незначительной была кристаллизация оливина на стенки включения. Таким образом, приведенные фотографии могут служить примером формы включений в оливине сразу после их консервации.

Является ли форма этих включений обратной огранкой или нет вопрос сложный. Несмотря на то что для некоторых оливинов также присущи овальные очертания зерен, скорее всего, эта форма не является обратной огранкой, так как мы можем встретить разноориентированные включения подобной формы в одном и том же кристалле. Скорее всего, эта форма связана с механизмом залечивания дефектов в кристаллах оливина при формировании включения.

После консервации включения в нем может происходить кристаллизация минерала-хозяина на стенки включения и дочерних фаз внутри включения. За счет кристаллизации на стенках включения оно меняет свою форму.

На приведенной фотографии (рис. 3.7) включение за счет кристаллизации оливина частично сформировало грани обратного кристалла. Внутри включения кристаллизовался дочерний клинопироксен, образовавший множество разноориентированных игольчатых кристаллов, между которыми находится остаточное стекло. Газовые пузырьки (черное на фотографии) очень маленькие и находятся в разных частях включения. Возможно, это означает, что кристаллизация шла быстро во время излияния лавы на поверхность.



В данном случае расплавное включение играло роль маленькой магматической камеры, в которой можно определить порядок и направленность кристаллизации. Включение также представляет собой готовую экспериментальную ампулу. При подготовке

Рис. 3.7. Частично раскристаллизованное включение в оливине. Поток Апахончич, вулкан Ключевской. Изображение в отраженных электронах

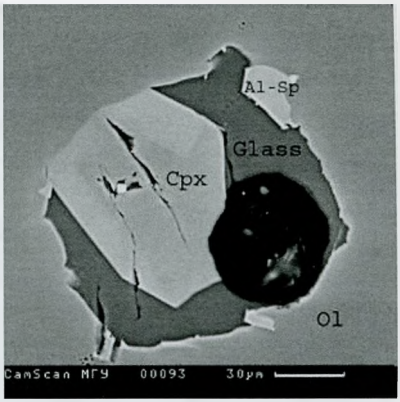


Рис. 3.8. Частично раскристаллизованное включение в оливине. Поток Булочка, вулкан Ключевской. Изображение в отраженных электронах

эксперимента шихту обычно помещают в платиновые ампулы и заваривают. Оливин, в отличие от платины, прозрачен, и мы можем посмотреть результаты экспериментов, которые поставила сама природа, не вскрывая ампулу. Природа сделала ампулу из оливина, провела эксперимент, закалила продукты эксперимента.

На следующей фотографии (рис. 3.8) представлено частично раскристаллизованное включение с другой морфологией дочерних кристаллов. Клинопироксен образовал во включении один большой дочерний кристалл, газовый пузырек хорошо сформирован. Во включении виден кристалл дочерней герцинитовой шпинели.

Очертания кристалла показывают, что оливин кристаллизовался на стенки включения в существенных количествах, но при этом форма обратного кристалла не сформировалась.

На следующем примере (рис. 3.9) можно увидеть дендритные кристаллы клинопироксена, образующие структуры, подобные колосниковым структурам в хондритах. Во включении есть один большой газовый пузырек и маленькие субмикронные пузырьки между ветвями дендритов. Общие очертания включения имеют отдельные черты обратного кристалла, но сохраняют также и овальные контуры.

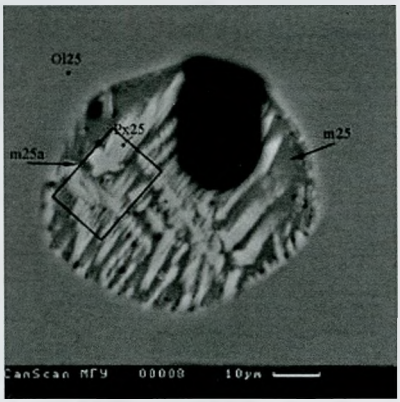


Рис. 3.9. Частично раскристаллизованное включение в оливине. Вулкан Ключевской. Изображение в отраженных электронах

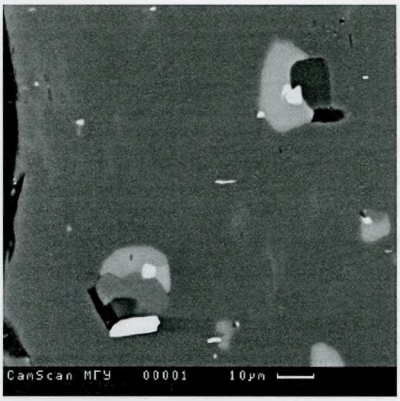


Рис. 3.10. Полностью раскристаллизованные расплавные включения в оливине из кугдитов, Гулинский массив [Расс, Плечов, 2000]

Полностью раскристаллизованные включения в оливине, как правило, имеют неправильную форму. Их можно отличить от твердофазных включений по наличию усадочного пузырька и по более-менее постоянному набору фаз. На приведенной фотографии (рис. 3.10) видно несколько расплавных включений в кугдитах (оливин-мелилитовых породах) Гулинского массива. Повторяющимися дочерними фазами в каждом из включений являются монтичеллит, клинопироксен, нефелин и перовскит. Различные пропорции этих минералов во включениях на фотографии объясняются различной конфигурацией кристаллов в конкретном включении.

На приведенной фотографии (рис. 3.11) видно, что стекловатые расплавные включения могут иметь угловатую форму. Чаще всего эта форма напоминает острый ромб со скругленными тупыми углами, форма может быть и шестиугольной. На фотографии хорошо видно, что часть включений ориентирована параллельно оси *c* кристалла. Более мелкие включения ориентированы произвольно.

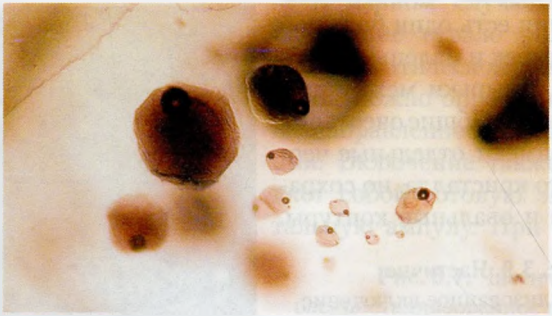


Рис. 3.11. Стекловатые включения в оливине, имеющие элементы обратного кристалла. Седанкинский Дол, Камчатка (обр. ПК-02-20)

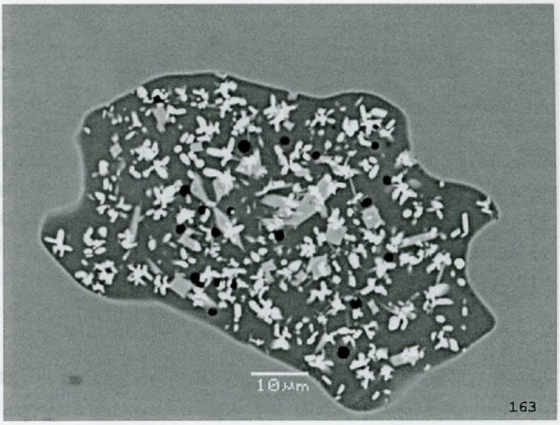


Рис. 3.12. Частично раскристаллизованное расплавное включение в оливине, имеющее и заливообразные очертания. Базальты Седанкинского Дола (Камчатка). Обр. ПК07/100

В оливине часто встречаются включения неправильной формы, имеющие бухтообразные границы с минералом-хозяином (рис. 3.12). Такие формы включений могут быть связаны с их формированием в зонах резорбции (растворения) оливина или с подплавлением ранее захваченного и раскристаллизованного расплавного включения. Мелкие пузырьки указывают на то, что это включение было более раскристаллизованным, чем в настоящий момент.

Фотография на рис. 3.13 уже демонстрировалась в предыдущей главе. Теперь можно рассмотреть ее более детально. Хорошо видно, что ксенокрист оливина претерпел растворение и переуравновешивание с более магнезиальным и, по-видимому, более горячим расплавом. Об этом свидетельствует новообразованная кайма более магнезиального (более темного на фотографии) оливина. В этой кайме образуется большое количество расплавных включений. Растворение шло не только по краям зерен, но и внутри за счет туннельной миграции расплава по зернам. Видно, что включения внутри

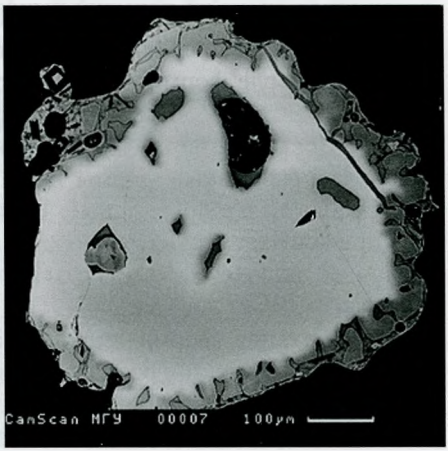


Рис. 3.13. Растворение оливина с образованием расплавных включений

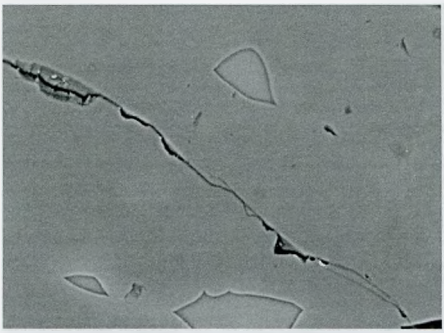


Рис. 3.14. Стекловатые расплавные включения в оливине, образовавшиеся за счет миграции расплава по зерну ранее сформированного вкрапленника. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. ПК-07/100

зерна приурочены к зонам более магнезиального оливина, образовавшегося за счет реакции с проникшим внутрь зерна расплавом. Эти включения образовались позже формирования вкрапленника оливина, они не отвечают условиям кристаллизации вкрапленника и могут быть классифицированы как вторичные. С другой стороны, исследуя составы минерала-хозяина, в данном случае можно практически однозначно сказать, что включения приурочены к этапу попадания вкрапленника в новую магму, и можно определить состав оливина, который кристаллизовался из этой новой магмы. В таком случае включения можно отнести к псевдовторичным, имеющим признаки вторичных включений, но отвечающим определенному этапу кристаллизации минерала.

Включения, образующиеся при миграции расплава, обычно имеют неправильную форму с острыми углами, направленными согласно трещине или зоне, по которой происходила миграция (рис. 3.14). Зоны миграции часто выявляются по другому составу минерала-хозяина. В оливине после формирования таких включений со временем могут происходить преобразования, затушевывающие первоначальную картину. Состав оливина-хозяина может выравниваться за счет диффузии. Неправильные формы включений со временем тоже могут преобразоваться в правильные. Если включение существует в оливине при магматических температурах достаточное время, то выступающие во включение участки оливина начинают растворяться и это вещество отлагается в заливах.

Неправильная форма включений в оливине может возникать не только при миграции расплава, но и при существенной степени раскристаллизации за счет большого количества оливина, кристаллизовавшегося на стенки. Но чаще всего неправильная форма включений

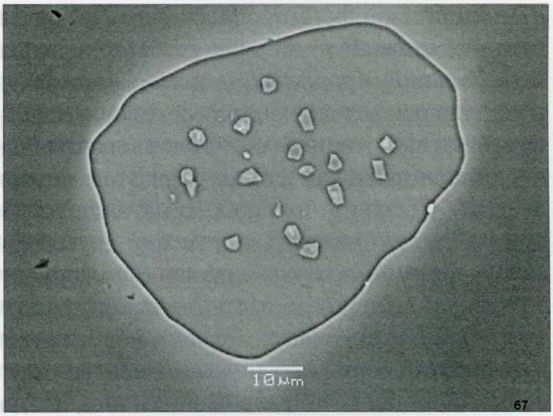


Рис. 3.15. Частично раскристаллизованное включение в оливине. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. ПК-07/100

в оливинах говорит о быстрых процессах, связанных с растворением.

В следующем приведенном примере (рис. 3.15) в расплавном включении закалкой зафиксировано самое начало кристаллизации дочерней фазы. Оливин-хозяин уже кристаллизовался на стенках включения, что видно по морфологии роста на границе включения с оливином.

Более того, оливин кристаллизовался и в момент начала роста дочернего клинопироксена. Об этом свидетельствует отсутствие центров нуклеации клинопироксена в слое шириной около 10 мкм на контакте с оливином. Мелкие кристаллики клинопироксена зональны, причем зональны по-разному, что отражает сложные процессы нуклеации во включениях. Нуклеация дочерних фаз обычно начинается либо в центральной части включения, либо на границах фаз. Если во включении есть газовый пузырек, то очень часто дочерние фазы начинают расти по границе газового пузырька.

На следующей фотографии (рис. 3.16) показано стекловатое расплавное включение, в котором усадочный пузырек еще

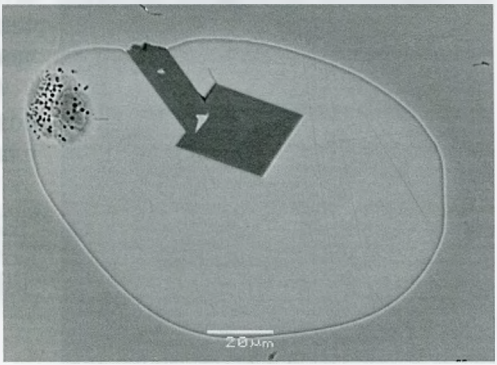


Рис. 3.16. Включение гетерофазного захвата в оливине, состоящее из стекла и кристаллов-узников плагиоклаза. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. ПК-07/100

не полностью сформировался (его местоположение можно определить по множеству мелких газовых пузырьков). Трудно предполагать большой процент кристаллизации во включении, если усадочный пузырек только начал формироваться. Кристаллизация оливина на стенки включения была не очень значительной, так как сохранилась первичная овальная форма. При этом внутри включения находятся два относительно больших кристалла плагиоклаза. В удлиненном кристаллике плагиоклаза и между двумя кристалликами содержится стекло, гораздо более яркое в отраженных электронах, чем стекло в самом включении, т. е. стекло в плагиоклазе отличается по составу от стекла во включении. Кристаллы плагиоклаза не могли вырасти внутри включения, а были захвачены вместе с расплавом, т. е. включение является комбинированным или, по принятой классификации, включением гетерофазного захвата. Кристаллы плагиоклаза в этом включении являются минералами-узниками, что доказывается:

1) включениями стекла другого состава внутри плагиоклаза;

2) отсутствием резкой зональности, характерной для дочерних фаз;

3) большим относительным объемом плагиоклаза во включении и отсутствием плагиоклаза в стекловатых расплавных включениях этого же образца;

4) отсутствием нуклеации по центру и около границы газового пузырька.

Удлиненный кристалл плагиоклаза на приведенной фотографии (рис. 3.16) прилип к поверхности оливина во время его роста и создал дефект поверхности, который, возможно, послужил причиной возникновения включения. Поэтому можно сказать, что верхняя на фото сторона включения сформировалась раньше, чем нижняя.

В следующем приведенном примере (рис. 3.17) расплавное включение в оливине

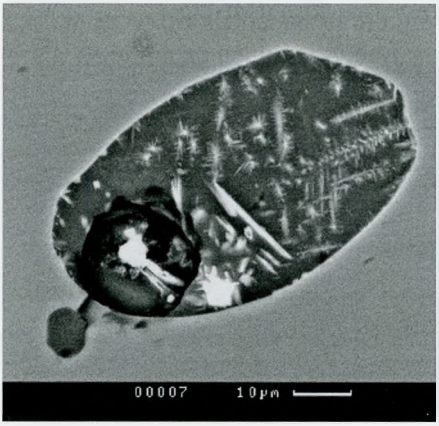


Рис. 3.17. Начало раскристаллизации расплавного включения в оливине вершинного извержения 1994 г. Ключевского вулкана. Фотография Н.Л. Миронова

начинает кристаллизоваться с образованием дендритов клинопироксена по всему объему включения. В верхней части фотографии они более тонкие, ближе к газовому пузырьку образуются игольчатые кристаллики. Рядом с крупным включением расположено совсем мелкое (около 5 мкм в диаметре), в котором отсутствуют признаки кристаллизации дочерних фаз. По-видимому, магматический расплав, захваченный во включение, уже содержал центры нуклеации клинопироксена, что позволило ему кристаллизоваться. В мелкое включение таких центров не попало, и оно осталось стекловатым. Таким образом, кристаллизация дочерних фаз во включении зависит от размера включения. Чем меньше включение, тем труднее ему начать раскристаллизовываться и тем меньше вероятность попадания центров нуклеации вместе с расплавом при формировании расплавного включения. В одном и том же образце, даже в одном и том же зерне можно найти включения с различной степенью раскристаллизации.

Красивые, частично раскристаллизованные включения встречены в оливинах из оливин-анортитовых кумулятов низкокалиевых островодужных серий (рис. 3.18). Эти включения в проходящем свете практически непрозрачны, и их легко спутать с выделениями рудного минерала. Непрозрачность обусловлена высокой степенью раскристаллизации и многочисленными дендритными кристаллами амфибола и клинопироксена, пронизывающими все включение. Твердофазные включения титаномагнетита в этих же образцах имеют сходные размеры и форму. Но титаномагнетит имеет четкие границы, а на краях раскристаллизованных расплавных включений можно разглядеть отдельные мелкие кристаллы дочерних фаз, поскольку на краях толщина включения меньше.

Рассмотренные примеры дают возможность различить минералы, захваченные вместе с расплавом, и минералы, выросшие внутри включения.

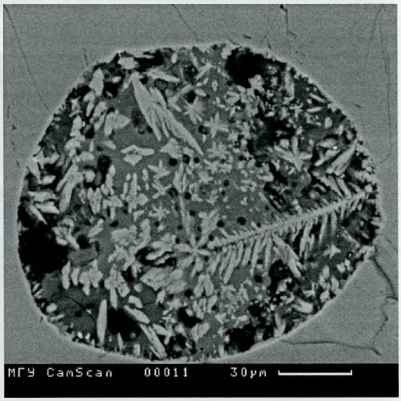


Рис. 3.18. Частично раскристаллизованное включение в оливине из алливалитов (оливин-анортитовых крупнокристаллических пород), Камчатка. Обр. С-305/7 [Плечов и др., 2008]

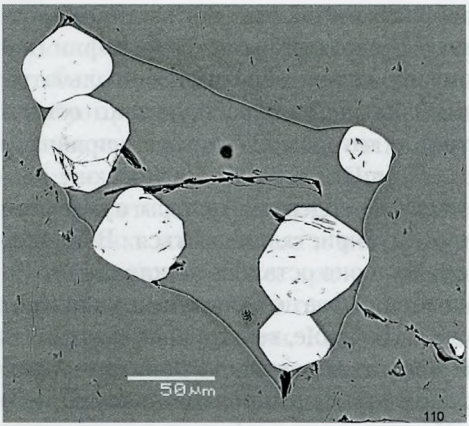


Рис. 3.19. Кристаллы-узники шпинели во включении гетерофазного захвата. Базальты Седанкинского Дола Камчатка. Обр.ПК-07/118

Кристаллы-узники (минералы-узники) – это кристаллы, находившиеся в магматическом расплаве в момент захвата расплавного включения. **Дочерние кристаллы** (дочерняя фаза, дочерний минерал, *англ.* Daugther phase) – это кристаллы, выросшие внутри расплавного включения после его изоляции от внешнего расплава.

На приведенной фотографии (рис. 3.19) видны многочисленные кристаллы-узники хромшпинелида, захваченные во включении с магматическим расплавом. Неправильная форма этого включения обусловлена местом присоединения кристаллов шпинели к растущей грани оливина. Газовый пузырек, очень маленький по сравнению с объемом включения, свидетельствует о несущественной степени кристаллизации. Это и очень большая объемная доля шпинелида в включении служат аргументами в пользу того, что шпинель захвачена вместе с магматическим расплавом.

Приведенная фотография (рис. 3.20) комбинированного (магматический расплав и хромшпинелид) интересна тем, что, помимо шпинелей-узников, в включении присутствует дочерний клинопироксен

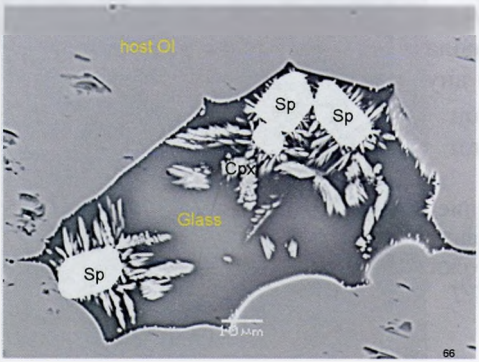


Рис. 3.20. Начало кристаллизации дочернего клинопироксена во включении гетерофазного захвата (магматический расплав и хромшпинелид). Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр.ПК-07/118

Затравками для роста кристаллов клинопироксена являлись кристаллы хромшпинелида. При нагреве такого включения во время эксперимента клинопироксен и часть оливина со стенок включения растворятся в магматическом расплаве при температурах, близких к температуре формирования включения. Количество хромшпинелида при этом не будет заметно уменьшаться даже при перегреве включения на десятки градусов относительно температуры формирования.

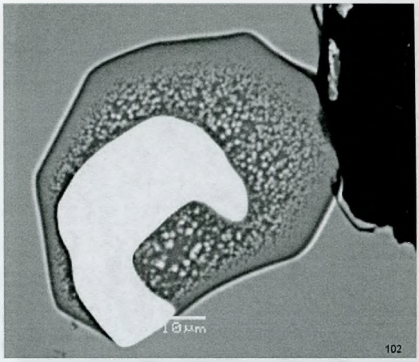


Рис. 3.21. Частично раскристаллизованное включение гетерофазного захвата (магматический расплав и хромшпинелид). Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр.ПК-07/118

На приведенной фотографии комбинированного включения (рис. 3.21) видно крупное зерно хромшпинелида и начало раскристаллизации магматического расплава внутри включения. Кристалл-узник хромшпинелида практически не оказывает влияния на положение области раскристаллизации. Форма границ включения и 10-микронная зона, свободная от центров нуклеации около контакта с оливином, свидетельствуют о том, что оливин продолжал кристаллизоваться на стенки включения во время начала формирования дочерних фаз. Форма кристалла-узника хромшпинелида, возможно, свидетельствует о его растворении после консервации включения. Несмотря на кажущееся «инертное» поведение кристалла-узника, магматический расплав в комбинированных включениях может сильно отличаться от магматического расплава в расплавных включениях этого же образца. Поэтому важно выявлять комбинированные включения на стадии первичного описания и избегать их использования для получения данных о составах магматических расплавов. Дочерние фазы преимущественно формируются в центральных частях включений, тогда как во всех рассмотренных примерах минералы-узники контактируют со стенкой включения, часто врастая в нее за счет кристаллизации минерала-хозяина. Такое положение кристаллов внутри включений может служить критерием распознавания

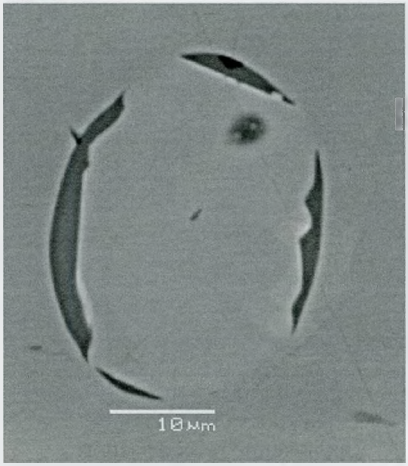


Рис. 3.22. Комбинированное включение (клинопироксен и магматический расплав) в оливине. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. 07-100

кристаллов-узников и комбини рованных включений.

Комбинированные включени могут быть с преобладанием ма матического расплава и с преоб ладанием кристаллов-узнико На приведенной фотографи (рис. 3.22) кристалл клинопи роксена был захвачен растущи оливином вместе с магматиче ским расплавом. Его форма пока зывает, что клинопироксен кри сталлизовался из магматическог расплава и после консервации включения. Использовать тако комбинированное включение ка твердофазное в целях геотермоба рометрии не рекомендуется.

На фотографии (рис. 3.23) хорошо видна зональност в кристалле-узнике плагиокла в комбинированном включении в оливине. В нижней части фото графии плагиоклаз, примыкающий к оливину, незонален, тогда ка в верхней части, примыкающей к мениску расплава, отмечается кайм плагиоклаза другого состава. Формирование каймы плагиоклаза мог ло происходить из магматического расплава до или после консерва ции включения. Какой имен но плагиоклаз был в равно весии с окружающим оливи ном, не ясно.

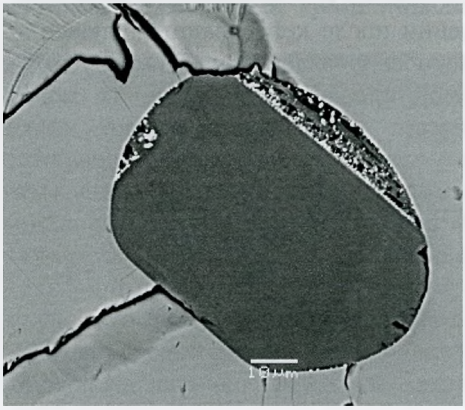


Рис. 3.23. Комбинированное включение (плагиоклаз и магматический расплав) в оливине с преобладанием твердой фазы в момент формирования включения. Базальты Седанкинского Дол Камчатка. Обр. ПК-07/118

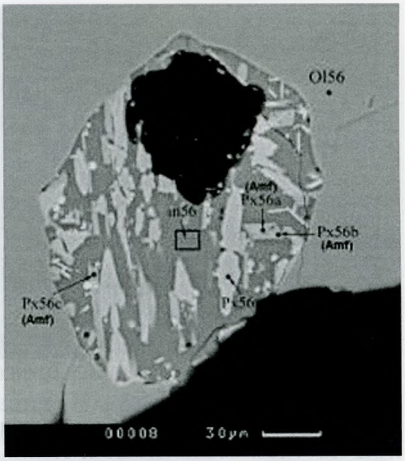


Рис. 3.24. Микроксенолиты вмещающих пород в оливине. Ключевской вулкан, Камчатка

В оливине могут консервироваться микроксенолиты вмещающих пород. Чаще всего они имеют неправильную угловатую форму, но на приведенной фотографии (рис. 3.24) их форма напоминает форму расплавного включения. Отличить такие микроксенолиты от расплавных включений иногда можно по обилию рудного минерала, который образуется при ороговиковании микроксенолитов, попадающих в магматический расплав, и следов подплавления и реакции с оливином по краям включения. Магматический расплав, образующийся при частичном плавлении микроксенолита в присутствии оливина, фиксируется в этом включении в виде стекла.

Эти микроксенолиты можно распознать, так как сначала происходило их ороговикование и последующее подплавление.

Микроксенолиты, как правило, редки по сравнению с другими типами включений и кардинально отличаются от них по степени раскристаллизации и минеральному составу. В свежих, хорошо закаленных эффузивных породах, как правило, не возникает проблем с их идентификацией. Однако в измененных, перекристаллизованных и интрузивных породах их вполне можно принять за расплавные включения.

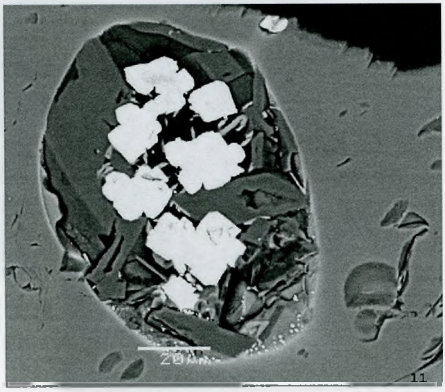


Рис. 3.25. Микроксенолит в оливине. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. ПК-07/100

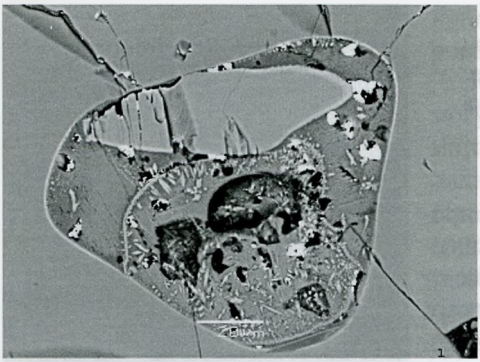


Рис. 3.26. Залив основной массы в оливине. Базальты Седанскинского Дола, Камчатка.Обр. ПК-07/100

Имея только плоское изображение, с расплавными включениями можно спутать заливы основной массы. На приведенной фотографии (рис. 3.26) видно, что заливы основной массы имеют другой характер раскристаллизации, не ориентированный относительно границ включения. Кроме этого, на данной фотографии внутри залива видно зерно оливина, что нехарактерно для расплавных включений в оливине.

На фотографии (рис. 3.27) показано твердофазное или комбинированное (клинопироксен и магматический расплав) включение, которое плавилось внутри минерала-хозяина после консервации включения. Признаки плавления видны как на границе клинопироксена, так и на границе оливина. Как и при плавлении дочерних фаз, в раскристаллизованных расплавных включениях образуется несколько маленьких пузырьков. Расплав, образующийся в результате такого плавления, соответствует котектике клинопироксен-оливин, но не имеет ничего общего с магматическим расплавом, из которого кристаллизовались эти минералы. Возможно, причиной плавления твердофазных включений может быть не только подъем температуры, но и уменьшение давления в магматической системе.

Изучение морфологии включений и понимание механизмов формирования и истории каждого изучаемого включения в отдельности

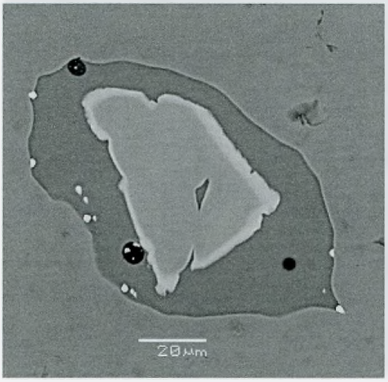


Рис. 3.27. Плавление минерала-узника в комбинированном включении. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка. Обр. ПК-07/100

очень важно при работе. Если в ходе работы встретилось включение, механизмы формирования которого неясны, то есть только два способа корректного разрешения этой проблемы:

1) полностью разобраться с механизмом формирования данного включения, что может потребовать много времени и проведения отдельного методического исследования;

2) использовать другие, более понятные включения.

Интерпретация результатов работы с включениями, для которых не выяснены эти вопросы, может привести к ложным выводам.

На приведенной фотографии (рис. 3.28) видно, что газовый пузырек занимает большую часть включения. Такая картина может возникнуть либо при гетерофазном захвате, либо при разгерметизации (природной декрепитации) включения. В данном случае наличие трещины (в нижней части фотографии), в которой есть следы расплава, свидетельствует о разгерметизации включения в природных условиях.

Пропорции газового пузырька и стекла в расплавных включениях одного типа должны быть примерно одинаковыми. Если газовый пузырек в серии однотипных включений сильно варьирует по относительному размеру, то это может говорить о гетерофазном захвате (магматический расплав и флюид) и формировании комбинированных включений.

Как правило, газовый пузырек в расплавных включениях в оливине не превышает 10% от объема включения, что получается за счет термического сжатия и частичной дегазации включения.

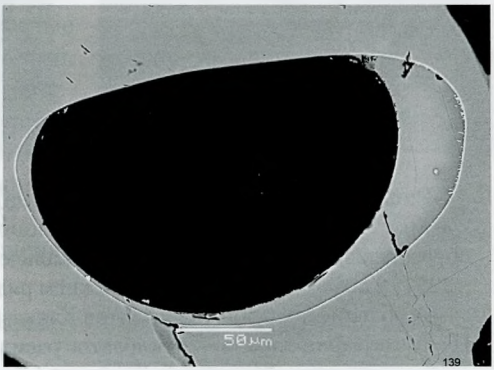


Рис. 3.28. Разгерметизированное включение в оливине. Базальты Седанкинского Дола. Обр.ПК-07/118

Включения в кварце. Кварц распространен в гораздо более низкотемпературных горных породах по сравнению с оливином. Он является породообразующим минералом магматических пород кислого состава (семейства риолитов, гранитов), метасоматических

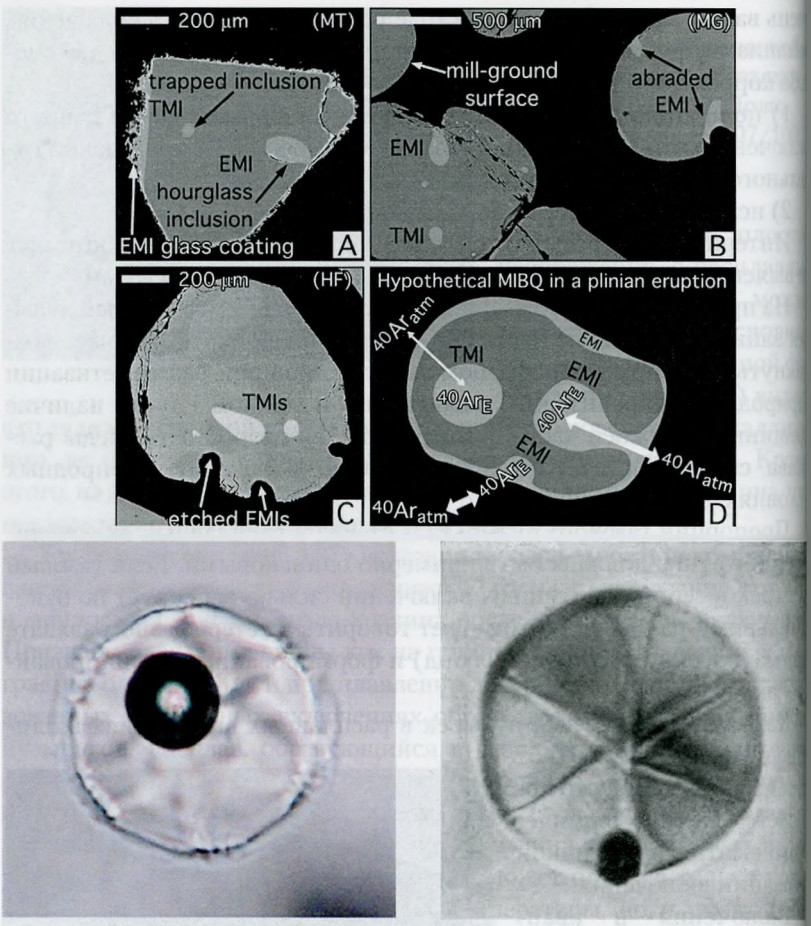


Рис. 3.29. Примеры кристаллов кварца и расплавных включений в них. На верхнем рисунке – вкрапленники кварца из туфов Бишоп, образовавшихся при формировании кальдеры Лонг Валей [Winick et al., 2001]. На фотографии слева в нижнем ряду– стекловатое расплавное включение в кварце из риолитов Кавказа [Мельников и др., 2008]. На фотографии справа – стекловатое расплавное включение в кварце из риолита, Метцдорф, Германия [Леммлейн, Клия, 1954]

и гидротермальных образований, формируется при осадочном и ги пергенном процессах.

Первичные расплавные включения в кварце при формировании, как правило, имеют округлую или овальную форму, сходную с формой включений в оливине.

Приведенные примеры (рис. 3.29) показывают стекловатые расплавные включения в кварце из классических объектов. На верхнем коллаже фотографий хорошо видны заливообразные очертания растущего кварца и различные стадии формирования расплавных включений. Две другие фотографии показывают форму законсервированных расплавных включений, в которых еще не происходила кристаллизация дочерних фаз. Отмечу отдельно нижнюю фотографию (рис. 3.29) из работы Г.Г. Леммлейна и М.О. Клия 1954 г. По-видимому, это одна из первых фотографий стекловатых расплавных включений в кварце, опубликованных в научной литературе.

Кварц является минералом постоянного состава. Стекловатые включения могут отличаться от захваченного расплава только содержанием SiO_2. Для минералов постоянного состава отсутствует возможность рассчитать количество кристаллизовавшегося минерала-хозяина без дополнительных данных, используя только равновесие минерал-расплав.

При относительно медленном остывании магмы в расплавном включении начинается кристаллизация дочерних фаз, и включение достаточно быстро приобретает форму обратного кристалла. Процесс охлаждения осложнен полиморфными переходами модификаций кремнезема, которые могут существенно поменять объемные соотношения внутри включений. Тридимит при остывании переходит в высокотемпературную модификацию кварца при 870 °С, а низкотемпературная модификация кварца устойчива ниже 573 °С. На рис. 3.30 показано включение

Рис. 3.30. Растрескивание кварца вокруг включений силикатного расплава в кварце риолитов Грузии при охлаждении кварца до температуры α-β-перехода [Мельников и др., 2008]

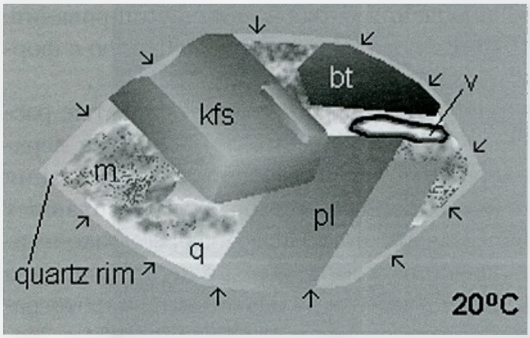


Рис. 3.31. Раскристаллизованное включение в кварце из гранитного массива Карконоже, Польша: kfs – калиевый полевой шпат; bt – биотит; pl – альбит; q – кварц; m – раскристаллизованное остаточное стекло; v – деформированный газовый пузырек [Kozlowski, 2007]

в кварце, которое пре терпело полиморфный переход. При этом около включения сформировалась трещина.

Раскристаллизован ные включения част имеют формы обрат ной огранки. При этом включения ориентированы длинной стороной вдоль кристаллографической оси *c* кварц (рис. 3.31). Интересно что при повторном на греве форма обратного кристалла, как правило, сохраняется вплоть до температуры гомогенизации.

В кварце редкометальных гранитов и пегматитов часто встречаются расплавы крайне богатые солевыми компонентами. Такие включения могут иметь неправильную форму, содержать крупные полости с жидкостью и/или газом (рис. 3.32). Дочерние кристаллы в таких включениях могут быть представлены топазом, мусковитом, флюоритом и даже водорастворимыми фазами. Такие силикатно-солевые расплавы агрессивны по отношению ко многим минералам. Поэтому даже в таком хорошем минерале-контейнере, как кварц, включения часто имеют неправильную форму, иногда со следами перекристаллизации минерала-хозяина

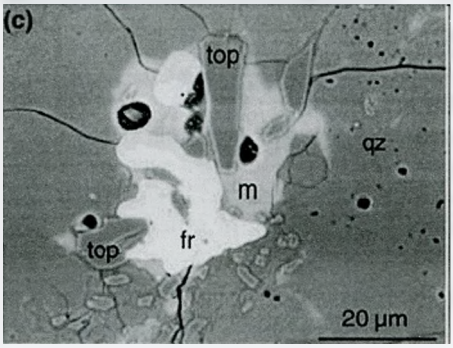


Рис. 3.32. Частично раскристаллизованное включение в кварце из топазовых гранитов, Цинвальд, Германия: qz – кварц; top – топаз; fr – флюорит, m – стекло [Thomas et al., 2005]

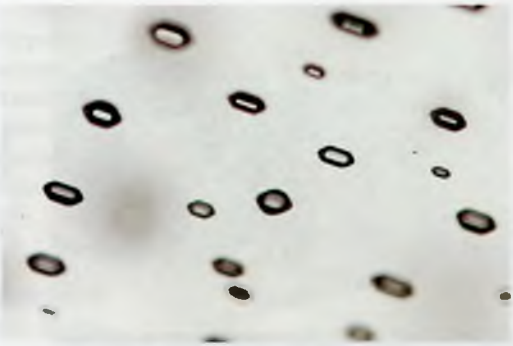


Рис. 3.33. Однофазные газовые включения в морионе из пегматитов Волыни (Украина) [Мельников и др., 2008]

Кварц традиционно является эталонным минералом, на котором тестировались и тестируются все методики изучения газово-жидких включений.

Чаще всего в кварце присутствуют однофазные (рис. 3.33) и двухфазные (рис. 3.34) флюидные включения. Однофазные включения, как правило, представлены газом, двухфазные – водным раствором и газом. Такие включения распространены повсеместно. К примеру, «молочный» кварц насыщен огромным количеством мелких однофазных и двухфазных включений. Флюид, консервирующийся в таких включениях, слабо минерализован, и изучение таких включений представляет интерес только для реконструкции условий минералообразования в исследуемой породе.

Для многих вопросов рудной геологии, связанных с переносом и отложением рудного вещества, особый интерес представляют многофазные включения (пример приведен на рис. 3.35, 3.36). Они отражают состав флюида, способного переносить рудные компоненты, и с их помощью можно восстанавливать условия (в том числе флюидный режим) формирования рудных месторождений.

Включения гетерофазного

Рис. 3.34. Двухфазное включение слабоминерализованного водного раствора (водный раствор и газ) в кварце из рудной жилы золото-полиметаллического месторождения Банска Штьявница (Словакия) [Мельников и др., 2008]

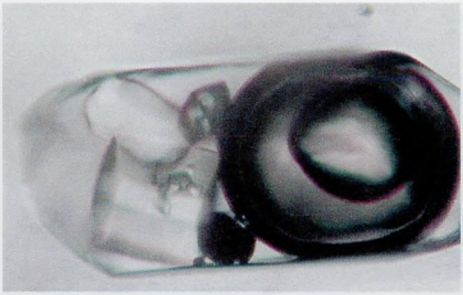


Рис. 3.35. Включение газонасыщенного рассола (водный раствор, кристаллы хлоридов, рудные минералы, жидкая и газообразная углекислота) в кварце Алдан [Мельников и др., 2008]

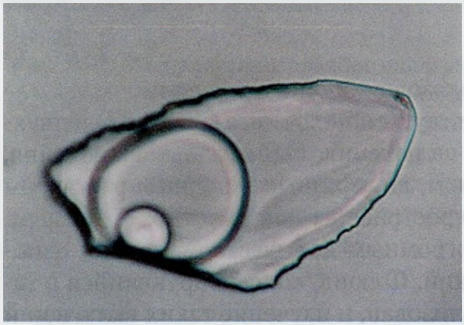


Рис. 3.36. Включение газонасыщенного раствора (водный раствор, жидкая и газообразная углекислота) в кварце из рудной жилы Березовского месторождения золота (Урал) [Мельников и др., 2008]

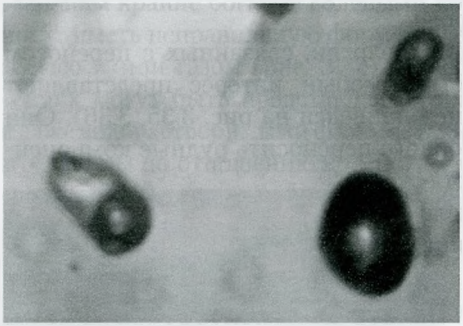


Рис. 3.37. Включения гетерофазного захвата (сосуществующие водный раствор и газовая фаза) в рудном кварце месторождения золота Олимпиада (Енисейский кряж) [Мельников и др., 2008]

захвата в кварце (рис. 3.37) распознаются так же, как и в других минералах, по контрастному соотношению фаз во включениях одной и той же генерации. Чаще всего одновременно консервирующими фазами во включениях бывают сосуществующие в гидротермальной системе газ и жидкость, как показано в приведенном примере.

Рис. 3.38. Включение с дочерним галитом в кварце гранодиорита месторождения Банска Штьявница, Словакия. Видна близость величин показателя преломления минерала-хозяина и дочернего минерала [Мельников и др., 2008]

Наиболее распространенной дочерней фазой флюидных включений в кварце является галит (рис. 3.38). Он легко диагностируется по кубической форме и близкому к кварцу-хозяину показателю преломления (у галита – 1.544, у кварца – n_0 1.54 3.1.545).

В кварце, наряду с первичными флюидными включениями, очень часто встречаются вторичные включения, формирующиеся залечиванием трещин. Обычно такие включения многочисленны и трассируют трещину (рис. 3.39).

При микроскопическом исследовании объективы с большим увеличением имеют небольшую глубину резкости, и смещение фокусировки на разную глубину приводит к появлению в фокусе цепочки новых включений, закономерно смещающейся относительно цепочки включений на предыдущем уровне фокусировки. Кварц является достаточно хрупким минералом, и трещины в нем возникают при различных процессах, сопровождающих формирование жил. Кроме этого, многочисленные трещины, сопровождаемые образованием вторичных включений, формируются при полиморфных переходах кварца из одной модификации в другую.

Включения в цирконе. Циркон – один из самых устойчивых минералов в условиях земной

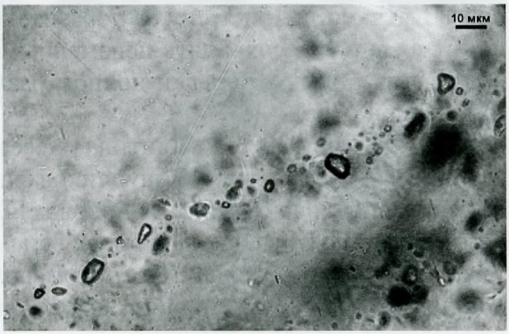


Рис. 3.39. Цепочка однофазных вторичных флюидных включений в кварце

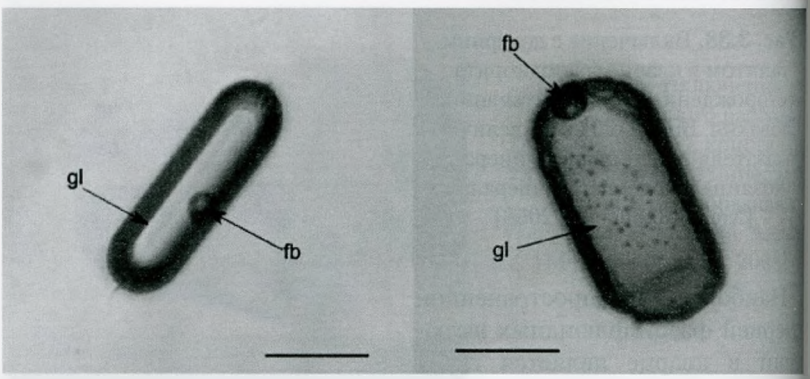


Рис. 3.40. Стекловатые расплавные включения в цирконе из латеритной коры выветривания по щелочным базальтам. Дак Нонг, Центральный Вьетнам [Smirnov et al., ACROFI, 2010]. Обозначения: gl – стекло; fb – газовый пузырек. Размер масштабной линейки – 20 мкм

коры. Отдельные зерна цирконов могут проходить через несколько циклов разрушения пород, метаморфизма и плавления. Каждый этап истории такого зерна может отражаться в формировании отдельной зоны в кристалле, которая сохраняет изотопный состав (информацию о своем возрасте), соотношения рассеянных элементов (информацию о своем происхождении) и может содержать разнообразные включения. Изучение включений в цирконе привлекает многих современных исследователей, так как это зачастую единственный способ получения информации о магматической стадии древних метаморфических пород.

Пример включений в цирконах из коры выветривания Центрального Вьетнама демонстрирует поразительную устойчивость циркона и способность сохранять неизменными стекловатые расплавные включения при практически полном разложении материнской магматической породы.

Джей Томас в 2003 г. защитила диссертационную работу под руководством Боба Боднара и опубликовала с соавторами серию статей по расплавным включениям в цирконах [Thomas et al., 2003]. Она отобрала цирконы из различных пород (рис. 3.41, 3.42), провела с ними термометрические эксперименты, измерила составы стекла и цирконов по профилям, проходящим через включения. Эти исследования

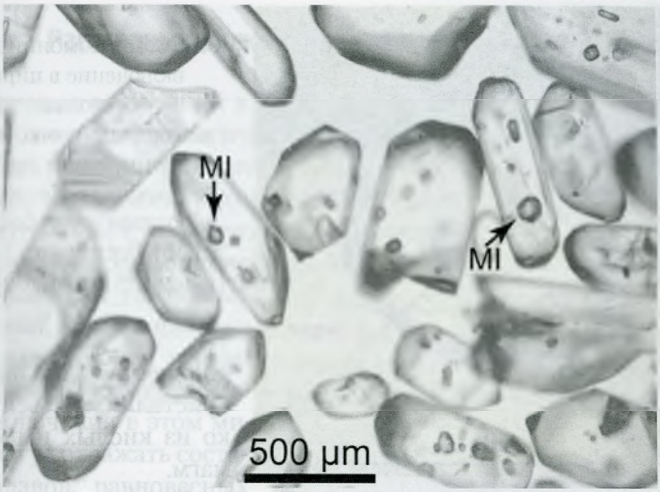


Рис. 3.41. Многочисленные расплавные включения в цирконах. Монофракция циркона из кварцевых диоритов комплекса Квоттун, Канада [Thomas et al., 2003]

показали, что искажения состава консервируемого расплава за счет влияния граничного слоя не были существенными. Низкие скорости диффузии в цирконе многих рассеянных элементов препятствуют переуравновешиванию расплавных включений с цирконом-хозяином.

Новообразованный циркон, кристаллизующийся из расплава, содержит многочисленные включения, в том числе и расплавные. К сожалению, значительное

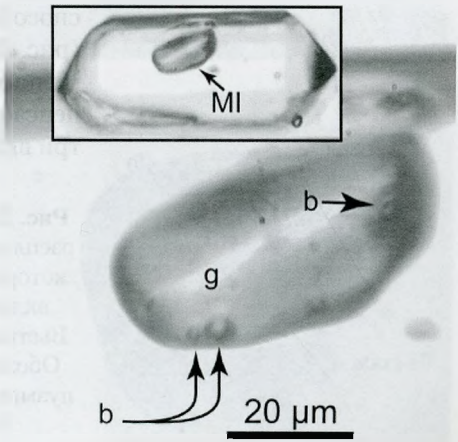


Рис. 3.42. Стекловатое расплавное включение в цирконе. Туфы последнего извержения (~ 72 тыс. л.н.) кальдеры Тоба [Thomas et al., 2003]

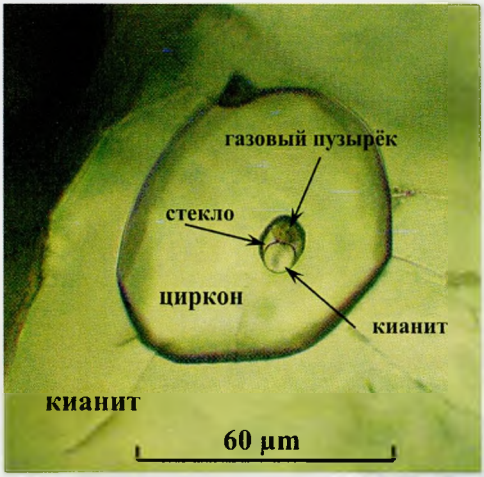


Рис. 3.43. Комбинированно включение в цирконе, состоящее из высококалиевого, богатого кремнеземом расплава и кианита. Ксенолиты эклогитов из трубок взрыва Юго-Восточного Памира [Chupin et al., ACROFI, 2010

количество циркона може кристаллизоваться толь ко из кислых и щелочны магм.

В приведенном приме ре (рис. 3.43) циркон содержит включение гетерофазного захват состоящее из кислого, высококалиевого расплава и округлого зер кианита, который, по-видимому, является минералом-узником. Сам зерно циркона является твердофазным включением в кианите, а из учавшаяся порода – ксенолитом в трубках взрыва. Скорее всего, пр захвате ксенолита магмой во включении происходил нагрев и плав ление, что отражается в наличии стекла и округлой форме минерала узника.

Однако даже в цирконе включени способны к частичной декрепитаци (рис. 3.44) с образованием ореол мелких включений в процессе ком пенсации избыточного давления вн три включений.

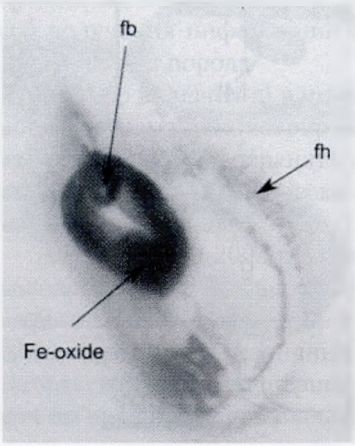


Рис. 3.44. Частично декрепетированно расплавное включение в цирконе, вокру которого образуется ореол мельчайших включений. Дак Нонг, Центральный Вьетнам [Smirnov et al., ACROFI, 2010] Обозначения: gl – стекло; fb – газовый пузырек; fh – гало из мелких включений Включение по длине ~ 40 мкм

Расплавные включения в других минералах

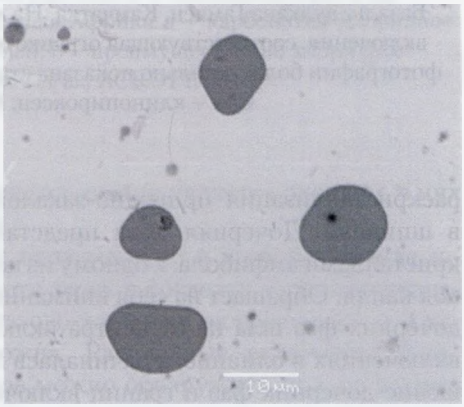
На примере включений в оливине, кварце и цирконе были показаны основные морфологические особенности включений разных типов. Для решения различных геологических задач используются включения во многих других минералах. Ниже будут приведены примеры, интересные с методической точки зрения.

Включения в хромшпинелиде. Минералы группы шпинели чуть менее химически устойчивы, чем циркон. Хромшпинелид кристаллизуется на ранних этапах магматической эволюции, и включения в этом минерале могут отражать составы расплавов, равновесных с мантийным веществом. Хромшпинелид устойчив при процессах выветривания, но подвергается перекристаллизации при метаморфизме.

Стекловатые включения в хромшпинелидах часто имеют округлую или овальную форму (рис. 3.45). Кристаллизация на стенки включения хромшпинелида обычно незначительна, так как компоненты этого минерала очень быстро вычерпываются из расплава.

В приведенном примере (рис. 3.46) видна частичная

Рис. 3.45. Экспериментально закаленные стекловатые включения в шпинели из ксенолитов гарцбургитов. Вулкан Авача, Камчатка. Температура закалки 1100 °С



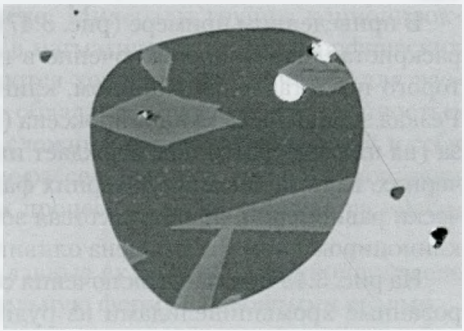


Рис. 3.46. Частично раскристаллизованное расплавное включение в шпинели из ксенолитов гарбургитов. Вулкан Авача, Камчатка [Ionov et al., 2011]

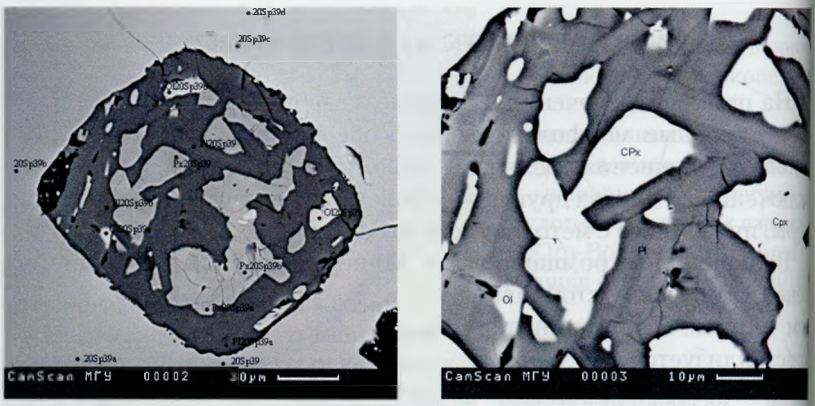


Рис. 3.47. Раскристаллизованное расплавное включение в шпинелиде. Базальт вулкана Гамчен, Камчатка. На левой фотографии видна форма включения, соответствующая огранке обратного кристалла. На правой фотографии более детально показана структура включения: Ol – оливин; Cpx – клинопироксен; Pl – плагиоклаз

раскристаллизация природно-закаленного расплавного включени в шпинели. Дочерняя фаза представлена хорошо оформленным кристаллами амфибола, к одному из которых прикрепилась сульфидная капля. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизаци дочерних фаз шла не от центра включения, как это происходит в включениях в оливине, а начиналась по всему объему. Такое соотно шение дочерних фаз и границ включений подтверждает отсутствие кристаллизации шпинели на стенки включения после его консерва ции.

В приведенном примере (рис. 3.47) показано крупное, полностью раскристаллизованное включение в шпинелиде, дочерние фазы которого представлены оливином, клинопироксеном и плагиоклазом Резкая зональность клинопироксена (на верхнем фото) и плагиоклаза (на нижнем фото) подтверждает интерпретацию этих фаз как дочерних. Кристаллизация дочерних фаз шла по всему объему практически равномерно, приконтактовая зона включения слегка обеднена клинопироксеном и обогащена оливином.

На рис. 3.48 показаны включения солевых расплавов, законсервированные хромшпинелидами из рудного горизонта месторождени

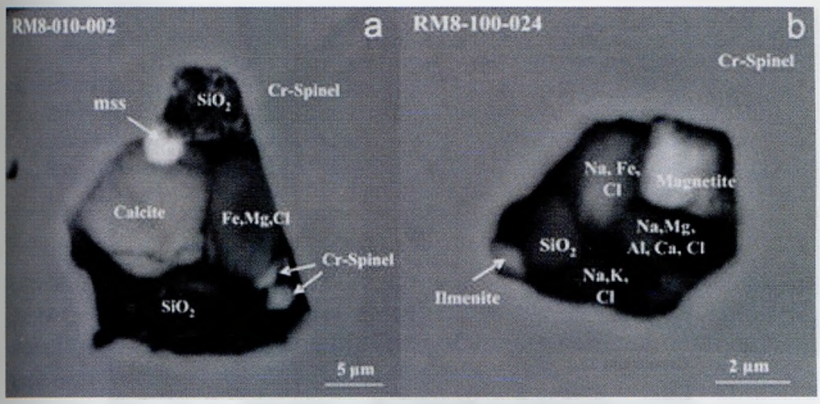


Рис. 3.48. Включения солевых расплавов в хромшпинелиде. Риф Меренского, массив Бушвельд, Южная Африка: a — карбонатно-хлоридное включение с сульфидной каплей; b – преимущественно хлоридное включение [Zhitov et al., ACROFI, 2010]

Бушвельд. За счет того, что минерал-хозяин является оксидом, в них сохраняются силикатные фазы.

Главная проблема работы с включениями в хромшпинелиде заключается в плохой прозрачности зерен в пределах видимого диапазона света. Поэтому работа с газово-жидкими включениями в шпинелидах практически невозможна. Расплавные включения большинством современных методов можно обнаружить, только вскрыв их, а эксперименты с расплавными включениями можно проводить только «вслепую», без визуального контроля.

Включения в клинопироксене. Минералы группы клинопироксенов широко распространены в магматических и метаморфических породах. В целом они не являются хорошим контейнером для расплавных включений, так как обладают совершенной спайностью в двух направлениях и имеют сложный состав, включающий в себя почти все петрогенные и многие рассеянные элементы. Клинопироксен неустойчив при вторичных процессах, легко замещается низкотемпературным амфиболом.

Хорошо оформленные расплавные включения в клинопироксене редки, чаще они имеют неправильную форму с неровными краями.

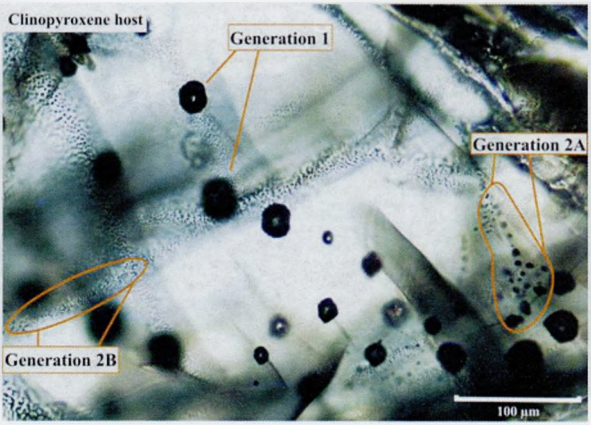


Рис. 3.49. Первичные и вторичные включения CO2 в клинопироксене в ксенолитах перидотитов. Щелочные базальты. Ниос, Камерун [Pinter et al., ACROFI, 2010]

Включения в клинопироксене могут мигрировать по зерну и расшнуровываться, образуя зоны вторичных включений (рис. 3.49), которые, как правило, приурочены к направлениям спайности.

Включения в плагиоклазе. Плагиоклаз является породообразующим минералом большинства магматических и метаморфических пород. Его состав и зональность часто используются как индикатор магматических процессов. Низкие коэффициенты диффузии главных компонентов в плагиоклазе позволяют сохраниться его зональности на протяжении значимого геологического времени и препятствуют переуравновешиванию включений с внешней средой. Плагиоклаз обладает совершенной

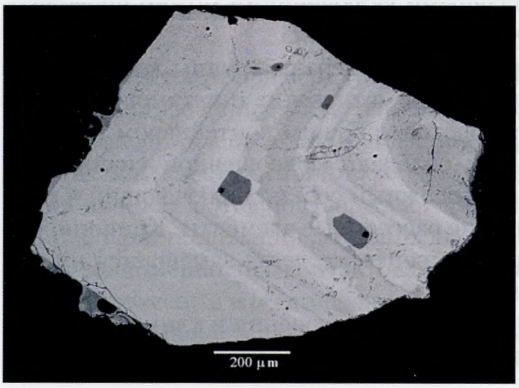


Рис. 3.50. Стекловатые расплавные включения в плагиоклазе. Тефра извержения Курильского озера, Камчатка

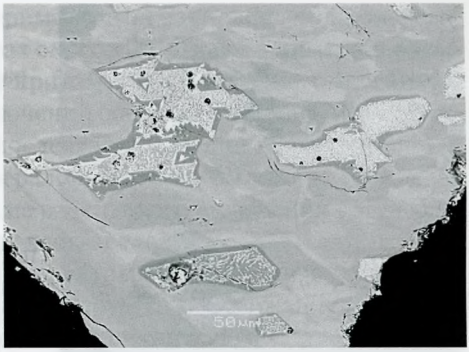


Рис. 3.51. Частично раскристаллизованные расплавные включения в плагиоклазе. Вулкан Сакураджима, Япония. Обр. PJ-06/6

спайностью в двух направлениях, что снижает вероятность сохранности включений при декомпрессии. Плагиоклаз неустойчив при выветривании, легко замещается агрегатом вторичных минералов.

Расплавные включения в плагиоклазе часто приурочены к зонам резорбции, которые подчеркиваются зоной более основного (более яркого в отраженных электронах) плагиоклаза. Включения часто имеют прямоугольную или вытянутую овальную форму.

При растворении или переуравновешивании плагиоклаза с магматическим расплавом часто возникают сложные системы туннелей, соединенных между собой и заполненных магматическим расплавом. При возобновлении кристаллизации плагиоклаза магматический расплав консервируется и формирует расплавные включения неправильной формы.

Плагиоклаз, как правило, кристаллизуется на стенки включений в больших объемах, и включения быстро приобретают форму, соответствующую огранке обратного кристалла. Среди дочерних фаз во включениях плагиоклаза часто встречаются ортопироксен и рудный минерал.

Хорошая сохранность первичной зональности плагиоклазов позволяет во многих случаях восстановить

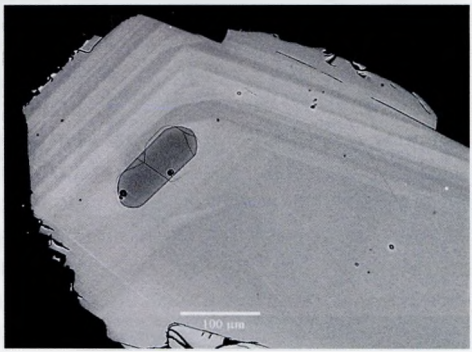


Рис. 3.52. Стекловатое расплавное включение в плагиоклазе. Вулкан Ксудач, Камчатка

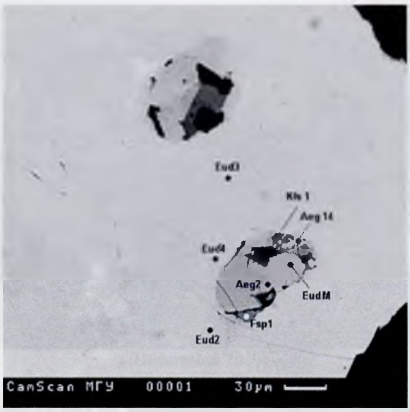


Рис. 3.53. Полностью раскристаллизованные расплавны включения в эвдиалите из эвдиалититов. Гора Вавнбед, Ловозерский массив

последовательность кристалл зации отдельных зон и формир вания включений.

Включения в эвдиалит Эвдиалит является породообра зующим или второстепенны минералом многих крупных а паитовых комплексов (например, Хибинский и Ловозерский масси вы в России, комплексы Сент-Илер в Канаде и Илимауссак в Грен ландии). Раскристаллизованные расплавные включения в эвдиали хорошо идентифицируются по закономерному набору фаз и прису ствию значительного объема газовой фазы (рис. 3.53, 3.54).

В изученных расплавных включениях в эвдиалите из магматич ских кумулятивных эвдиалилитов Ловозерского массива этот наб определялся присутствием эгирина, амфибола, содалита и други фаз. По морфологии эти включения сходны с полностью раскриста лизованными включениями в оливине.

Эвдиалит не является хорошим контейнером по нескольким при чинам:

1) эвдиалит – минерал оче сложного состава и может лег обмениваться с включением це лым рядом петрогенных, летуч и рассеянных элементов;

2) эвдиалит недостаточ устойчив в атмосферных условия

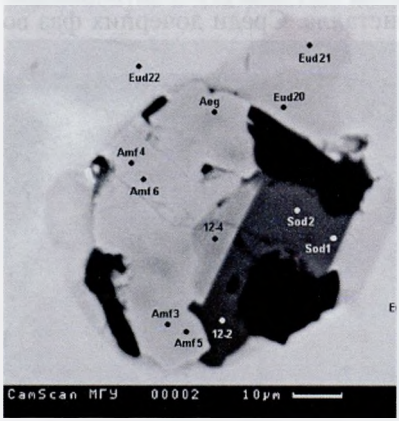


Рис. 3.54. Полностью раскристаллизованные расплавные включения в эвдиалите из эвдиалититов. Гора Вавнбед, Ловозерский массив

При нагреве во время экспериментов он начинает самопроизвольно разлагаться при температурах около 700 °С даже в инертной внешней атмосфере чистого гелия, притом что примерные температуры гомогенизации изученных включений составляют около 720 °С. В результате составы закаленных после гомогенизации включений не соответствуют тому набору минералов, который был в них определен до эксперимента. В частности, из расплавного включения в минерал-хозяин экстрагируется большая часть щелочей.

Возможно, для проведения корректных экспериментов с расплавными включениями в эвдиалитах требуется поддержание щелочной среды в камере, что достаточно сложно технически.

Включения в апатите. Апатит является повсеместно распространенным акцессорным минералом, а в некоторых магматических породах (неапиты, карбонатиты, фоскориты) – породообразующим. Апатит устойчив при выветривании, не обладает спайностью и может быть неплохим контейнером для включений.

Вхождение в структуру апатита добавочных анионов (F, Cl, OH) и возможность разнообразных схем изоморфизма оставляют открытым вопрос о сохранности содержимого включений в неизменном виде, однако многие исследователи изучают включения в апатите для определения составов экзотических расплавов. Приведенный пример (рис. 3.55) доказывает сосуществование силикатного и фосфатного расплава при формировании нельсонитов Сувалкинского массива. Раскристаллизованное расплавное включение состояло из силикатных (пироксен, биотит, полевой шпат) и солевых фаз (карбонат, сильвин, галит, апатит). Силикатные фазы были сгруппированы в левой части включения, апатит занимал правую часть, а карбонат, галоиды, остаточный раствор и газовый пузырек располагались в центральной части включения. При нагреве включения сначала растворились галоиды. При начале плавления (730 °С) во включении сформировались два расплава, силикатный и фосфатный. При дальнейшем нагреве две жидкости вели себя практически независимо и фазовая граница между ними не перемещалась. При 850 °С маленький газовый пузырек сохранялся только в фосфатной жидкости. При 850 °С обе части включения одновременно гомогенизировались и во включении остались только два расплава. Из приведенных данных неясно, что именно консервировалось во включении: гомогенный силикатно-фосфатный расплав, который ликвировал на две жидкости уже после консервации включения, или это включение является

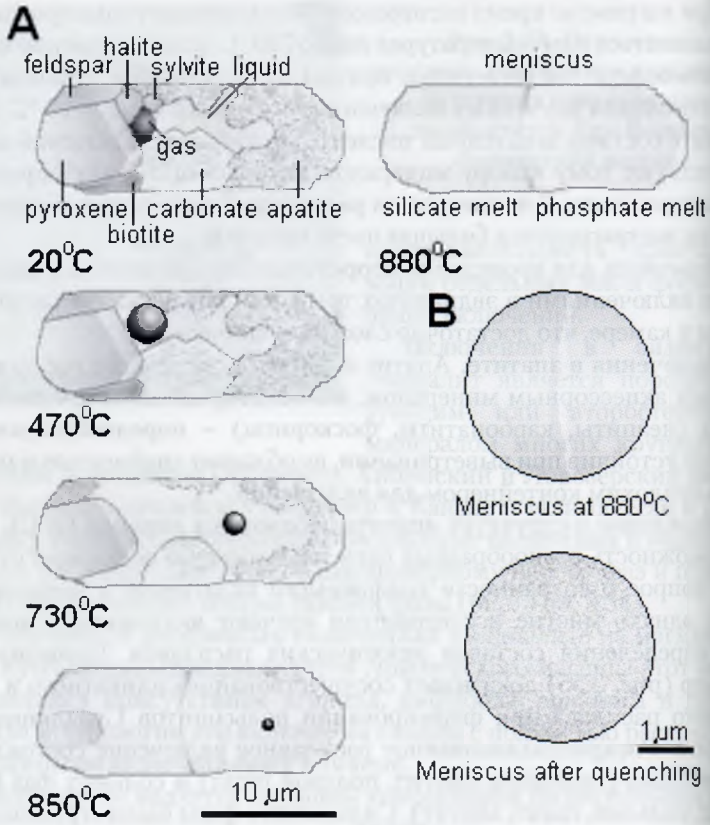


Рис. 3.55. Изучение фосфатно-силикатной ликвации в расплавном включении в апатите при термометрическом эксперименте. Нельсониты из массива Сувалки, Польша [Kozlowsky, Wishniewska, 2003]

комбинированным, и во включении изначально были законсервированы два сосуществующих расплава. Этот вопрос можно решить, изучая серию включений. Если пропорция силикатного и фосфатного расплава во включениях и валовый состав включений сохраняются постоянными, то, скорее всего, эти включения отражают существование гомогенной фосфатно-силикатной жидкости.

Список минералов, в которых изучались расплавные и флюидные включения, гораздо больше, чем тех, о которых было рассказано в пределах этой лекции. При выборе минерала для исследования включений необходимо учитывать специфику геологической задачи, которая определяет набор данных, получаемых с помощью методов изучения включений. Предпочтительнее использовать минералы-контейнеры, которые лучше предохраняют вещество включений от изменений. В качестве критериев хороших контейнеров можно использовать:

1) отсутствие хорошей спайности и эластичность;

2) простоту их химического состава;

3) низкие коэффициенты диффузии для тех компонентов, содержание которых планируется определять количественно;

4) химическую и физическую устойчивость минерала к процессам вторичного изменения и низкотемпературного метаморфизма.

Использованная литература

1. *Леммлейн Г.Г.* Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 328 с.
2. *Леммлейн Г.Г., Клия М.О.* Изменения жидких включений под влиянием временного перегрева кристалла // Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов, М.: Наука, 1973. 328 с. (Цит. по: Докл. АН СССР. 1954. Т. 92. № 2. С. 233–236.)
3. *Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н.* Термобарогеохимия. М.: Академический Проект, 2008. 224 с.
4. *Плечов П.Ю., Шишкина Т.А., Ермаков В.А., Портнягин М.В.* Условия формирования алливалитов (оливин-анортитовых кристаллических включений) Курило-Камчатской островной дуги // Петрология. 2008. Т. 16. № 3. С. 248–276.
5. *Расс И.Т., Плечов П.Ю.* Включения расплавов в оливинах оливин-мелилитовой породы, массив Гули, северо-запад Сибирской платформы // ДАН. 2000. Т. 375. № 3. С. 389–392.
6. *Chupin V.P., Kuzmin D.V., Madyukov I.A., Rodionov N.V., Lutkov V.S., Touret J.L.R.* High-pressure magmatic inclusions in zirkon and rock-forming minerals of granulite/eclogite xenoliths from diatremes of Pamir. Abstracts of ACROFI III and TBG XIV, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2010. 286 p.
7. *Ionov D.A., Bénard A., Plechov P.Yu.* Melt evolution in subarc mantle: evidence from heating experiments on spinel-hosted melt inclusions in peridotite xenoliths from the andesitic Avacha volcano (Kamchatka, Russia) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. № 162 (6). P. 1159–1174.

8. *Frezzotti M.L.* Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications u petrology // Lithos. 2001. V. 55. P. 273–299.
9. *Kozlowsky A., Wishniewska J.* Phosphate and silicate inclusions in apatite an pyroxene from the precambrian nelsonites and jotunites of NE Poland / Archiwum mineralogiczne. 2003. T. LIV. P. 5–21.
10. *Lowenstern J.B., Clynne M.A., Bullen T.D.* (1997) Comagmatic A-typ granophyre and rhyolite from the Alid volcanic center, Eritrea, northe Africa // J. Petrol. 1997. N 38. P. 1707–1721.
11. *Pintér Zs., Tene Djoukam J.F., Tchouankoue J.P., Szabó Cs.* CO_2-rich flui inclusions in upper mantle xenoliths from the Cameroon Volcanic Lin Abstracts of ACROFI III and TBG XIV, Novosibirsk: Publishing House of S RAS, 2010. 286 p.
12. *Smirnov S.Z., Izokh A.E., Kalinina V.V., Trang T.A., Ngo T.P.* Conditions o magmatic crystallization of zircon from the Dak Nong gem corundum place (central Vietnam): melt inclusion study. Abstracts of ACROFI III and TB XIV, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2010. 286 p.
13. *Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Chesner C.A.* Melt inclusions in zircone / Reviews in mineralogy and geochemistry. 2003. V. 53. Zircon. P. 63–88.
14. *Thomas R., Förster H.-J., Rickers K., Webster D.* Formation of extremely F-ric hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation o highly evolved tin-granite magmas: a melt/fluid-inclusion study // Contri Mineral Petrol. 2005. № 148. P. 582–601.
15. *Winick, J.A., McIntosh W.C., Dunbar N.W.* Melt-inclusion-hosted excess ^{40}Ar i quartz crystals of the Bishop and Bandelier magma systems // Geology. 200 № 29. P. 275–278.
16. *Zhitov E.Yu., Sharygin V.V., Ponomarchuk V.A., Zhitova L.M.* Mineralog of multphase solid inclusions in chromium spinels of the Merensky Re Bushveld Complex, South Africa. Abstracts of ACROFI III and TBG XI Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2010. 286 p.

Лекция 4

ТИПИЗАЦИЯ ЭФФЕКТОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СОСТАВ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Длительность дискуссии о границах применимости расплавных включений в различных минералах для определения состава расплава магматической системы уже превысила 100 лет. За это время было выдвинуто немало аргументов, указывающих на несоответствие состава стекла во включении составу магматического расплава. Существенная часть этих аргументов актуальна и сейчас, практически никто не подвергает сомнению тот факт, что *измеренный состав стекла в расплавном включении нельзя отождествлять с составом магматического расплава, из которого шла кристаллизация*.

Возможных эффектов, приводящих к искажениям состава включений, достаточно много, поэтому целесообразно их разделить на несколько групп:

1. К первой группе мы будем относить эффекты искажения химического состава расплава во время формирования и консервации включений. Можно пользоваться аббревиатурой SEC по первым буквам английского названия Syn-entrapment changes.
2. Ко второй группе относятся изменения состава магматического расплава и включения в целом, происходящие после консервации включений. По аналогии с первой группой введем аббревиатуру PEC (Post-entrapment changes). PEC могут быть

обратимыми во время повторного нагрева включений и необ ратимыми, приводящими к искажению результатов.

3. К третьей группе принадлежат эффекты искажения состав включений, возникающие в процессе экспериментов, которы мы назовем AEC (Artificial experimental changes).
4. Четвертая группа искажений составов расплавов связан с некорректной интерпретацией результатов и внесением ис кажений в состав при попытках расчета составов расплаво по составам включений, произведенных с некорректными до пущениями. Эту группу искажений можно обозначить WI (Wrong interpretation changes).

В пределах данной лекции будут рассмотрены наиболее обсуж даемые в научной литературе эффекты первой и второй групп (SE и PEC). Безусловно, многие обсуждаемые эффекты существуют, и за дача исследователей заключается в количественной оценке их вли ния на состав включений.

Эффект граничного слоя

Одним из самых обсуждаемых в научной литературе эффекто приводящих к несоответствию состава включения составу магм тического расплава, является изменение состава расплава вблиз поверхности растущего кристалла. Данная проблема обсуждает с конца XIX в. и имеет различные названия в литературе – эффек граничного слоя, пограничного слоя, кристаллизационного дворш ка. В англоязычной литературе чаще всего употребляется терми boundary layer effect. Граничный слой – это некоторый слой распла ва, примыкающий к грани растущего кристалла, из которого кри сталл вычерпывает компоненты для своего роста. Для магматич ских систем преобладает диффузионный механизм транспорта эти компонентов в расплаве, поэтому в граничном слое будет возникат химическая зональность и наблюдаться несоответствие состава гра ничного слоя составу магматического расплава на удалении от кри сталла.

Теоретически при неподвижном положении растущей гран по отношению к окружающему расплаву граничный слой долже быть обеднен компонентами, из которых состоит растущий кристал и обогащен компонентами, не входящими в его структуру.

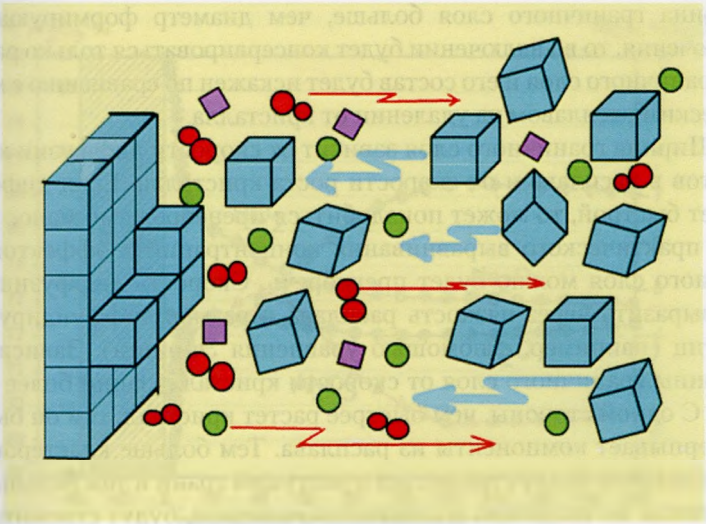


Рис. 4.1. Схема, демонстрирующая возникновение граничного слоя около грани растущего кристалла за счет диффузии различных компонентов

На рис. 4.1 схематически показано возможное поведение различных компонентов расплава, участвующих и не участвующих в построении кристалла. Для простоты принята схема послойного роста, при которой дорастает только незаполненный слой грани. Грань достраивается кластерами (на схеме показаны голубыми кубами), имеющими размерность в десятки элементарных ячеек, и логично предположить, что эти кластеры не формируются прямо на грани, а существуют в объеме расплава и мигрируют к растущей грани уже в виде кластеров, близких по составу формирующемуся кристаллу. В научной литературе наиболее близка по смыслу данному предположению квазикристаллическая модель расплава. Размерность кластеров, достраивающих структуру минерала, можно оценить по величине ступеней роста. Величины ступеней роста различны для различных минералов и различных условий роста, но они близки десяткам размеров элементарных ячеек. Остальные компоненты, формирующие другие кластеры, стремятся в обратном направлении, от растущей грани.

Ширина формирующегося граничного слоя – важная характеристика для процесса формирования расплавных включений. Если

ширина граничного слоя больше, чем диаметр формирующегося включения, то во включении будет консервироваться только расплав из граничного слоя и его состав будет искажен по сравнению с магматическим расплавом на удалении от кристалла.

Ширина граничного слоя зависит от скорости диффузии компонентов в расплаве и от скорости роста кристалла. Если диффузия будет быстрой, то может понадобиться пренебрежимо малое время для практического выравнивания концентраций и эффектом граничного слоя можно будет пренебречь. Скорость диффузии можно выразить через вязкость расплава и размер диффундирующих частиц (например, с помощью уравнения Эйринга). Зависимость ширины граничного слоя от скорости кристаллизации более сложная. С одной стороны, чем быстрее растет кристалл, тем он быстрее вычерпывает компоненты из расплава. Тем больше кластеров этих компонентов будут стремиться к растущей грани и тем больше компонентов, не входящих в структуру минерала, будут стремиться от грани. С другой стороны, растущая грань движется в сторону расплава, «наступая» на сформированный граничный слой. Скорость кристаллизации зависит от особенностей самого минерала и от физико-химических условий, выражаемых через переохлаждение или пересыщение расплава компонентами растущего минерала. Корректная оценка всех этих параметров сложна и не является рутинной задачей.

Эмпирические оценки ширины граничного слоя легко получить по экспериментальным данным, изучая профили концентраций компонентов около растущих кристаллов. В опубликованной литературе для базальтовых систем зафиксирована максимальная ширина граничного слоя порядка 15–20 мкм, но обычно она не превышает 5 мкм. В гранитной системе ширина граничного слоя может достигать 100 мкм, а в щелочной – до 150 мкм. Эти эмпирические данные хорошо согласуются с представлениями о причинах формирования граничного слоя. Базальтовые расплавы наименее вязкие, гранитные (риолитовые) магматические расплавы могут обладать большей вязкостью, а некоторые сильно полимеризованные щелочные расплавы – максимальной вязкостью. Следует отметить, что природные магматические расплавы крайне разнообразны и их физические параметры не могут быть описаны только в терминах «содержание кремнезема» – «содержание щелочей».

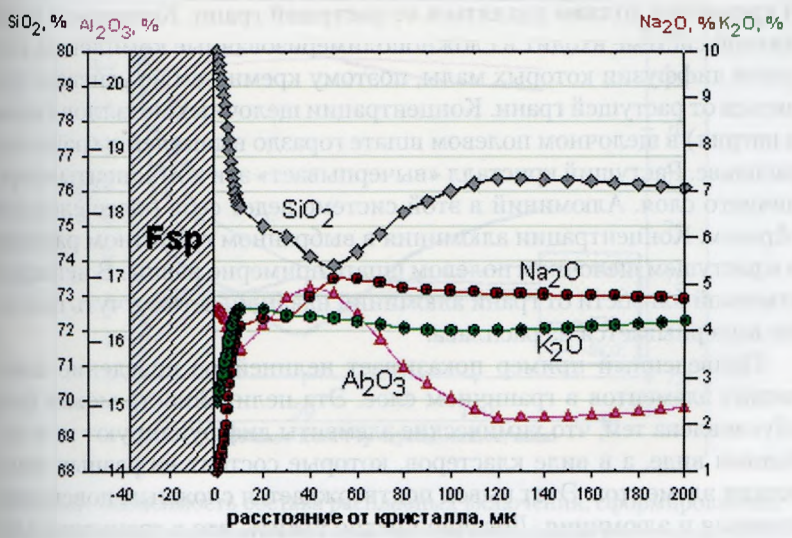


Рис. 4.2. Профили концентраций компонентов в граничном слое около грани растущего из гранитного расплава кристалла щелочного полевого шпата [Плечов, Трусов, 2000]

Существование граничного слоя легко проверить экспериментально. На приведенном графике (рис. 4.2) показаны концентрации компонентов в закаленном стекле, померенные около грани щелочного полевого шпата. В этом эксперименте был использован упрощенный состав гранитной системы (гаплогранитная система), состоящий только из оксидов Si, Al, Na и K. Помещенный в такой расплав кристалл щелочного полевого шпата дорастал и захватывал расплавные включения по мере своего роста. На графике хорошо видно, что в непосредственной близости от грани состав расплава сильно отличается от состава расплава на удалении. На удалении от растущего кристалла, концентрация SiO_2 в расплаве около 76 мас.%. При приближении к растущей грани содержание кремнезема сначала убывает, а затем резко возрастает и в непосредственной близости к грани растущего кристалла превышает 80 мас.%. Кремнезем входит в состав щелочного полевого шпата, содержание в котором около 65 мас.%. В гранитном расплаве содержится избыток кремнезема по отношению к необходимому для роста щелочного полевого шпата,

и кремнезем должен удаляться от растущей грани. Кремнезем в гр нитной системе входит в сложнополимеризованные комплексы, ск рости диффузии которых малы, поэтому кремнезем не успевает уд ляться от растущей грани. Концентрации щелочных металлов (кал и натрия) в щелочном полевом шпате гораздо выше, чем в гранитн расплаве. Растущий кристалл «вычерпывает» эти компоненты из гр ничного слоя. Алюминий в этой системе ведет себя более сложн образом. Концентрации алюминия в выбранном гранитном распла и в растущем щелочном полевом шпате примерно равны. В непосре ственной близости от грани алюминий накапливается, а чуть подал ше вычерпывается из расплава.

Приведенный пример показывает нелинейное поведение хим ческих элементов в граничном слое. Эта нелинейность может бы обусловлена тем, что химические элементы диффундируют не в сво бодном виде, а в виде кластеров, которые состоят из разных хим ческих элементов. Этот вывод подтверждается сложным поведени кремния и алюминия. Логично предположить, что в гранитной алю мосиликатной системе существует множество комплексов, в котор входят и алюминий, и кремний. Нелинейность может быть обусло лена встречной миграцией одного и того же компонента в различн формах (комплексах или кластерах) и даже распадом этих компле сов на другие при изменениях концентраций компонентов в предел граничного слоя.

Ширина граничного слоя в приведенном примере около 100–12 мкм, что хорошо видно по концентрационным профилям кремнез ма и глинозема. Состав расплава в граничном слое сильно варьиру Например, содержание глинозема меняется от 14,6 до 16,7 мас.%, т. вариации глинозема происходят в пределах 15 % отн. Захваченн щелочным полевым шпатом расплавные включения менее 100–1 мкм консервируют расплав только из граничного слоя, и их сост искажен.

На приведенном графике (рис. 4.3) показаны составы законсе вированных щелочным полевым шпатом включений в зависимост от их диаметра. Хорошо видно, что чем меньше размеры включени тем сильнее влияние граничного слоя на их состав. Получается, чт состав включения можно предсказать исходя из концентрационны профилей компонентов в граничном слое. В формируемое включ ние попадает расплав из различных частей граничного слоя, а посл консервации включения зональность выравнивается. Тонкие лин

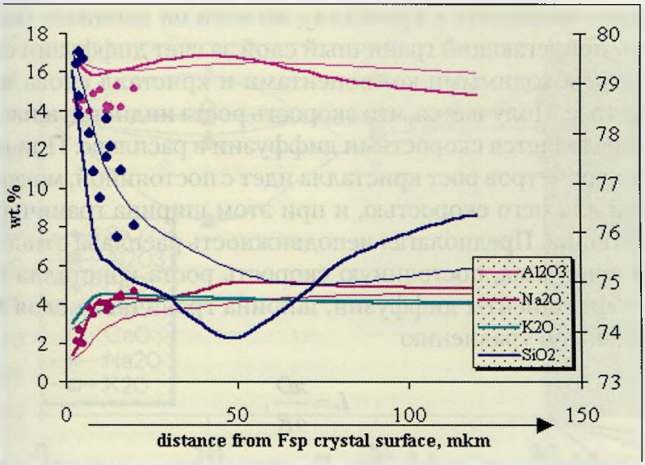


Рис. 4.3. Зависимость состава расплавных включений, сформированных расплавом из граничного слоя при экспериментальном росте щелочного полевого шпата, от размера включений [Плечов, Трусов, 2000]. Точки отражают состав расплавных включений в зависимости от их диаметра. Толстые линии – профили концентраций в граничном слое, тонкие линии – интегрированный состав расплава граничного слоя

на графике отражают усредненный состав расплава в граничном слое до заданной координаты. Максимальный диаметр расплавных включений, образовавшихся в ходе рассматриваемого эксперимента, около 25 мкм, и на графиках хорошо видно, что составы включений хорошо соответствуют расчетным линиям. Данный эксперимент доказывает не только существование граничного слоя около грани растущего кристалла, но и тот факт, что в формируемые расплавные включения захватывается расплав из граничного слоя. Также очевидно, что чем меньше включение, тем больше искажения его состава за счет эффекта граничного слоя.

Можно оценить теоретически ширину граничного слоя и время достижения этой максимальной ширины. Кристалл начинает расти из расплава, насыщенного компонентами, необходимыми для его роста, но постепенно он обедняет близлежащую область расплава и начинает расти медленнее. Со временем может получиться стационарная картина: кристалл не может расти быстрее, так как компоненты

не успевают подходить к кристаллу, но если он начинает расти ме леннее, то прилегающий граничный слой за счет диффузии снова на сыщается необходимыми компонентами и кристалл снова начина расти быстрее. Получается, что скорость роста индивидуального кр сталла определяется скоростями диффузии в расплаве. При постоя стве всех параметров рост кристалла идет с постоянной, максималь доступной для него скоростью, и при этом ширина граничного сло тоже постоянна. Предполагая неподвижность расплава относитель границы кристалла, постоянную скорость роста кристалла и посто янные коэффициенты диффузии, ширина граничного слоя L мож быть оценена по уравнению

$$L = \frac{\pi D}{4R},$$

где D – коэффициент диффузии, R – постоянная скорость роста кр сталла.

Время достижения максимальной ширины граничного слоя зав сит от тех же величин, что и сама ширина слоя:

$$t_e = \frac{\pi D}{4R^2}.$$

В природе распространены волнообразные вариации взаимосв занных процессов. В частности, при росте кристаллов часто обра ются осцилляторные зональности (то одни компоненты вычерпыв ются из граничного слоя, то другие), что приводит к волнообразно изменению скорости роста кристаллов и их состава. Поэтому прям трансляция приведенных упрощенных зависимостей на природны объекты явилась бы большой натяжкой. Но оценки ширины гран ного слоя хорошо согласуются с известными данными для минерал базальтовой и риолитовой систем.

По природным образцам также возможна оценка ширины гр ничного слоя. В хорошо закаленных природных образцах можно к мерить композиционные профили в стекле на границе с кристалл и по ним оценить ширину граничного слоя и вариации состава сте в нем. Однако этот граничный слой будет относиться не к тому р плаву, из которого формировались расплавные включения.

Можно получить композиционный профиль по самому расп ному включению, при условии что оно стекловатое. Зональнос во включении возникает при росте минерала-хозяина на стен и должна быть подобна тому, который был около растущей гр

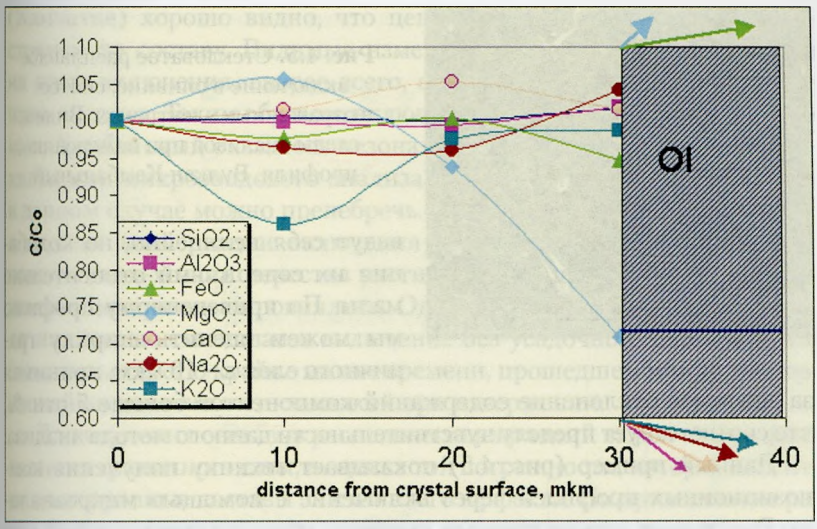


Рис. 4.4. Композиционный профиль по стекловатому расплавному включению в оливине

минерала во время формирования включения. Граничный слой во включении формировался позже консервации включения и отражает другие кинетические параметры кристаллизации. Кроме того, вариации состава в граничном слое могли выравниваться (релаксировать) при замедлении роста минерала-хозяина. Однако оценка ширины граничного слоя и вариаций состава расплава внутри расплавного включения более корректна, чем оценка этих же параметров по примыкающим к кристаллу участкам стекла.

На приведенном графике (рис. 4.4) показаны композиционные профили через крупное (диаметр 60 мкм) расплавное включение в оливине. Обычно измеряется профиль через все включение, и если он симметричный, то усредняются значения точек равноудаленных от границы с минералом-хозяином. На графике показаны относительные изменения концентраций различных компонентов относительно центра включения, где концентрации приняты за C_0. Хорошо видно, что на границе с минералом-хозяином магний вычерпывается из расплава и его концентрация на 30 отн. % меньше, чем в центре включения. Такое же поведение обнаруживает железо, но вариации его содержаний лежат в пределах 5 отн. %. Видно, что остальные компоненты

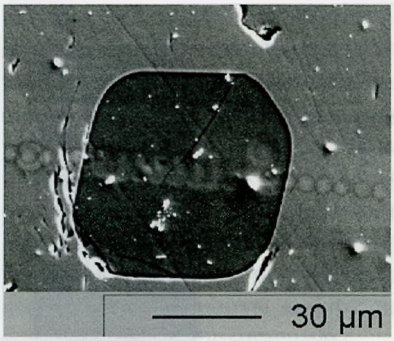


Рис. 4.5. Стекловатое расплавное включение в оливине, снятое в отраженных электронах. Видны следы анализов при измерении профиля. Вулкан Камбальный

ведут себя нелинейно, но колеб ния их содержаний относительн малы. По приведенному профил мы можем оценить ширину гр ничного слоя в ~ 10 мкм, принимая за значимое отклонение содержаний компонентов больше 5 отн. % что соответствует пределу чувствительности данного метода анализ

Данный пример (рис. 4.5) показывает технику получения ком позиционных профилей через включение с помощью микроанал за. Расстояние между точками профиля устанавливается в 2–3 мк (в приведенном примере – 3 мкм). Минерал-хозяин анализируетс фокусированным пучком, и диаметр области возбуждения соотве ствует расстоянию между точками. Стекло анализируется расфок сированным пучком (7–10 мкм в зависимости от условий съемки и следы от анализов существенно перекрываются.

На приведенном композиционном профиле (рис. 4.6) через сте кловатое включение в оливине базальтов Камбального вулкан

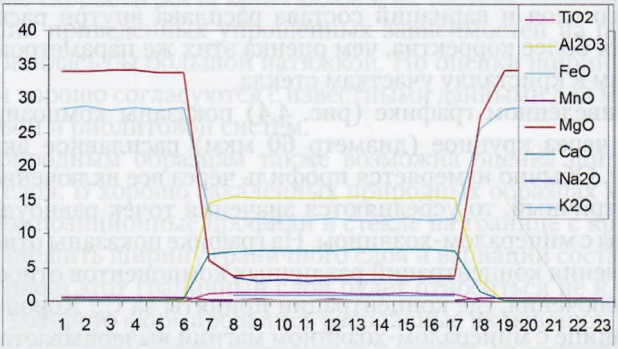
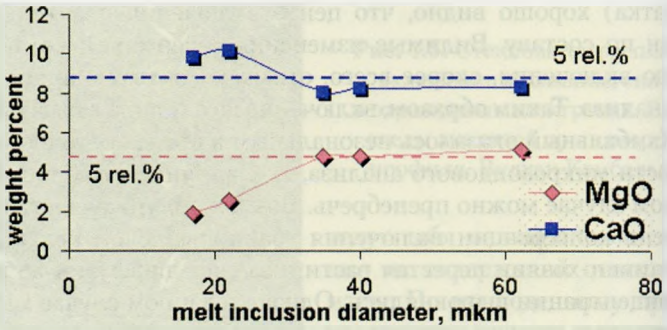


Рис. 4.6. Композиционный профиль через стекловатое включение в оливине. Вулкан Камбальный. По горизонтальной оси отложены номера анализов, расстояние между соседними анализами – 3 мкм

(Камчатка) хорошо видно, что центр включения практически постоянен по составу. Видимые изменения содержаний компонентов на краю включения, скорее всего, отражают захват оливина в площадь анализа. Таким образом, включение из оливина в базальтах вулкана Камбальный оказалось незональным в пределах точности и локальности микрозондового анализа, т. е. влиянием граничного слоя в данном случае можно пренебречь. Возможно, что существовавший в момент консервации включения граничный слой релаксировал, если оливин-хозяин перестал расти и за счет диффузии во включении концентрации выровнялись. Однако в данном случае мы изучали полностью стекловатое включение без усадочного пузырька, что свидетельствует о крайне малом времени, прошедшем между консервацией включения и его закалкой при извержении.

Для изучения составов расплавных включений важен не сам факт наличия граничного слоя, а оценка той погрешности, которая вносится в измеренные составы за счет этого эффекта. На приведенном ранее графике (рис. 4.3) интегральные кривые предсказывают составы расплавных включений в зависимости от их размера. При заданной ошибке в определении состава в 5 отн. % составы расплавных включений соответствуют составу расплава на удалении от растущей грани при размерах более 60 мкм. Получается, что для изученной системы при ширине граничного слоя 120 мкм включение размером 60 мкм, полностью состоящее из расплава граничного слоя, отвечает составу внешнего расплава и может быть использовано для определения его состава с погрешностью в 5 отн. %. В каждой системе расплав-минерал может иметь свое строение граничного слоя, и от этого зависит минимальный размер включений, которые можно использовать для определения состава магматического расплава.

Мы уже выяснили, что чем меньше размер включения, тем больше возможный эффект граничного слоя на его состав. Для оценки минимального пригодного размера включений можно применить методику, предложенную Фредом Андерсеном в 80-е гг. XX в. На графиках (рис. 4.7) приведена зависимость состава расплавных включений от их размера, причем выбраны расплавные включения в оливинах одного и того же состава, с точностью до 0,1 мол. %. Размеры исследованных включений варьируют от 65 до 17 мкм. Если состав самого крупного включения принять за неискаженный то можно оценить искажение состава в зависимости от размера включения. На каждом графике пунктирные линии показывают отклонение от принятого



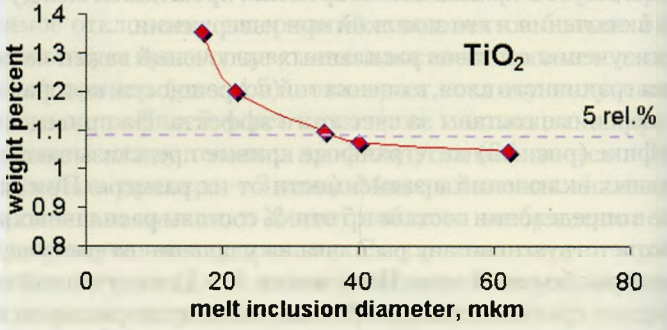


Рис. 4.7. Зависимость содержания MgO, CaO и TiO2 в стекловатых расплавных включениях в оливине от их размера. Поток Апахончич, вулкан Ключевской (Камчатка)

неискаженного состава на 5 отн. %. Мелкие включения обогащаются титаном, который не входит в состав оливина и имеет малые скорости диффузии, т. е. накапливается в граничном слое. В выбранном расплаве содержание оксида титана чуть превышает 1 мас. %, но в включениях менее 20 мкм оно достигает 1,3–1,4 мас. %. Граничный слой около растущей грани оливина обеднен магнием, компонентом, входящим в состав оливина, поэтому мелкие включения также обедняются магнием. Кальций – компонент, который не входит в состав оливина, поэтому мелкие включения обогащены кальцием. Хорошо видно, что при одном и том же размере включений обогащение титаном выше, чем кальцием, что отражает различные коэффициенты диффузии и различные формы миграции в расплаве этих компонентов

Так как формы миграции рассеянных элементов в расплаве изучены слабо, а прецизионно померить их содержания во включениях малых размеров не представляется возможным на современном уровне развития аналитической техники, мы не можем в большинстве случаев предсказать степень обеднения или обогащения рассеянными компонентами мелких расплавных включений за счет эффекта граничного слоя.

Отстроив график «размер включений» – «состав включений», можно определить минимальный размер включений, при котором искажения состава будут лежать в заданном интервале погрешностей. При аналитической ошибке микрозондового анализа в 2–5 отн. % можно принять требуемую погрешность в 5 отн. %, что соответствует минимальному размеру включений 35 мкм. Для данного образца составы включений меньше 35 мкм значимо искажены за счет эффекта граничного слоя, а во включениях больше 35 мкм в диаметре влияние граничного слоя на состав расплавных включений пренебрежимо мало. Подобные оценки проводились для различных минералов и магматических систем. Для разных минералов и даже для одного минерала в разных условиях кристаллизации критический минимальный размер включений может быть разным. Однако на основе существующих данных можно сказать, что в подавляющем количестве случаев включения размером больше 50 мкм не имеют значимых искажений за счет влияния эффекта граничного слоя.

Существование эффекта граничного слоя привело к отрицательному отношению многих исследователей к данным о составах магматических расплавов, полученным с помощью расплавных включений. По моему мнению, существуют аналогии между эффектом граничного слоя в расплавных включениях и матричным эффектом при микрозондовом анализе. Безусловно, матричный эффект при возбуждении рентгеновского излучения существует (одно и то же количество элемента в разных минералах создает разную интенсивность рентгеновского излучения), и из-за этого возникает определенная погрешность измерений. Но существование матричного эффекта не заставляет исследователей отказываться от микрозондового анализа.

Исследуя расплавные включения разных размеров, всегда можно оценить минимально допустимый размер включений, при котором эффект граничного слоя будет меньше аналитической ошибки.

Эффект туннельного растворения

Переуравновешивание некоторых минералов с магматическим расплавом происходит при одновременном растворении (резорбции) минерала неравновесного состава и кристаллизации того же минерала равновесного состава.

Вкрапленники плагиоклаза часто имеют сложнозональное строение с многочисленными зонами резорбции. В приведенном примере (рис. 4.8) показан вкрапленник плагиоклаза с относительно простой зональностью. Выделяется реликт слабозонального ядра плагиоклаза, который имеет неправильные контуры за счет туннельного растворения и проникновения расплава внутрь кристалла во время резорбции. Зона резорбции была законсервирована каймой новообразованного плагиоклаза вместе с магматическим расплавом.

Извержение и сопутствующая ему закалка образца прервали процесс формирования расплавных включений. Если бы он не был прерван, кристалл бы продолжал расти, а зона резорбции сформировала бы зону с расплавными включениями, трудно отличимыми от включений, образовавшихся в по зоне роста кристалла.

Японские исследователи [Nakamura, Shimakita, 1998] экспериментально воспроизвели структуры перекристаллизации плагиоклаза. По их представлениям, переуравновешивание относительно кислых плагиоклазов с магматическим расплавом, в равновесии с которым должен быть более основной плагиоклаз, происходит растворением, которое идет туннелями. Происходит растворение «неправильного» (неравновесного) плагиоклаза, и тут же кристаллизуется минерал «правильного» состава, равновесного с расплавом, и экранирует от растворения неравновесных

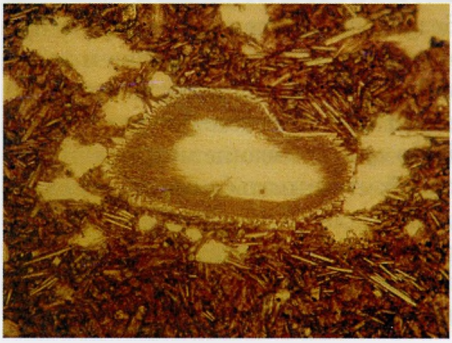


Рис. 4.8. Зона резорбции плагиоклаза, в которой возникла сеть соединенных между собой туннелей, заполненных стеклом. Кайма новообразованного плагиоклаза законсервировала всю зону резорбции и находившийся в ней магматический расплав. Вулкан Кизимен, Камчатка.

минерал. Такие туннели могут быть ветвистыми и даже фрактальными. При изменении условий, например понижении температуры, возобновляется нормальный рост минерала. Туннели, заполненные магматическим расплавом, остаются внутри зоны резорбции, и потом они могут преобразоваться во включения изометричной формы за счет перекристаллизации минерала-хозяина, кристаллизации на стенки включения и других подобных процессов.

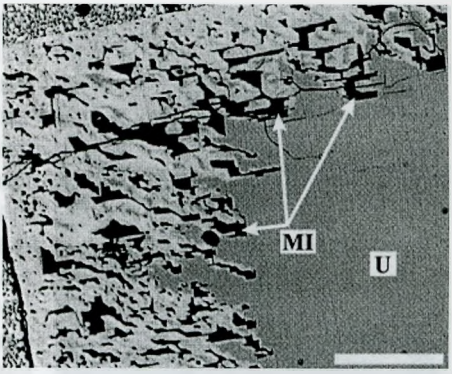


Рис. 4.9. Изображение в отраженных электронах экспериментально полученной зоны резорбции, образовавшейся при переуравновешивании плагиоклаза с расплавом с формированием туннельных включений [Nakamura, Shimakita, 1998]: U – нерезорбированная часть затравки плагиоклаза; MI – формирующиеся расплавные включения. Длина масштабной линейки 50 мкм

Расплав в туннелях может сильно отличаться от расплава снаружи кристалла, так как компоненты, формирующиеся за счет растворения плагиоклаза, должны уравновеситься с внешним расплавом и компоненты из внешнего расплава должны попасть в туннель (рис. 4.10). Механизм миграции компонентов должен быть преимущественно диффузионным. Для разных компонентов скорости диффузии различны. Если диффузия быстрая (коэффициент диффузии большой), то концентрации данного компонента могут успеть выровняться по всей

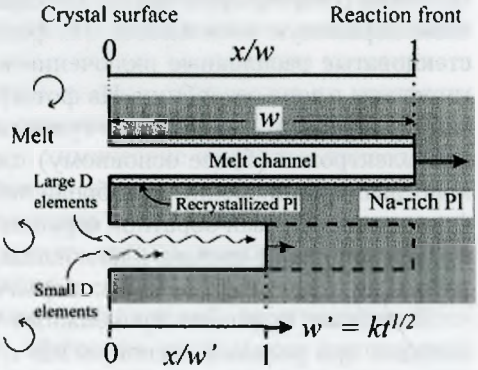


Рис. 4.10. Схема, демонстрирующая искажения состава расплава в туннелях растворения по сравнению с окружающим кристалл расплавом за счет различной диффузии компонентов [Nakamura, Shimakita, 1998]

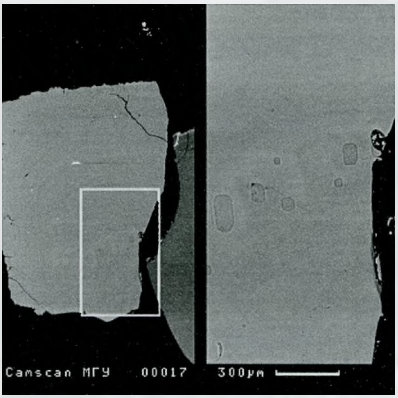


Рис. 4.11. Зона резорбции в плагиоклазе с расплавными включениями, сформированными в туннелях растворения. Поток Апахончич, вулкан Ключевской [Плечов и др., 2000]

длине туннеля, а если медленна то в туннеле будет возникать ко центрационная зональность. Пр достаточно длинных туннелях со став расплава будет зависеть не о кинетики растворения, не от со става вешнего расплава, а от соо ношения коэффициентов дифф зии различных компонентов.

Описанный «туннельный эф фект» может значительно иск кажать состав формирующихся включений, и пока не ясны спо собы оценки его влияния на уж сформированные включения. Сто ит избегать использования данны по включениям, формирующимся в туннелях, для точной интерпре тации. Возможно, будущие мето дические работы позволят колич ственно оценить «туннельный эффект» и выявить критерии пригод ности включений для интерпретации.

Можно распознать включения, сформированные в туннелях ра творения петрографическими методами, если минерал сохрани свою первичную зональность. На фотографии (рис. 4.11) показан стекловатые расплавные включения в плагиоклазе, которые сфо мированы в зоне резорбции. На фотографии хорошо видны грани зоны резорбции и залеченные туннели по более яркому в отражен ных электронах (более основному) плагиоклазу. Отмечу, что пос консервации включения приобрели либо округлую, либо вытянуту форму с элементами обратной огранки. Если бы не сохранились пер вичные вариации состава плагиоклаза, эти включения было бы не возможно отличить от обычных первичных расплавных включени

Подобные признаки туннельного растворения и перекристал лизации при реакции ксенокристов с расплавом можно наблюда не только у плагиоклазов. Они часты в клинопироксенах, реже встр чаются в оливинах и других минералах. Причиной такого механи ма переуравновешивания является недостаточно быстрая дифф зия главных компонентов в минерале, за счет которой ксенокри

и расплав могли бы прийти в равновесие друг с другом.

На рис. 4.12 приведена фотография зерна клинопироксена из базальтов потока Апахончич (Ключевской вулкан), которая демонстрирует сложные механизмы взаимодействия ксенокриста с магматическим расплавом. Скорее всего, наиболее темные (более магнезиальные) участки клинопироксена являются реликтами ксенокриста клинопироксена. Этот ксенокрист не содержал расплавных включений при попадании в базальтовую магму, вынесшую его на поверхность. Следы растворения и переуравновешивания клинопироксена с магматическим расплавом маркируются зонами более яркого (более железистого) клинопироксена, который содержит стекловатые расплавные включения неправильной угловатой формы. Эти включения часто образуют цепочки, трассирующие каналы растворения. Хорошо видно, что эти включения, относившиеся по времени к одному и тому же событию (попаданию ксенокриста клинопироксена в новую магму), сильно отличаются по контрасту в отраженных электронах, что отражает существенную разницу в их составах. На сегодняшний день химические эффекты, приводящие к искажению составов расплавных включений в зонах туннельного растворения и перекристаллизации, изучены недостаточно, что не дает возможности корректировать составы включений на влияние эффекта туннельного растворения.

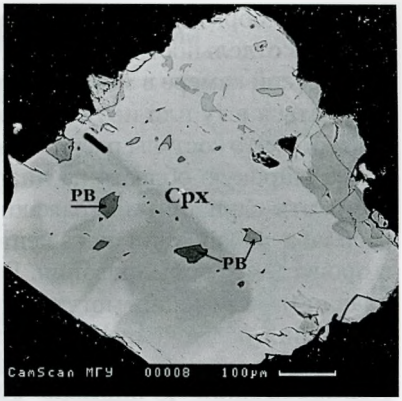


Рис. 4.12. Стекловатые расплавные включения в клинопироксене, образовавшиеся в каналах растворения и перекристаллизации. Поток Апахончич, вулкан Ключевской [Плечов и др., 2000]

Эффекты, связанные с захватом включений, не ограничиваются эффектом граничного слоя и эффектом туннельного растворения и переуравновешивания. Не всегда просто распознать включения гетерофазного захвата, где доля второй захваченной фазы относительно мала. Возможно, магматический расплав неоднороден не только вблизи граней растущих кристаллов.

Таким образом, каждое индивидуальное включение, рассматри-ваемое в отдельности, не полностью отражает состав расплава в маг-матической камере в момент захвата, состав включения всегда може отличаться в ту или иную сторону за счет различных эффектов. Ха-рактерно, что составы расплавных включений почти всегда образуп более широкую область на диаграммах, чем составы пород. Скоро всего, эти вариации и отражают вариации составов магматическо расплава и вариации искажений составов расплавных включени в процессе их формирования. Результаты изучения единичного рас-плавного включения могут содержать существенную ошибку. Дл получения более точных данных применяется усреднение состаю включений из представительной выборки, отражающей один эта кристаллизации. К примеру, для расплавных включений в оливи не возможно усреднение составов включений, сгруппированни по близкому составу минерала-хозяина.

Необратимые изменения после консервации включений

К рассматриваемой системе относится тот объем, который зане мало включение в момент консервации. Если по границам этого об ема не происходил вынос или привнос вещества, то систему можн считать закрытой и все изменения в ней после консервации включе ния будут обратимыми. Внутри этого объема при охлаждении може происходить кристаллизация минерала-хозяина на стенки включе ния, кристаллизация дочерних фаз, выделение свободной флюидно фазы. При условии закрытой системы и пренебрежимо малого врем ни достижения фазовых равновесий по сравнению со скоростью на грева во время эксперимента все процессы будут проходить в обра ную сторону при тех же температурах, при которых они проходил при остывании включения.

Необратимыми изменениями можно считать процессы, приводя щие к выносу или привносу вещества в рассматриваемый объем, чт приводит к нарушению пропорций фаз во включении и возможно искажению состава расплава во включении при температуре гомоге низации. Кроме того, при процессах привноса или выноса веществ из системы «включение» – «минерал-хозяин» искажаются темпера туры гомогенизации включений, и они уже не соответствуют темпе ратурам формирования включений.

В этой лекции мы рассмотрим также примеры влияния эффекто «частичной декрипитации», «реакции с минералом-хозяином» и вто ричных изменений, включая девитрификацию.

Частичная декрипитация включений

В момент консервации давление внутри включения соответствует давлению в магме вокруг кристалла-хозяина. После консервации давление во включении является функцией температуры и количества кристаллизовавшихся фаз, но не зависит от внешнего давления. К примеру, в поднимающейся магме быстро уменьшается давление, но температура продолжает оставаться высокой. Давление внутри включений не зависит от перемещения магмы, они подобны экспериментальным ампулам, которые сохраняют давление вне зависимости от перемещений экспериментальной установки.

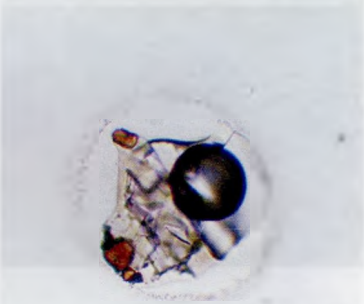


Рис. 4.13. Раскристаллизованное включение в оливине с ареолом мелких расплавных и флюидных включений. Авачиты, вулкан Авача (Камчатка). Фото М.В. Портнягина

При появлении избыточного давления внутри включения оно стремится выровняться с внешним. Часто это происходит при перекристаллизации минерала-хозяина и формировании ореола более мелких включений, хорошо видных на рис. 4.13. Мелкие расплавные включения не похожи на материнское первичное включение, они обогащены щелочами, водой и другими летучими компонентами.

Ореолы декрепитации имеют разные размеры и формы. На рис. 4.14 видно, что в различных кристаллографических направлениях кайма мелких включений имеет различную

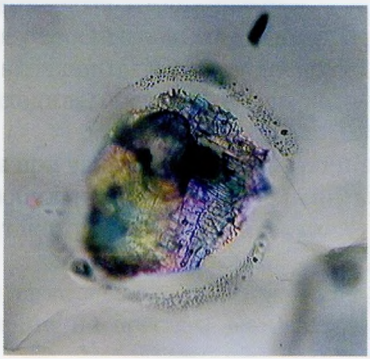


Рис. 4.14. Частично декрепитированное включение в оливине из авачитов, вулкан Авача, Камчатка. Фото М.В. Портнягина. Существенную часть включения занимают кристаллы клинопироксена и газовый пузырек

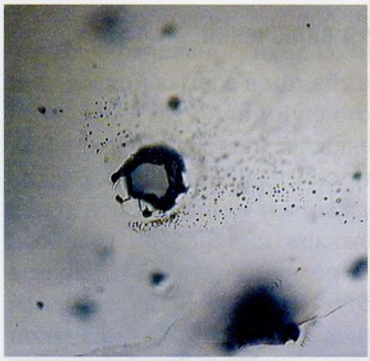


Рис. 4.15. Расплавное включение в оливине, практически полностью декрепитировавшее по трещине. Фото М.В. Портнягина. Авачинский вулкан, Камчатка

мощность. Отдельные флюидны включения большего размера отм чаются в той части ореола, котор расположена вдоль оси *c* относител но включения. Внутри ореола декре питации оливин не содержит ника ких включений.

Если есть ослабленная зона в кри сталле в области включения, то ве щество включения может преимуще ственно уходить в этом направлени На рис. 4.15 видно включение, вк круг которого сначала образовало ореол декрепитации, а затем веще ство включения ушло по ослаблен ной зоне, оставив внутри включени дочерние фазы и большой газовы пузырек. На этой же фотографи хорошо видно, что дочерние фазы приросшие к стенке включения, пре пятствовали декрепитации в этом направлении, т. е. можно сделат вывод о формировании ореола декрепитации уже после роста и включении дочерних фаз.

На рис. 4.16 показано включение, в котором при предварител ном изучении не было видно никаких следов декрепитации. Во вре мя нагрева при термометрическом эксперименте стали проявлять тонкие ветвистые каналы, которые доказывают отсутствие герметич ности данного включения не толь в термометрическом эксперимент но и до этого, в природных условия

Рис. 4.16. Расплавное включение, не имевшее ореола декрепитации, но терявшее вещество после консервации. Каналы, по которым происходила миграция вещества, декорированы окислением во время термометрического эксперимента. Авачиты, вулкан Авача, Камчатка. Фото М.В. Портнягина

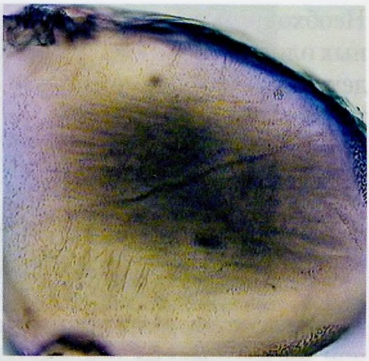


Рис. 4.17. Зерно оливина, в центральной части которого располагается огромное количество мелких включений CO_2. Эти включения собираются в отдельные цепочки и зоны, соответствующие направлениям твердопластических деформаций в оливине. Вулкан Авача, Камчатка

На рис. 4.17 показан ксенокрист высокомагнезиального оливина, типичный для многих магм, поднимавшихся непосредственно с мантийного уровня. Центральная часть ксенокриста содержит огромное количество мельчайших флюидных включений. Возможно, мелкие флюидные включения образовались за счет декрепитации более крупных включений во время твердопластических деформаций оливина в мантии. В зонах с такой структурой отсутствуют первичные включения, но часто наблюдаются следы деформаций (например, структура кинк-банд).

Частично декрепитировавшие включения потеряли часть первоначально законсервированного вещества. Поэтому:

1. Невозможно полностью гомогенизировать частично декрепитированное расплавное включение. Как правило, при температуре консервации включения остается газовый пузырек, объем которого не уменьшается или уменьшается незначительно при дальнейшем нагреве. Даже очень малое количество потерянного включением вещества способно привести к существенному завышению температур гомогенизации.
2. Состав включения обогащается относительно исходного состава расплава компонентами, входящими в состав дочерних фаз, если декрепитация происходила после их формирования.
3. В первую очередь из включения при частичной декрепитации мигрируют летучие и высокомобильные элементы. Оценить количество летучих в магме по такому включению невозможно.

Эффект частичной декрепитации легко выявляется при предварительном петрографическом изучении по ареолам включений.

Необходимо отметить, что многие включения в высокомагнезиал ных оливинах островодужных пород обнаруживают следы частичн декрепитации. Возможно, это связано с высокими содержаниями л тучих компонентов (главным образом, воды) в первичных остров дужных магмах.

Диффузионное переуравновешивание включений с минералом-хозяином

После консервации включения оно некоторое время существу при магматических температурах, но более низких, чем температу равновесия расплав-минерал при формировании включения. Во вре мя постепенного остывания на стенках включения формируется ка ма, отличающаяся по составу от окружающего минерала-хозяина.

Зональность минерала-хозяина по различным элементам мо но выявить электронно-зондовым анализом, измеряя концентрац по профилям или строя карты распределения отдельных элемент (например, как на рис. 4.18). На этом рисунке видно, что ростов зональность по кальцию в оливине отсутствует, тогда как магне альность оливина закономерно уменьшается от левого нижнего уг к правому верхнему. На эту ростовую зональность накладывает зональность оливина вокруг включения. Кайма вокруг включен шириной 15–20 мкм существенно обогащена железом и кальци обеднена магнием. Важно отметить, что данное включение было экс периментально нагрето до 1270 °С и его объем (количество оливин растворенного со стенок включения) близок к объему первоначаль сформированного включения, т. е. наблюдаемая зональность вокр включения не отражает роста оливина на стенки. Такая зональнос может сформироваться за счет диффузионного обмена между оли вином, контактирующим с включением, и оливином, находящим на удалении от включения. Диффузионный обмен железом и магни ем между каймой и окружающим оливином был назван Л.В. Дан шевским [Danyushevsky et al., 2000] с коллегами эффектом потер железа (Fe-loss effect).

На рис. 4.19 показана схема, демонстрирующая эффект потери же леза. Возможны три случая поведения системы включение–оливин:

1) потери Fe не происходило (случай B);

2) произошло полное переуравновешивание включения с оли ном (случай B_2);

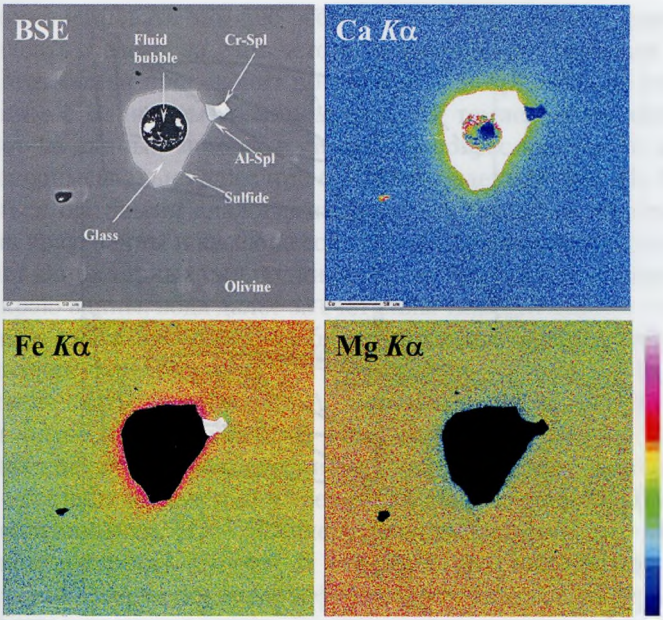


Рис. 4.18. Экспериментально закаленное расплавное включение в оливине из авачитов, образовавшее зональную кайму оливина вокруг включения. Верхняя левая фотография выполнена в отраженных электронах, остальные три рисунка демонстрируют распределение Ca, Fe и Mg в оливине вокруг включения. Температура закалки 1270 °C, длительность эксперимента 12 мин. Данные М.В. Портнягина

3) произошло частичное переуравновешивание включения с оливином (случай B_1).

Суть эффекта потери железа включением в оливине заключается в том, что если температура в системе ниже, чем температура захвата включения, то при этой температуре с расплавом включения будет равновесен оливин более железистый, чем минерал-хозяин. Равновесный оливин будет кристаллизоваться на стенках включения. Mg и Fe обладают большими скоростями диффузии в оливине. Между более железистым оливином каймы и более магнезиальным оливином на удалении от включения будет происходить диффузионный обмен. За счет этого обмена оливин выравнивает свой состав, но кайма перестает быть равновесной с расплавом включения.

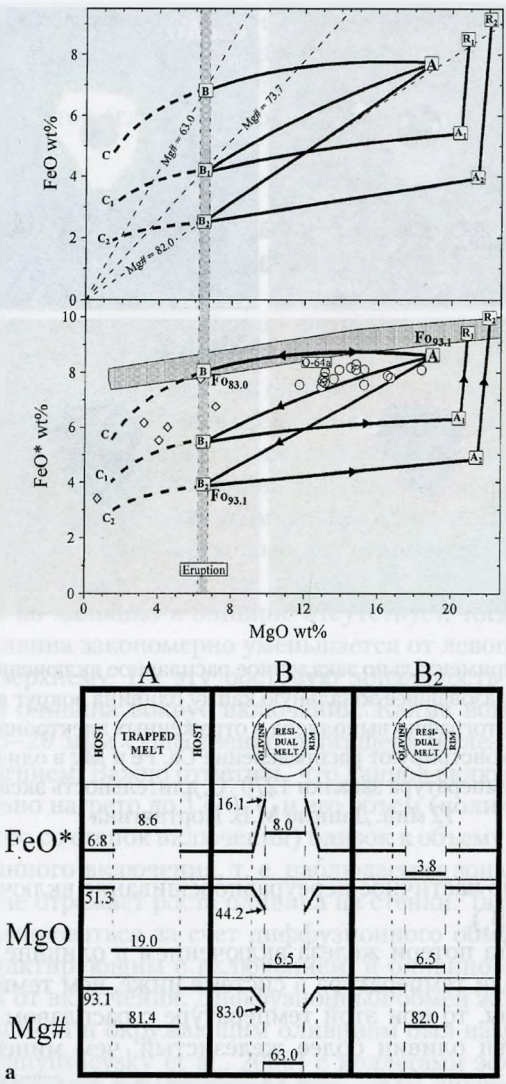


Рис. 4.19. Вверху: схема, демонстрирующая переуравновешивание расплавных включений с оливином-хозяином с потерей железа из включения. Внизу: схема, показывающая различные стадии переуравновешивания включения в оливине бонинитов Тонга. [Danyushevsky et al., 2000]. Описание см. в тексте

Чтобы компенсировать потерю железа оливином каймы, расплав будет отдавать железо, за счет чего магнезиальность расплава возрастает. Этот обмен происходит до тех пор, пока расплав не станет равновесным с оливином-хозяином при той температуре, которая существует на данный момент в системе. Процесс потери Fe необратим экспериментально даже при большой выдержке при Th. Если пользоваться бытовыми аналогиями, то это напоминает полотенце, забытое на краю ванны и касающееся воды. Вода смачивает полотенце и за счет капиллярных сил поднимается вверх. Доходя до верхней точки на краю ванны, вода далее за счет силы тяжести стекает по полотенцу вниз и капает на пол. Вода будет уходить из ванны до тех пор, пока полотенце касается воды.

На схеме 4.19 состояние А отражает захваченный расплав при температуре захвата. В этот момент расплав во включении находится в равновесии с окружающим оливином. В, B_1, B_2 – составы включений в трех различных ситуациях (В – без переуравновешивания, B_1 – 50% переуравновешивания, B_2 – 100% переуравновешивания). Случай В отражает кристаллизацию оливина на стенки включения без диффузионного обмена с минералом-хозяином при остывании магмы. За счет кристаллизации сформировалась кайма более железистого оливина, во включении понизились концентрации магния и железа, магнезиальность расплава во включении также понизилась и соответствует равновесию с самым железистым оливином каймы.

Случай B_2 отражает состояние полного переуравновешивания расплавного включения с оливином. Кайма за счет диффузии выровняла свой состав и соответствует оливину-хозяину. Количество магния в расплавном включении не изменилось, а количество железа значительно уменьшилось. За счет этого магнезиальность расплава во включении возросла и расплав стал равновесен с окружающим оливином.

При проведении термометрических экспериментов в непереуравновешенном включении в момент полной гомогенизации состав расплава будет соответствовать А, так как после консервации происходили только обратимые процессы. Включения с эффектом потери железа будут иметь завышенные температуры гомогенизации, более высокие содержания магния и более низкие содержания железа в расплаве в момент гомогенизации.

Для коррекции составов экспериментально закаленных расплавных включений в оливине с эффектом потери железа можно

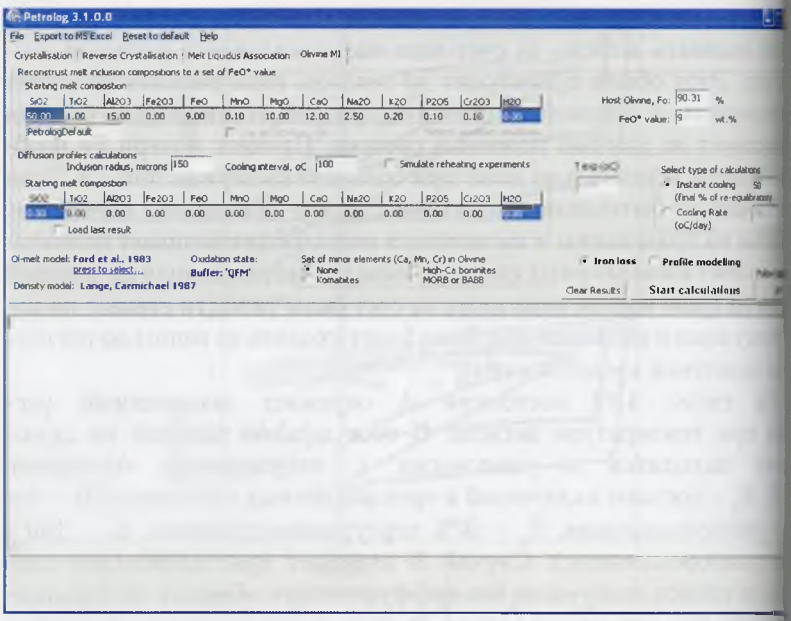


Рис. 4.20. Опция работы с расплавными включениями в оливине в программе Petrolog-3

использовать программу Petrolog-3 [Danyushevsky, Plechov, 2011]. В этой программе есть специальная опция для работы с расплавными включениями в оливине «Olivine MI» (рис. 4.20).

Для реконструкции состава расплава необходимо знать состав стекла во включении, состав оливина-хозяина и первоначальное содержание железа (в пересчете на FeO) в захваченном расплаве. Состав стекла и состав минерала-хозяина можно измерить с помощью микрозонда, а первоначальное содержание железа оценивается косвенными методами (например, по содержанию железа в породах).

За счет диффузии железа в оливине вокруг включения формируется концентрационная зональность, которую можно измерить (если включение не переуравновешено полностью). Зная эту зональность и состав включения, можно оценить количественно время переуравновешивания, степень переуравновешивания и скорость остывания данной порции магмы. Такая задача решается с помощью программы Petrolog-3 в той же опции работы с расплавными включениями.

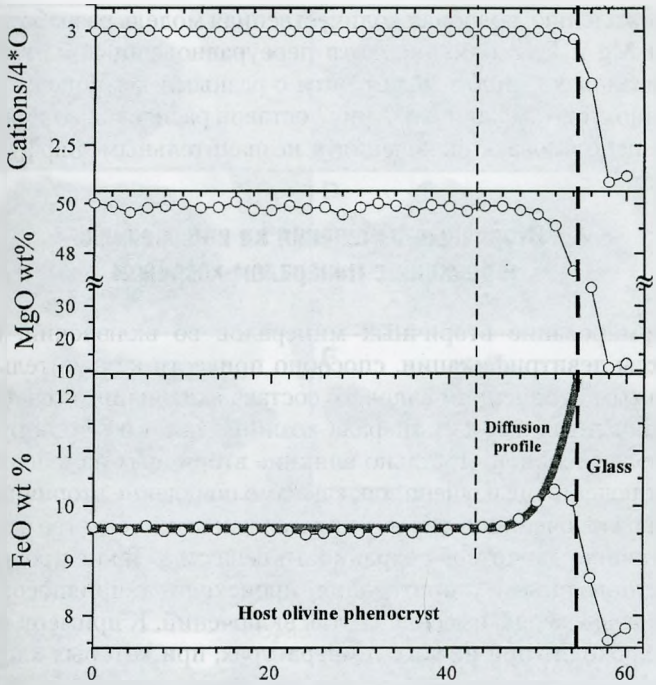


Рис. 4.21. Диффузионные профили на границе расплавного включения и оливина, возникающие за счет эффекта потери железа. По горизонтальной оси отложено расстояние в микронах. Включение имеет диаметр 124 микрона. Жирная пунктирная линия показывает границу включения и минерала-хозяина. Тонкая пунктирная линия – начало диффузионного профиля. Жирная линия на нижнем рисунке отражает результат моделирования диффузионного профиля при 20% переуравновешивания включения. Высококальциевые бониниты Тонга. [Danyushevsky et al., 2000]

На рис. 4.21 показан пример зональности оливина на границе с расплавным включением. С помощью подбора интервала охлаждения, скорости охлаждения и степени переуравновешивания в программе Petrolog-3 моделируется диффузионный профиль, соответствующий измеренному, при условии, что расчетное количество железа в переуравновешенном включении совпадает с измеренным.

К сожалению, подобная количественная модель разработана толь ко для Mg и Fe в оливине, хотя переуравновешивание включени с минералом-хозяином может идти с разными компонентами одно временно. Поэтому для изучения составов расплавов во включения лучше использовать включения с незначительным диффузионны обменом.

Вторичные изменения во включениях и реакции с минералом-хозяином

Формирование вторичных минералов во включении, включ процессы девитрификации, способно привести к значительным не обратимым изменениям валового состава включения за счет привно са компонентов как из минерала-хозяина, так и из фильтрующихся по породе флюидов. Детально влияние вторичных изменений на со став включений не изучено, так как само появление вторичных мине ралов во включении интерпретируется как свидетельство отсутствия герметичности и потеря сохранности вещества. Такие процессы, как серпентинизация и хлоритизация, происходят с привносом компо нентов извне зерна, изменяя состав включений. К примеру, хлорити зация проходит при низких температурах, при которых хлорит обо гащен Mg по сравнению с сосуществующими силикатными фазами. Недостаток магния в расплавном включении компенсируется за счет минерала-хозяина, в результате чего хлоритизированные включе ния значительно обогащены магнием по сравнению с неизменны включениями.

Даже девитрификация включения (раскристаллизация стекл внутри включения) способна приводить к необратимым изменениям его состава. Девитрификация происходит при гораздо более низких температурах, чем консервация включения. Минералы, образующие ся при девитрификации стекла, могут прямо или косвенно использо вать компоненты минерала-хозяина.

Вторично измененные и метаморфизованные породы, как прави ло, не пригодны для изучения расплавных включений в минералах.

Миграция расплавных включений по зерну

Миграция включений может происходить в зерне при наличи градиента любого параметра. Дальше в этой же лекции будет бо

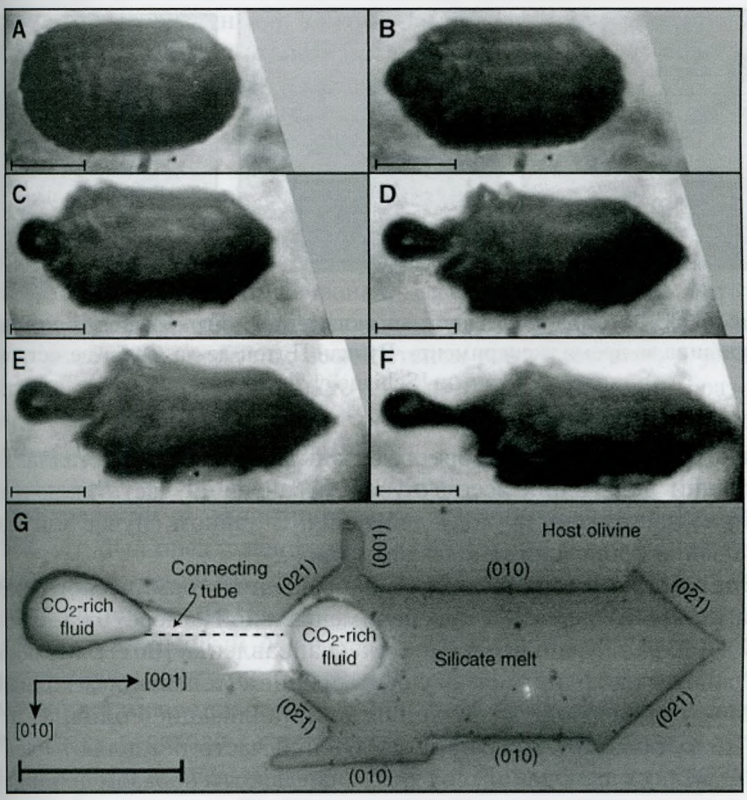


Рис. 4.22. Последовательная серия фотографий, демонстрирующая миграцию расплавного включения по зерну оливина. Масштабная линейка – 50 мкм. Образец из шлакового конуса Ла Соммата, остров Вулкано, Эоловы острова [Schiano et al., 2006]

подробно рассмотрена миграция флюидных включений, по которой существует методическая литература. В этом разделе я приведу данные по экспериментам Пьера Шиано [Schiano et al., 2006], которые показывают, что при миграции расплавных включений селективно теряется значительная часть вещества включения.

На рис. 4.22 показана последовательная серия фотографий, показывающая различные стадии миграции расплавного включения по зерну оливина. На начальных стадиях включение постепенно

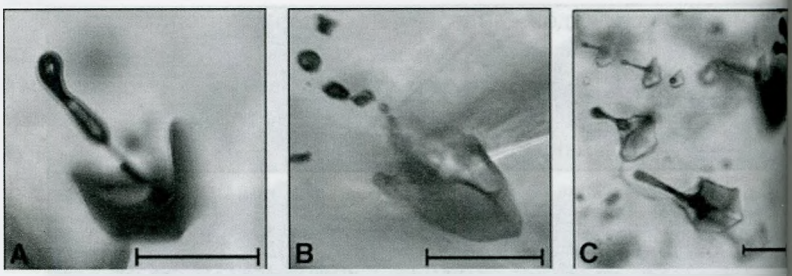


Рис. 4.23. Фотографии расплавных включений, мигрировавших по зерну оливина во время эксперимента. Вулкан Питон-де-ла-Фурнезе, остров Реюньон [Schiano et al., 2006]

меняет свою форму, приобретая огранку обратного кристалла. При миграции включения всегда лучше огранена та часть включения, которая направлена по ходу движения. В данном случае миграция включения происходила «слева направо».

Миграция происходила не по направлению термического градиента, который создавался в экспериментальной камере (0,03–0,06 К/мкм), а параллельно оси *c* оливина (направление [001]). Механизм миграции включений связан с растворением (плавлением) оливина в более горячей зоне включения и кристаллизацией оливина в более холодной. При миграции включения часто оставляют след из более мелких включений, содержащих главным образом флюидную фазу.

На фотографиях (рис. 4.23) показаны мигрировавшие расплавные включения в различных зернах оливина. Во всех случаях направление миграции совпадало с осью с оливина, за включением оставался след флюидных включений, и включения приобрели характерную форму. Эти характерные черты мигрировавших включений, выявленные в эксперименте, могут позволить выявить следы миграции включений в природных образцах.

Необратимые изменения расплавных включений во время эксперимента

Многие процессы изменения включений, происходящих в природных условиях, могут происходить и во время эксперимента. Одна

есть эффекты, связанные с контрастом условий внутри включения и снаружи зерна, которые часто проявляются при проведении термометрических и закалочных экспериментов.

Диссипация водорода из водосодержащих расплавных включений

Диссипáция – термин, произошедший от латинского слова dissipatio, что означает рассеивание. Диссипация водорода часто обсуждается в связи с потерей водорода атмосферой Земли. В верхних частях атмосферы вода под воздействием рентгеновского и ультрафиолетового излучения ионизируется или диссоциирует с образованием ионов водорода. Отдельные ионы водорода (протоны) при столкновениях с другими частицами могут приобретать скорости выше второй космической и покидать атмосферу.

По аналогии с вышеописанным процессом А.В. Соболевым в 1980-е гг. был предложен термин «диссипация водорода» для расплавных включений. В водосодержащих расплавных включениях вода диссоциирует на H^+ и OH^-. Ион водорода (H^+) представляет собой протон, который очень легко проходит сквозь любую кристаллическую структуру и не задерживается во включении. Внутри включения изменяется баланс заряда из-за ухода протона, что компенсируется переходом железа из двухвалентного в трехвалентное состояние по реакциям типа:

1. $2H_2O$(расплав) + $6FeO$(расплав) = $2H_2 + 2Fe_3O_4$
2. $H_2O+2FeO$(расплав)=$H_2+Fe_2O_3$(расплав).

Первая реакция протекает в поле стабильности магнетита, вторая вне поля его стабильности.

Как правило, во время эксперимента диссипация водорода из водосодержащих включений и связанное с этим окисление включения фиксируется по появлению тонкой сыпи кристалликов магнетита. В результате диссипации водорода уменьшается содержание воды во включении, за счет чего увеличивается температура гомогенизации и искажается валовый состав включений при температуре гомогенизации. Для предотвращения диссипации водорода, потери воды и окисления включений термометрические эксперименты с водосодержащими расплавными включениями рекомендуется проводить с минимальным временем выдержки.

Способы оценки соответствия составов расплавных включений составу расплава в магматической системе

Можно принять за аксиому несоответствие измеренного соста единичного расплавного включения составу расплава магматич ской системы. Это несоответствие возникает из-за неоднородност расплава, локальных эффектов, связанных с формированием вкл чения, его историей после консервации, особенностей термометрич ских экспериментов, аналитических погрешностей и т. д.

Для петрологических целей важно определить, насколько вели возможное отклонение от состава расплава в магматической систем и являются ли эти отклонения в изученной серии включений сист матическими или носят преимущественно случайный характер.

Наиболее простым и надежным методом проверки качества да ных, полученных методами изучения расплавных включений, явл ется метод контрольных линий, использующий расплавные вклю ния в различных, но сосуществующих минералах.

В качестве примера приведу данные по стекловатым расплавн включениям в оливине, клинопироксене и плагиоклазе базалы вулкана Камбальный, Ка чатка. На стадии петрограф ческого и минералогическо изучения был определен пор док кристаллизации вкрапле ников и выявлен парагенезис в котором все три минерала с держали стекловатые распла ные включения. Вкрапленни минералов этого парагенезис

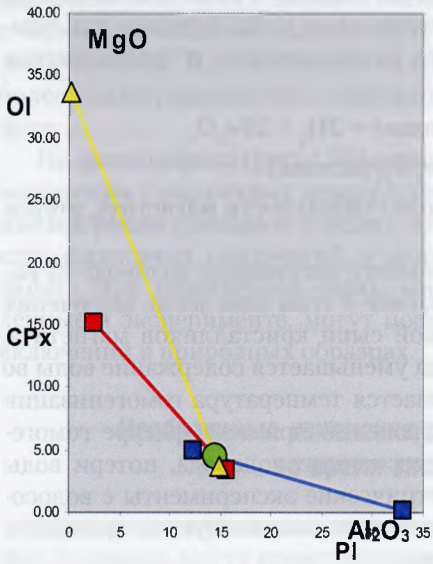


Рис. 4.24. Применение метода контрольных линий для определения состава расплава в магматической системе по составу стекловат расплавных включений в трех сосуществующих минералах. Вулкан Камбальный, Камчатк [Pletchov et al., 1999]

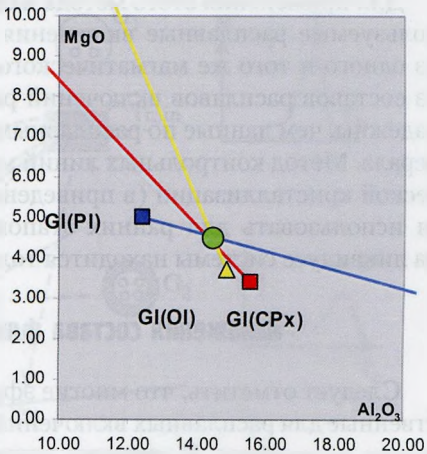


Рис. 4.25. Применение контрольных линий для определения погрешности оценки состава расплава в магматической системе. Обозначения те же, что на рис. 4.24. Размер зеленого кружка соответствует аналитической ошибке

формировались в магматическом очаге непосредственно перед извержением. Составы стекол в расплавных включениях трех минералов отличаются по многим компонентам, но наиболее контрастны отличия по содержанию алюминия, кальция и магния.

Состав расплава в стекловатых расплавных включениях изменяется за счет кристаллизации минерала-хозяина на стенках включения. Исходный состав захваченного расплава для каждого минерала должен лежать на линии, соединяющей состав стекла и состав минерала. На диаграмме (рис. 4.24 и крупнее на рис. 4.25) соединены составы стекол стекловатых расплавных включений и составы минералов, их содержащих. Состав расплава, из которого кристаллизовались все три минерала, должен лежать на пересечении линий. Так как три линии не сходятся в одной точке, то образуется треугольник погрешностей, в который входят ошибки за счет всех других эффектов, изменяющих состав включений, а также аналитическая ошибка.

На рис. 4.25 хорошо видно, что треугольник погрешностей полностью перекрывается величиной аналитической ошибки. Это означает, что во включениях изученного образца нет смысла вводить коррекцию на какие-либо другие эффекты искажения состава включений. В данном случае за состав расплава в магматической системе вулкана Камбальный можно принять центр треугольника погрешностей.

Пользуясь методом контрольных линий, можно оценить, сколько плагиоклаза, оливина, клинопироксена кристаллизовалось на стенках включения.

Для применения этого метода надо быть уверенным в том, что к пользуемые расплавные включения формировались одновремен из одного и того же магматического расплава. Данные, полученн из составов расплавов включений разных минералов, гораздо бол надежны, чем данные по расплавным включениям только одного ми нерала. Метод контрольных линий можно использовать для котекти ческой кристаллизации (в приведенном примере тройной), но нель зя использовать для ранних этапов кристаллизации, при котор на ликвидусе системы находится только один минерал.

Искажения состава флюидных включений

Следует отметить, что многие эффекты искажения состава, сущ ственные для расплавных включений, не оказывают влияния на фл идные включения. К примеру, влияние граничного слоя на сост формирующихся флюидных включений пренебрежимо мало, так ка вязкость флюида на порядки ниже вязкости расплава и диффузия в флюиде проходит на порядки быстрее. Как следствие, можно изуча флюидные включения гораздо меньшего размера, не принимая в внимание влияние граничного слоя на их состав.

В литературе обсуждается существование гетерогенных флюид представленных двумя или более фазами. В таких системах вероя но формирование флюидных включений гетерофазного захвата. Ве роятность формирования включений гетерофазного захвата расте с уменьшением температуры, и сложный флюид часто описывает в пегматитовых процессах, гидротермальных жилах, при низкотем ературном метаморфизме.

Наиболее обсуждаемыми эффектами, влияющими на состав фл идных включений, являются декрепитация включений и миграци включений по зерну.

Условия декрепитации флюидных включений

Декрепитация флюидных включений происходит из-за разност давления во включении и во внешней среде.

Давление внутри флюидного включения после консервации мен ется по изохоре $P = RT/V$, где V – константа. Если температура и дав ление в породе меняются в той же пропорции, то разница давлени не возникнет и включение будет сохранно. Совершенно случай

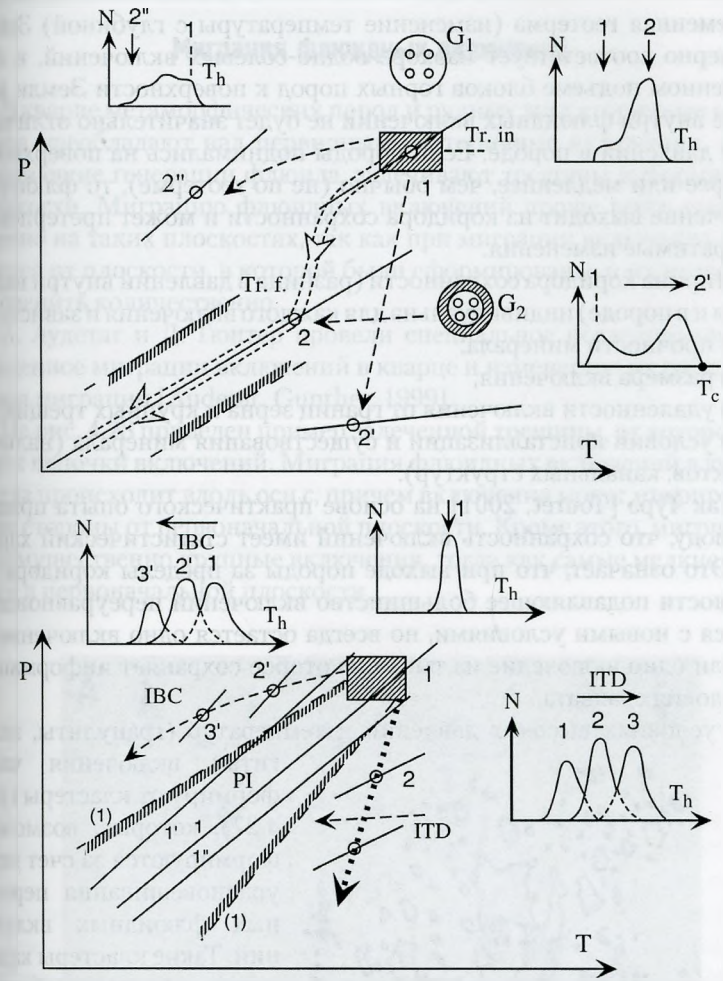


Рис. 4.26. Возможные варианты поведения флюидных включений при ретроградном метаморфизме и влияние декрепитации на температуры гомогенизации включений. Tr. in. – изохора, соответствующая условиям захвата; Tr. f. – конечная изохора. Пунктиром с тенями показан коридор сохранности включений. Нижняя диаграмма показывает поведение нескольких генераций флюидных включений, последовательно формировавшихся при ретроградном метаморфизме: PI – псевдоизохорное остывание; ITD – изотермическая декомпрессия; IBC – изобарическое остывание [Touret, 2001]

современная геотерма (изменение температуры с глубиной) Земл примерно соответствует изохоре водно-солевых включений, и пр медленном подъеме блоков горных пород к поверхности Земли да ление внутри флюидных включений не будет значительно отличат ся от давления в породе. Если породы поднимались на поверхност быстрее или медленнее, чем обычно (не по геотерме), то флюидн включение выходит из коридора сохранности и может претерпева необратимые изменения.

Ширина коридора сохранности (разница в давлении внутри вкл чения и в породе) индивидуальна для каждого включения и зависит

1) прочности минерала;

2) размера включения;

3) удаленности включения от границ зерна и крупных трещин;

4) условий кристаллизации и существования минерала (налич дефектов, канальных структур).

Жак Турэ [Touret, 2001] на основе практического опыта прип к выводу, что сохранность включений имеет статистический хара тер. Это означает, что при выходе породы за пределы коридора с хранности подавляющее большинство включений переуравновеш ваются с новыми условиями, но всегда остается одно включение и ста или одно включение из тысячи, которое сохраняет информаци об условиях захвата.

В условиях высоких давлений и температур (гранулиты, эк гиты) включения част формируют кластеры (ри 4.27), которые, возможн формируются за счет пер уравновешивания перви ных флюидных вклю ний. Такие кластеры хара терны для высокобарны метаморфических пор

Рис. 4.27. Преобразование первичного включения в кластер более мелких включений. Образец из Rogaland, Агдер, Норвеги [Swanenberg, 1980]

Миграция флюидных включений

В кварце метаморфических пород и рудных жил вторичные включения преобладают над первичными. Вторичные включения, представляющие генерации флюида, залечивают трещины и формируют плоскости. Миграцию флюидных включений проще всего выявить именно на таких плоскостях, так как при миграции включения отдаляются от плоскости, в которой были сформированы, и их путь можно оценить количественно.

А. Аудетат и Д. Гюнтер провели специальное исследование, посвященное миграции включений в кварце и изменению их состава во время миграции [Audetat, Gunther, 1999].

На рис. 4.28 приведен пример залеченной трещины, от которой тянутся цепочки включений. Миграция флюидных включений в кварце всегда происходит вдоль оси *c*, причем включения могут мигрировать в обе стороны от первоначальной плоскости. Кроме этого, мигрируют преимущественно крупные включения, тогда как самые мелкие остаются в первоначальной плоскости.

Рис. 4.28. Цепочки флюидных включений в кварце, образовавшиеся за счет миграции включений от плоскости, в которой они были сформированы. Направление миграции на этом рисунке вертикально. Кристалл кварца из альпийских жил, Пицц Нэделс, Швейцарские Альпы [Audetat, Gunther, 1999]. Стрелка показывает направление оси *c* в кварце

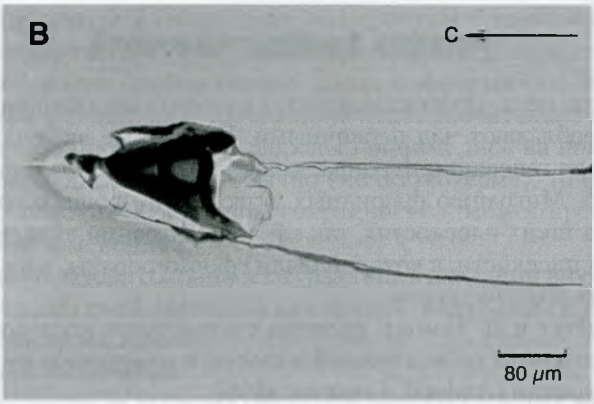


Рис. 4.29. Крупный план мигрировавшего флюидного включения в кварце из такой же трещины, как на рис. 4.28. Во время миграции впереди включения формируется «гало» из мельчайших включений, а сзади остаются два следа. Хорошо видна трещина, рассекающая «гало» и находящаяся в перпендикулярной изображению плоскости. Кристалл кварца из альпийских жил, Пик Нэделс, Швейцарские Альпы [Audetat, Gunther, 1999]

На рис. 4.29 показано характерное флюидное включение, мигр ровавшее от залеченной трещины вдоль оси *c* кварца. Хорошо вид два следа, остающихся за включением. Перед включением образуе ся трещина и «гало» мельчайших включений, которое приуроче к плоскости, перпендикулярной этой трещине (на рис. 4.29 плоскос «гало» совпадает с плоскостью фотографии).

На рис. 4.30 показано включение без следов миграции, но с дв мя «гало», которые приурочены к почти взаимно перпендикулярны плоскостям. Возможно, что это включение частично декрепетиров ло во время миграции.

На рис. 4.31 представлены мигрировавшие флюидные включени в кварце. Каждое включение имеет «гало», но оно имеет различн размеры и находится на разном расстоянии от самого включения. Ин тересно, что опережающее «гало» может терять связь с включением

Миграция флюидных включений в кварце начинается с измене ния формы включений. Сначала они становятся более вытянуты а во время миграции – торпедообразными.

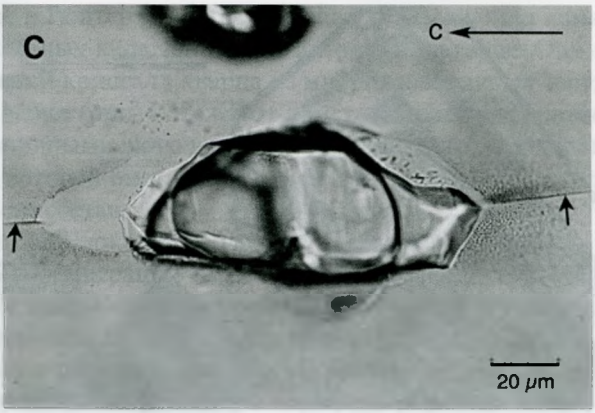


Рис. 4.30. Мигрировавшее флюидное включение в кварце с двумя «гало» на фронте миграции и сзади включения. Трещины также видны с двух сторон включения. Кварц из альпийских жил перевала Лукманьер, Швейцарские Альпы [Audetat, Gunther, 1999]

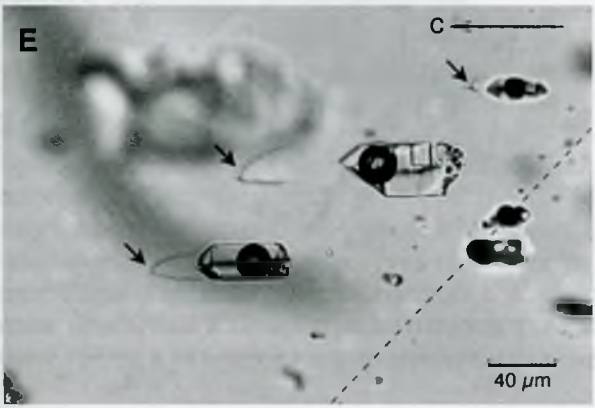


Рис. 4.31. Миграция флюидных включений вдоль оси *c* кварца. Положение залеченной трещины, в которой формировались включения, показано пунктиром. Рудная жила со свободно растущими кристаллами кварца в гранитах Моул, Восточная Австралия [Audetat, Gunther, 1999]

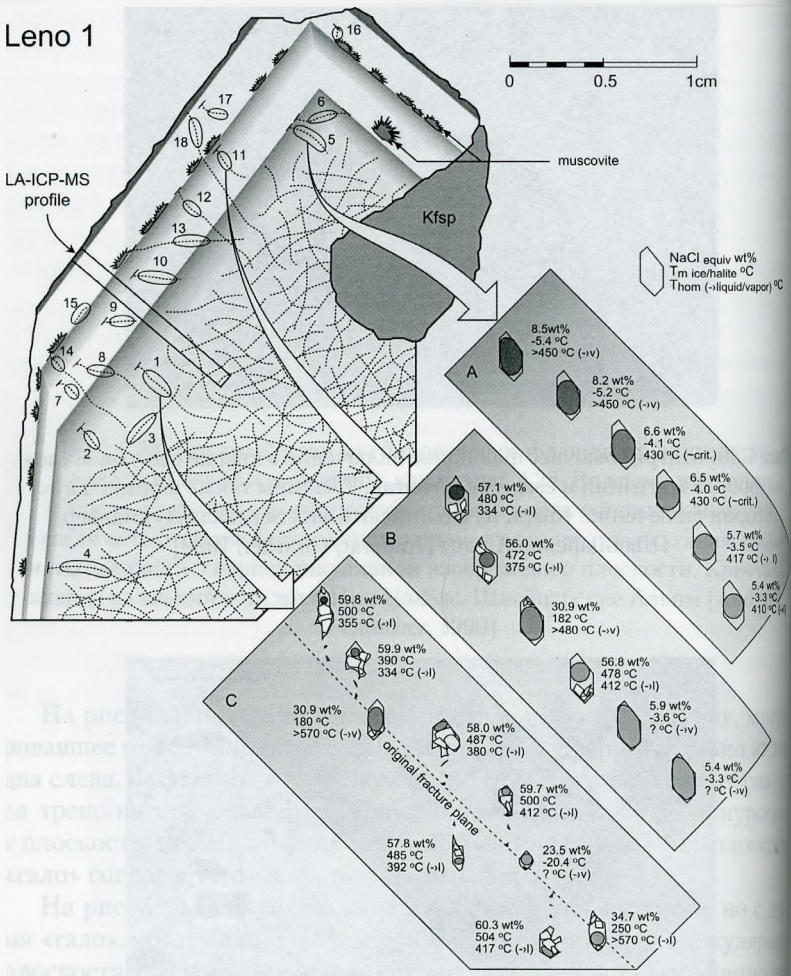


Рис. 4.32. Миграция включений в природном образце кварца. Миароловы пустоты гранитов Моул, Австралия [Audetat, Gunther, 1999]

Аудетат и Гюнтер [Audetat, Gunther, 1999] изучили изменение состава флюидных включений при миграции в кварце. Они использовали крупный кристалл кварца из миароловых пустот в рудной зоне гранитов Моул (рис. 4.32). Этот кристалл содержит множество трещин с флюидными включениями. Оказалось, что чем дальше от трещины, по которой было первично захвачено включение, тем сильнее меняется его состав.

На рис. 4.32 показано более крупно несколько трещин с различной степенью миграции включений. Включения трещины А практически не мигрировали и представляют собой двухфазные газово-жидкие включения с преобладанием газовой фазы. Трещина В имеет гораздо более разнообразный набор включений, и в тех включениях, которые мигрировали от первоначального положения, появляется дочерний галит. В трещине С большая часть включений мигрировала. Те включения, которые остались в первоначальном положении, похожи на включения трещины А. Мигрировавшие включения резко обогащены солевыми фазами и уже представляют собой солевые включения.

Признаками миграции флюидных включений в кварце можно считать:

1) удаленность от залеченной трещины;

2) наличие гало вокруг включения;

3) наличие следов из мелких флюидных или твердофазных включений;

4) повышенную концентрацию фаз;

5) разбросы температуры гомогенизации включений в одной и той же залеченной трещине.

Миграция флюидных включений в кварце приводит к увеличению их условной солености и потере летучих компонентов, в первую очередь воды. Возможно, некоторые включения с концентрированным флюидом, описанные в литературе, не отражают состав минералообразующей среды, а являются мигрировавшими включениями.

Использованная литература

1. *Плечов П.Ю., Миронов Н.Л., Плечова А.А., Хубуная С.А.* Особенности химического состава и образования расплавных включений в плагиоклазах потока Апахончич, влк. Ключевской (Камчатка) // Геохимия. 2000. № 1. С. 39–47.

2. *Плечов П.Ю., Трусов С.В.* Влияние граничных эффектов на состав расп ных включений: эксперимент и моделирование // Вестник ОГГГГН РАН 2000. № 5 (15).
3. *Audétat A., Günther D.* Mobility and H_2O-loss from fluid inclusions in natu quartz crystals // Contrib. Min. Petrol. 1999. № 137. P. 1–14.
4. *Danyushevsky L.V., Della-Pasqua F.N., Sokolov S.* Re-equilibration of fl inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-relat magmas: petrological implications // Contributions to Mineralogy Petrology. 2000. № 138. P. 68–83.
5. *Danyushevsky L.V., Plechov P.* Petrolog3: Integrated software for modeli crystallization processes // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 29 J 2011. Vol. 12. № 7. Q07021, doi:10.1029/2011GC003516.
6. *Danyushevsky L.V., Sokolov S., Falloon T.J.* Melt inclusions in oliv phenocrysts: using diffusive re-equilibration to determine the cooling histo of a crystal, with implications for the origin of olivine-phyric volcanic rocks Journal of Petrology. 2002. № 43. 1 P. 1651–1671.
7. *Nakamura M., Shimakita S.* Dissolution origin and syn-entrapm compositional change of melt inclusion in plagioclase // Earth and Planet Science Letters. 1998. № 161. P. 119–133.
8. *Pletchov P., Tetroeva S., Mironov N.L.* Petrology of Kambalny volc (Kamchatka peninsula) by inclusions in minerals // Terra Nostra. 1999. № P. 231–232.
9. *Schiano P., Provost A., Clocchiatti R., Faure F.* Transcrystalline melt migrati driven by natural thermal gradients // Science. 2006. № 314. P. 970–974.
10. *Swanenberg H.* Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks fro Southern Norway // Geol. Ultraiectina. 1980. № 25. 147 p.
11. *Touret J.L.R.* Fluids in metamorphic rocks // Lithos. 2001. Vol. 55. № P. 1–25.

Лекция 5

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

В этой лекции будут рассмотрены наиболее широко распространенные методы анализа расплавных и флюидных включений и простейшие приемы обработки данных. Мы рассмотрим типизацию методов с точки зрения геологической практики, поговорим о препаратоподготовке, обсудим типичные проблемы, связанные с анализом включений. В заключение лекции мы кратко рассмотрим типы аналитических ошибок и способы их оценки.

Набор аналитических методов зависит от задачи исследования, и важно решить заранее, для чего нужен именно этот метод, какие данные планируется получить с помощью этого метода. На кафедре петрологии МГУ читается курс «Локальные методы исследования вещества», который дает представление о принципах аналитических методов.

Аналитические методы можно разделить на валовые и локальные. При валовых методах стоит задача получить максимально точное усредненное значение для всей породы. Для проведения валовых методов необходимо большое количество породы для обеспечения достаточного усреднения. Даже если при анализе требуется навеска в несколько миллиграммов, то необходимо подробить и истереть

гораздо большее количество вещества, чтобы обеспечить статистич ску́ю представительность этих нескольких миллиграммов.

При использовании локальных методов вещества ставится задач получить характеристику в конкретной точке породы. При этом ана лизируются отдельные зерна или даже части зерен.

Для локальных и валовых методов могут использоваться одн и те же приборы, разница заключается в количестве используемо для анализа вещества. Валовые методы позволяют обеспечить гора до большую точность анализа, чем локальные, за счет большего ко личества вещества, используемого при анализе. Общий принцип л бых аналитических методов: чем больше анализируемого веществ тем точнее можно померить концентрацию конкретного компонен в этом веществе. Поэтому если стоит задача померить какой-ли компонент с максимально возможной точностью, то используют валовые методы. Такие задачи, как правило, стоят в изотопной геол гии, где даже небольшая ошибка в определении отношения изото приводит к большой неопределенности в определении возраста.

Локальные методы являются основой современной петролог так как именно эти данные используются при расчетах физич химических параметров и петрологическом моделировании. Гео химия преимущественно использует валовые методы, посколь для большинства задач геохимии требуется как можно более точн определение концентрации того или иного компонента.

Валовые аналитические методы не дают понимания того, наско ко неоднородна порода, которая исследуется, и какая фаза содерж тот или иной компонент. Если исследуется порода с вторичны изменениями, например гальмиролизированные подводные базал ты, то валовой анализ не будет отражать первичные соотношен компонентов в магматической породе, а даст некоторое усредненн значение типа средней температуры по больнице. В анализе по ва получаются искажения за счет того, что вторичные минералы бы образованы с привнесением флюида с другим компонентным и из топным составом. При гальмиролизе, например, может существе повышаться соотношение $^{87}Sr/^{86}Sr$. Локальные методы дают гора более четкое представление о том, что именно измеряется, можно и мерить даже разные части одного и того же зерна, но, к сожалени точность определения при этом гораздо ниже.

С точки зрения сохранности анализируемого вещества анали ческие методы делятся на деструктивные, частично-деструктив

и недеструктивные. Деструкция (лат. destructio, англ. destruction) обозначает разрушение, уничтожение. При применении деструктивных методов анализируемое вещество полностью уничтожается и его повторный анализ невозможен. Деструктивные методы, как правило, наиболее точные, так как они позволяют полностью использовать анализируемый объем вещества. При использовании недеструктивных методов вещество сохраняется. Это важно для исследования вещества, которого мало, например для флюидных и расплавных включений. Если проанализировать включение каким-либо деструктивным методом, то оно будет уничтожено и больше в нем ничего нельзя будет измерить. Поэтому включения сначала изучают с помощью недеструктивных методов, а деструктивные оставляют на самый последний этап исследований. Другой пример неприменимости деструктивных методов – изучение драгоценных камней. Если драгоценные камни анализировать деструктивными методами, то при этом уничтожается сам драгоценный камень или в нем возникают существенные дефекты.

Набор применяемых аналитических методов зависит от задачи исследования. Не существует универсального набора методов, у каждого отдельного метода есть своя область применения и ограничения. Поэтому при научном исследовании очень важно в первую очередь определить цель исследования и конкретные задачи, которые определяют набор применяемых методов.

Рассмотрим пример исследования, который мог бы быть хорошей кандидатской диссертацией. Цель исследования: изучение фракционирования рудных компонентов магм определенной вулканической серии. Для достижения этой цели необходимо определить содержания рудных компонентов в магматических расплавах с известными составами расплавов, степенями фракционирования и физико-химическими параметрами. Поэтому можно сформулировать несколько задач, которые необходимо решать последовательно:

1. Определение доминирующего механизма фракционирования на данном объекте.

2. Определение составов магматических расплавов и степени фракционирования этих расплавов.

3. Оценка физико-химических параметров расплавов данной магматической системы.

4. Определение содержания рудных компонентов в магматических расплавах с известной степенью фракционирования.

5. Анализ поведения рудных компонентов в конкретной магматической системе.

Для решения подобной задачи идеально подходят методы изуч ния расплавных и флюидных включений, но прежде всего необход мо отобрать коллекцию представительных образцов, в которых эт включения можно будет изучать.

Отбор представительных образцов – принципиально важн часть исследования. С одной стороны, невозможно быть увере ным в достоверности результатов, полученных по одному образц Но образцов не должно быть слишком много, иначе будет потраче слишком большое время на их изучение. Критерии представите ности могут быть разными, и достаточно часто их невозможно сфо мулировать заранее, до определения валовой химии пород, петро графического и минералогического изучения. Валовая химия сер пород дает предварительное представление о том, какие критер представительности образцов можно применить в данном случае. Д леко не всегда содержание кремнезема в породе является достато ным для определения степени фракционирования магмы. Наприме фракционирование в базальтовой системе может происходить п практически постоянном содержании кременезема, но существенн изменении содержания Mg, Ca, щелочей. Поэтому, если стоит задач выделить представительные образцы магматической серии для р шения какой-либо геологической задачи, необходимо выделить кр терий представительности этих образцов. Он может быть не толь петрохимическим, но и геологическим (например, удаленность о контакта с вмещающими породами или положение образца в ра резе), структурно-текстурным (размеры зерен в породе, количест вкрапленников и т. д.) или другим, но отвечающим понятию предст вительности для решения поставленной задачи. Еще раз подчерк что петрохимия не является единственным критерием представ тельности образцов. Надо еще смотреть на минералогию, в том чи ле на наличие разных генераций вкрапленников, разных генераци включений.

Для выбора нескольких представительных образцов для изучен в них расплавных или флюидных включений необходимо изучен валового состава петрографии и минералогии гораздо большего чи образцов. Изучение расплавных включений очень трудоемко, и д качественной интерпретации данных требуется большое количес дополнительной информации. Поэтому нельзя начать изучение об екта с изучения расплавных включений, скорее, наоборот, изуче расплавных включений является венцом исследования, кото

должно предваряться классическими петрографическими и петрологическими методами.

Валовый петрохимический состав пород. К главным компонентам, слагающим породу и определяющим возможный набор породообразующих минералов, традиционно относится 10–12 самых распространенных элементов, записываемых в оксидной форме: SiO_2 (кремнезем), TiO_2, Al_2O_3 (глинозем), Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, NiO. Железо часто записывается в форме одного из окислов, двухвалентного или трехвалентного, так как корректное определение отношения этих окислов в породе не является рутинной методикой.

Классическая «мокрая химия» основана на полном растворении образца и последовательном химическом осаждении из раствора известных веществ, с их последующим взвешиванием. «Мокрая химия» пород и отдельных минералов была одним из основных методов изучения состава в XIX и первых двух третях XX в. Сейчас методы «мокрой химии» практически полностью вытеснены инструментальными методами.

Рентгено-флюоресцентный анализ (XRF)

Самый распространенный на сегодняшний день метод валового химического анализа – рентгено-флюоресцентный анализ (РФА или XRF – X-ray fluorescence). В рамках этого типа анализа объединяется группа методов, основанная на анализе характеристического вторичного («флюоресцентного») излучения, полученного с помощью возбуждения образца рентгеновским или гамма-излучением.

Теоретически рентгено-флюоресцентный метод позволяет количественно определять содержание элементов, начиная с бериллия, но технические сложности (низкий уровень сигнала для легких элементов и его рассеивание) не позволяют измерять содержание элементов легче натрия (Z = 11). Для элементов с номером ниже Ca (Z = 20), т. е. для большинства главных элементов для анализа требуется безвоздушная среда (вакуум или гелий)[1].

---

[1] Подробнее о принципах анализа и его применении можно прочитать в учебниках, изданных в 2002–2006 гг:

Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006.

Van Grieken R.E., Markowicz A.A., Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd ed.; Marcel Dekker Inc: New York, 2002.

Рис. 5.1. Рентгено-флюоресцентный анализатор Philips PW-2400 с приставкой для автоматической смены образцов PW-2510. Археологическая аналитическая лаборатория университета Беркли (США). Фотография взята с сайта лаборатории. URL: http://www.swxrflab.net/

Для рентгено-флюоресцентного анализа применяется ряд приборов, отличающихся излучателями, детекторами, средой в камере и другими параметрами. Эти приборы также отличаются габаритами, массой и системой пробоподготовки, что позволяет в лабораторных условиях проводить точный количественный анализ, а в полевых пользоваться портативными XRF-приборами (FPXRF

В качестве примера лабораторного оборудования рассмотрим прибор Philips PW2400, который был сконструирован в 1990-е гг. (рис. 5.1). Он уже снят с производства, но еще многие аналитические лаборатории мира им оснащены. Например, в Москве Phillips PW2400 работает в ИГЕМ РАН. Этот прибор разрабатывался под высокоскоростной поточный анализ хорошего качества.

Для приборов этой серии была разработана специальная приставка-автомат для смены образцов, которая позволила перевести работу прибора в автоматический режим. В рутинном режиме использования эта установка делает анализ на 28 элементов за 7 минут, 8 анализов в час, около 200 анализов в сутки.

Камера прибора (рис. 5.2) находится рядом с источником рентгеновского излучения, и в ней во время анализа может быть вакуум или гелий.

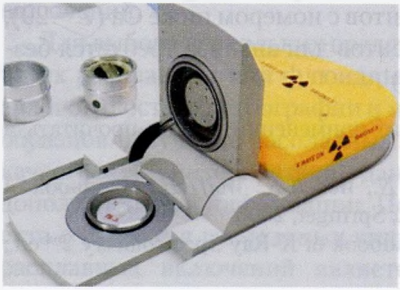


Рис. 5.2. Рабочая камера рентгено-флюоресцентного анализатора Philips PW-2400 с установленным в нее образцом

Для того чтобы провести анализ, необходимо предварительно подробить и истереть 100–200 г породы (в зависимости от зернистости), чтобы получить пудру, которая по составу не отличается от породы. Из 10–12 г пудры подготавливаются препараты (таблетки) для анализа.

Существуют два основных способа приготовления препаратов для анализа:

1) спекание порошка в гомогенное стекло;

2) прессование.

Спекание в стекло предпочтительнее для проведения валового анализа, так как анализ стекла позволяет избежать поправок на матричные эффекты, возникающие при анализе. Для спекания исследуемого вещества в стекло пудру смешивают с тетраборатом лития, что позволяет существенно снизить температуру плавления и добиться гомогенности стекла.

В настоящее время разработаны автоматические установки для спекания образцов и заливки расплава в формы. Одна из таких установок (высокочастотная автоматическая печь Herzog) показана на рис. 5.3. Стадии подготовки образца:

1) плавление образца;

2) предварительный нагрев платиновой кюветы;

3) заливка образца в кювету;

4) охлаждение получившегося препарата.

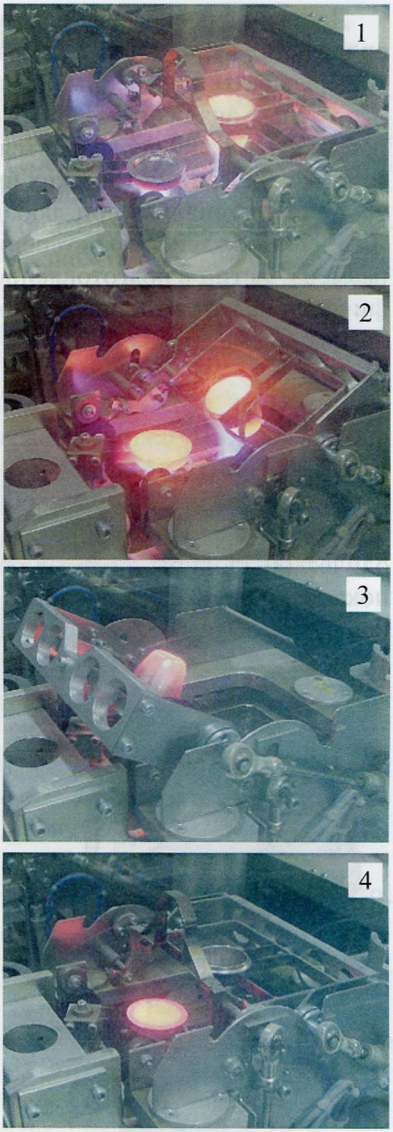


Рис. 5.3. Стадии изготовления препарата для XRF-анализа. Фотография из Википедии

Данная печь способна нагревать образец до 1400 °С, обычно дл сплавления используют температуру 1100 °С.

Препараты, полученные прессованием, позволяют проводить бо лее точный анализ рассеянных и летучих элементов. Прессовка по рошка в таблетку производится с помощью специальных полуав матических и автоматических прессов с нагрузкой от 5 до 60 т.

Качество анализа при любой методике подготовки образца дл XRF сильно зависит от степени истирания пробы. С возрастание размера частиц в подготовленной пробе качество анализа катастр фически падает, что в первую очередь сказывается на ошибках дл легких элементов (к которым относится большинство петроге ных).

В самом начале XXI в. появились портативные рентген флюоресцентные анализаторы, которые можно применять в полев условиях. Они не используют вакуум или гелий и за счет этого мог иметь небольшой вес. Однако компактным анализатором в возду ной среде можно анализировать только элементы из середины пер одической таблицы, поэтому основное применение таких прибор пока лежит в области экологии, анализа почв, геохимических пов ков рудных месторождений.

Развитие технологий анал и конструирование новых прибор в настоящее время происходит оче быстро, поэтому можно ожидать п явления новых моделей компак ных анализаторов, которые смог решать больший круг геологическ задач.

В сентябре 2010 г. появил анонс нового портативного XRF- анализатора, позволяющего опре деление большинства петроге ных элементов, начиная с магн (рис. 5.4).

Рис. 5.4. Портативный XRF-анализат Niton XL3T GOLDD+, позволяющ анализ легких элементов (Mg, Al, Si, P,

Спектрометрия индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS)

Спектрометрия индуктивно-связанной плазмы – один из наиболее распространенных методов анализа содержаний рассеянных элементов, поскольку он сочетает в себе высокую чувствительность и относительную простоту пробоподготовки.

Чувствительность метода обычно описывается порогами обнаружения (detection limit) элемента в образце. На рис. 5.5 показаны пороги обнаружения для прибора Element-2:

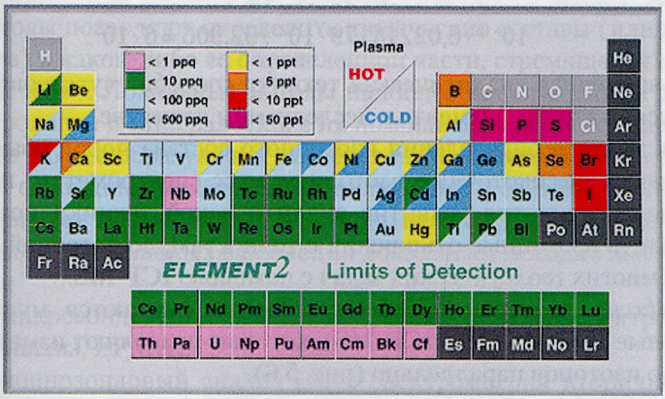


Рис. 5.5. Пороги обнаружения для различных элементов периодической таблицы при использовании прибора Element-2. Таблица взята со страницы http://www.textronica.com/msline/elm2_shrt1.html

Как видно из этого рисунка, наибольшая чувствительность ICP-MS может быть достигнута для ниобия и актиноидов. Летучие элементы с помощью ICP-MS измерять нельзя[2].

---

[2] Концентрации рассеянных элементов обычно записываются в ppm или более мелких величинах:

ppm (part per million) — часть на миллион, 1 грамм на тонну;
ppb (part per billion) — часть на миллиард, 1 грамм на тысячу тонн;
ppt (part per trillion) — часть на триллион, 1 грамм на миллион тонн;
ppq (part per quadrillion) — часть на квадриллион, 1 грамм на миллиард тонн;
1 мас. % = 10 000 ppm.

Можно представить себе прогресс аналитических методов, пос считав, какое количество единичных атомов ниобия в аналитическо навеске «чувствуют» современные приборы. Аналитическая навеск для анализа ICPMS редко превышает 100 мг. При содержании ниобия в 1 ppq в навеске будет содержаться $1 \cdot 10^{-15} \cdot 0{,}1$ г $= 10^{-16}$ г. Числ Авогадро ($N_A = 6{,}02214179 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) говорит о количестве атом в 1 моле вещества. Ниобий имеет атомную массу 92,906, т. е. 1 мол ниобия будет весить 92,906 г. Отсюда получаем, что количество ато мов ниобия во взятой навеске:

$$A = C \cdot N_A/M =$$
$$10^{-16} \cdot 6{,}02214179 \cdot 10^{23}/92{,}906 \approx 6 \cdot 10^5.$$

т. е. современная аналитическая техника способна чувствовать пер вые тысячи атомов элемента в исследуемом веществе.

Для точного определения изотопного состава пород обычно по пользуются высокоточные изотопные масс-спектрометры, но в по следние десятилетия развитие аналитической техники позволил определять изотопные отношения с точностью, достаточной для ре шения многих геологических задач с помощью ICP-MS.

Наиболее точными ICP-MS-приборами считаются мультикол лекторные ICP-MS (MC-ICP-MS), которые позволяют измерять не сколько изотопов параллельно (рис. 5.6).

В настоящее время существуют десятки инструментальных ме тодов определения химического состава, базирующиеся на тести вании различн физических свойст изучаемого веществ и различных спо собах регистрац сигнала. Систем тическое описан

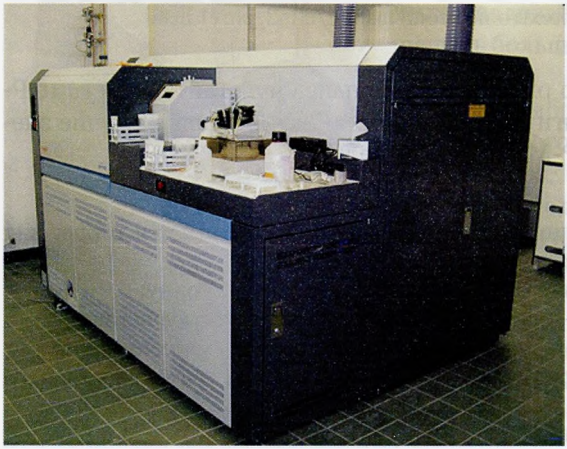


Рис. 5.6. Мульти-коллекторный ICP-MS, Finnigan Neptun разработанный для определения отношения изотоп

всех аналитических методов не входит в задачи данного курса. Следует отметить, что не существует, и вряд ли когда-либо будет существовать, универсального аналитического метода, сочетающего высокую точность для всех элементов, низкую себестоимость и простоту пробоподготовки.

Локальные методы исследования вещества

Под локальностью анализа понимаются физические размеры области (объем или диаметр), в которой проводится анализ. Локальные методы позволяют определить химические составы (или другие свойства) в какой-либо ее определенной части, стремящейся по размерам к точке. Локальные методы наиболее информативны для задач петрологии и минералогии, с их помощью выявляются вариации составов породообразующих минералов, парагенезисы минералов, составы флюидных и расплавных включений и составы минералов-хозяев рядом с включениями. К активно используемым для изучения флюидных и расплавных включений локальным методам анализа относятся:

1. микрозондовый анализ (локальный рентгеноспектральный анализ, EPMA);
2. ионнозондовый анализ (масс-спектрометрия вторичных ионов, SIMS);
3. масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы с лазерным испарением (LA-ICPMS);
4. локальная инфракрасная спектроскопия (FTIR);
5. локальная рамановская спектроскопия.

Микрозонд, ионный зонд и FTIR практически могут применяться только для анализа твердых образцов, тогда как LA-ICPMS и рамановская спектроскопия применимы к любым средам, что делает возможным количественный анализ не только расплавных, но и флюидных включений.

Электронно-микрозондовый анализ

Микрозондовый анализ (устоявшееся название для локального рентгеноспектрального анализа) с 1980-х гг. стал рутинным методом минералогических и петрологических исследований. С его помощью

Рис. 5.7. Микрозонд Cameca-SX100 во время работы. Аналитическая лаборатория университета Тасмании, г. Хобарт, Австралия

измеряется содержание всех петрогенных элементов и многих рассеянных, концентрация которых в образце превышает 500 ppm. Прогресс последних лет позволил сконструировать высокоточные детекторы, позволяющие измерять концентрации элементов от 1 ppm.

Микрозондовый анализ стал настолько рутинным методом, что собственные микрозонды есть в любой современной научной лаборатории, которая занимается исследованием вещества. Французская фирма Cameca и японская JEOL значительно опережают других производителей оборудования для микрозондового анализа.

Фирма Cameca выпускает универсальный микрозонд Cameca SX100 (рис. 5.7), разработанный для геологов и материаловедов. Он включает в себя пять спектрометров для волново-дисперсионного анализа (WDS), позволяющих точные измерения пяти отдельных элементов одновременно, и оснащен системой энерго-дисперсионного анализа (EDS).

Фирма JEOL выпускает аналогичный по характеристикам прибор JXA-8230 (рис. 5.8). Традиционно JEOL оснащает

Рис. 5.8. Микрозонд JEOL JXA-8230

Рис. 5.9. Электронный микроскоп JEOL JXA-6480LV с микрозондовой энергодисперсионной приставкой

свои микрозонды электронными микроскопами лучшего качества, чем Cameca. В микрозондах Cameca, кроме электронного микроскопа, есть оптическая система навигации (отраженный и проходящий поляризованный свет с возможностью изображения в скрещенных николях).

Часто современные электронные микроскопы оснащаются приставками для микрозондового анализа. К примеру, электронный микроскоп JEOL JXA-6480LV кафедры петрологии геологического факультета МГУ (такой же, как на рис. 5.9) оснащен приставкой для энергодисперсионного анализа и одним волновым спектрометром. С помощью этих приставок можно измерить состав образца в конкретной точке, но они не рассчитаны на производительный высокоточный анализ.

Принцип микрозондового анализа можно понять из рис. 5.10. Во время анализа поверхность образца бомбардируется электронами, пучок электронов можно сфокусировать в области диаметром ~ 1 нм (обычно около 1 μm). При этом, возбуждается область образца объемом 10–30 куб. микрон в зависимости от энергии пучка. Минимальный диаметр области возбуждения, при которой возможен анализ вещества данным методом, 0,5 мкм, при стандартных параметрах анализа около 3 мкм.

При микрозондовом анализе на образец напыляют пленку проводящего вещества для отвода избыточного заряда с поверхности, бомбардируемой электронами. Обычно применяется графит, и толщина пленки колеблется в пределах 20–30 нм. При такой толщине напыления оже-электроны и вторичные электроны не отражают состава образца, так как генерируются в пределах пленки напыления. Изображение во вторичных электронах используется только для изучения морфологии поверхности образца.

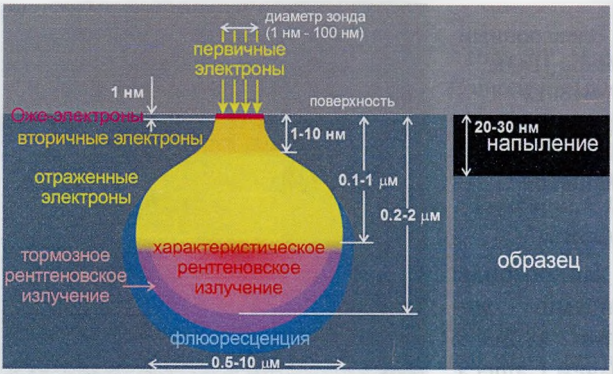


Рис. 5.10. Внемасштабная схема, демонстрирующая различные типы излучения при воздействии на поверхность образца пучком электронов. Из лекции В.О. Япаскурта, 2009 г.

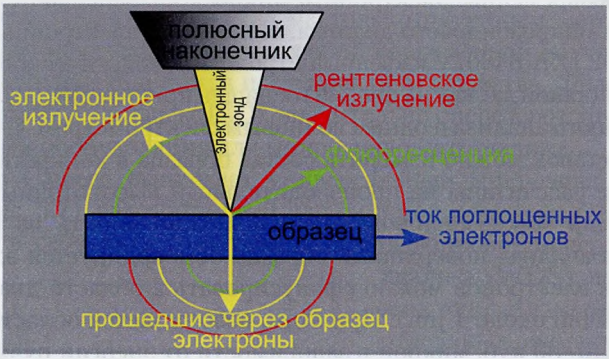


Рис. 5.11. Типы электромагнитного излучения при взаимодействии электронного пучка с образцом. Из лекции В.О. Япаскурта, 2009 г.

Отраженные электроны генерируются в области, затрагивающей образец, и яркость изображения в отраженных электронах пропорциональна среднему атомному номеру измеряемого образца. Анализ вторичных и отраженных электронов с возможностью получения изображений является основой электронной микроскопии.

Для анализа химического состава образца используется характеристическое рентгеновское излучение, область генерации которого

распространяется на глубину около 2 мкм и имеет диаметр 0,5–10 мкм (в зависимости от энергии пучка и свойств измеряемого материала).

Под воздействием пучка электронов в образце возбуждается одновременно несколько типов излучения (показано на рис. 5.11). Для микрозондового анализа используется рентгеновское излучение, но другие типы излучения могут быть использованы для других методов – электронное излучение для электронной микроскопии, флюоресценция для методов катодолюминесценции.

Для проведения анализа расплавных включений и минералов с помощью микрозонда с хорошим качеством необходимо знать о возможных источниках ошибок.

Любые частички на поверхности образца могут собирать статический заряд (рис. 5.12) и создавать помехи пучку электронов, бомбардирующих образец. Чужеродные частички могут иметь малые размеры и не всегда хорошо заметны. Они могут заполнять микрокаверны и трещинки в образце, влияя на анализ.

Приведу пример из недалекого прошлого, когда полировка образца проводилась нами с помощью хромовой пасты. При анализе стекол с плохой полировкой мы фиксировали до 2–3% Cr_2O_3, несмотря на то что поверхность выглядела чистой. Лучшее качество полировки на той же пасте приводило к уменьшению Cr_2O_3 в анализе до 0,2–0,3% мас., а при идеальном качестве полировки хром в стекле отсутствовал. Кроме хрома хромовые пасты содержат значительные количества свинца, лантана и других элементов, что делает невозможным анализ образцов более чувствительными, чем микрозонд, методами для образцов, подготовленных на хромовой пасте.

Для подготовки к большинству типов анализа

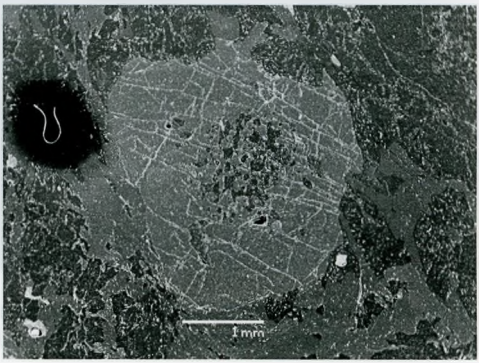


Рис. 5.12. Электронная тень, возникающая за счет влияния статического заряда (скапливающегося на пылинке в левом верхнем углу фотографии) на вторичные электроны и длинноволновое излучение. Из лекции В.О. Япаскурта, 2009 г.

оптимальным абразивом для полировки является порошок или су спензия чистого Al_2O_3 (размерность частиц может быть от 0,05 до мкм). Оксид алюминия содержится в больших количествах во многих минералах и стеклах, и влияние частичек абразива на состав будет гораздо менее критичным, чем у хромовой пасты. Кроме этого оксид алюминия (корунд) имеет простой состав и структуру и содержит минимальное количество примесей других компонентов.

При необходимости точного измерения малых количеств алюминия для подготовки поверхности используются алмазные пасты или суспензии.

Качество поверхности сильно влияет на качество анализа. Во-первых, напыление графита происходит неравномерно на плохо подготовленную поверхность. В результате заряд по поверхности распределяется неравномерно и создает помехи при анализе. Во-вторых, как видно на рис. 5.13, дефекты полировки приводят к изменению угла, под которым пучок электронов попадает на поверхность, и к изменению угла, под которым выходит основной сигнал характеристического рентгеновского излучения. В итоге при анализе неровных поверхностей часть сигнала проходит мимо детектора, и результаты анализа оказываются искаженными. На краях зерен или на зернах с плохой полировкой ошибка анализа возрастает многократно.

Для микрозондового анализа применяются стандартные типы препаратов. Это могут быть прозрачно-полированные шлифы, не имеющие покровного стекла и приклеенные к предметному стеклу

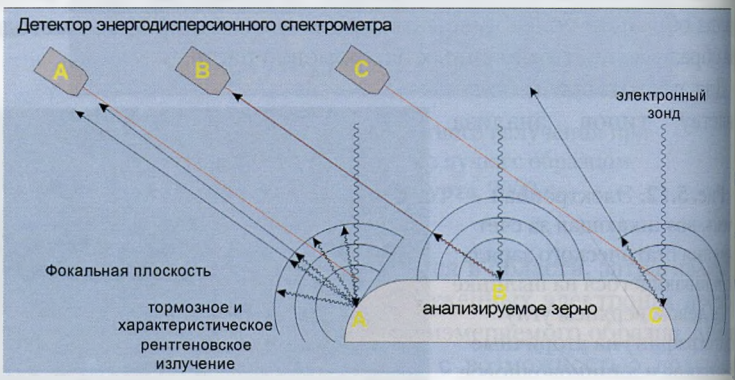


Рис. 5.13. Зависимость отклонения рентгеновского излучения от качества поверхности. Из лекции В.О. Япаскурта, 2009 г.

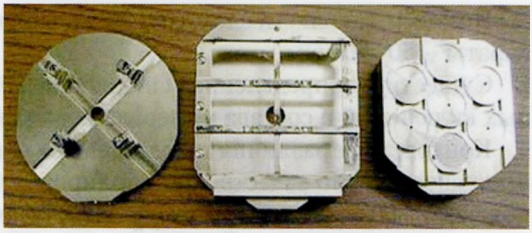


Рис. 5.14. Типы предметных столиков Cameca для различных типов препаратов

с помощью эпоксидной смолы. Стандартный размер шлифа, под который производятся специальные столики, – 1 × 2 дюйма. Другой тип препаратов – шашки (таблетки) диаметром 1 дюйм (около 25 мм).

Большинство столиков под стандартные образцы для микрозондового анализа (рис. 5.14) сделаны так, чтобы поверхность всех образцов была на одном и том же уровне. Из-за технологических особенностей приборов важно, чтобы положение образца во время анализа максимально совпадало с положением эталона во время эталонирования. Оптимально, если эталоны и измеряемый образец находятся в одном и том же типе препаратов.

Стандартная толщина шлифа (рис. 5.15) около 30 мкм, а глубина возбуждения не превышает 3 мкм, поэтому толщина препарата при микрозондовом анализе играет косвенную роль:

1) при большей толщине шлифа проще добиться идеальной полировки;

2) после исследования с помощью электронной микроскопии и микрозонда обычно образец анализируется еще и другими методами, для которых толщина образца более критична.

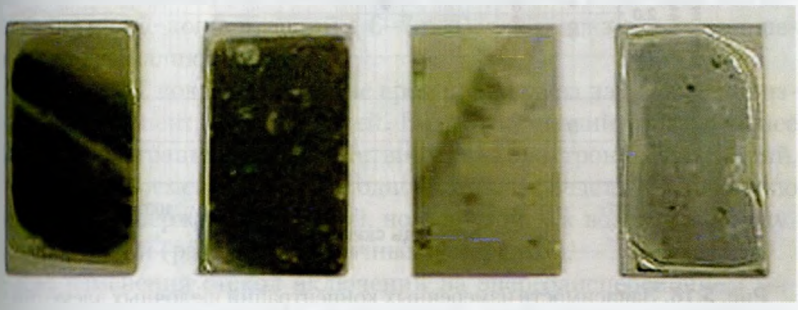


Рис. 5.15. Стандартные прозрачно-полированные шлифы для микрозондового анализа с графитовым напылением

Поэтому многие исследователи предпочитают утолщенные препараты – 50–60 мкм.

Существует определенная специфика измерения состава расплавных включений и состава минерала-хозяина около включения.

Контрастные различия твердостей включения и минерала-хозяина при недостаточно качественной полировке часто приводят к возникновению рельефа (вогнутости) во включении. Дефекты поверхности также часто возникают около газовых пузырьков.

Стекла, которые измеряются во включениях, больше подвержены влиянию пучка электронов, чем минералы. При бомбардировке электронами некоторые элементы мигрируют из области анализа прямо во время анализа, «выгорают».

Наиболее наглядно миграцию элементов под воздействием электронного пучка можно продемонстрировать на примере поведения щелочных металлов в кислых вулканических стеклах.

На рис. 5.16 показаны результаты измерения натрия и калия в природном комендитовом стекле (эффузивные кислые породы щелочного ряда). Уменьшение площади сканирования равнозначно с увеличением количества электронов, попадающих в единицу площади. Хорошо видно, что при больших площадях сканирования эффект

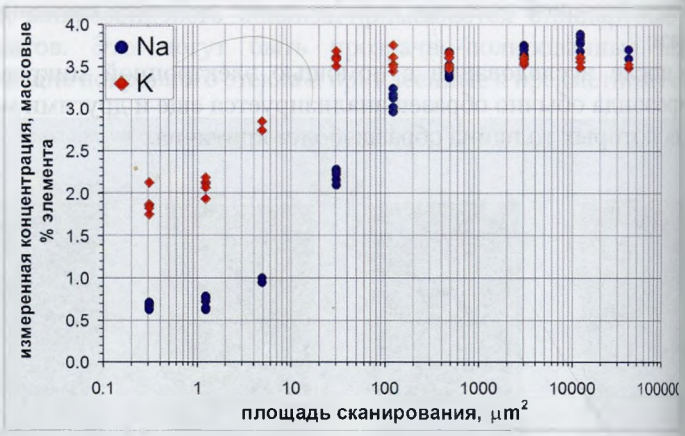


Рис. 5.16. Зависимость измеренных концентраций щелочных элементов в комендитовом стекле (Белоголовский комплекс, Камчатка) от площади сканирования при энергодисперсионном анализе. JEOL JXA-6480LV кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Время накопления – 100 с

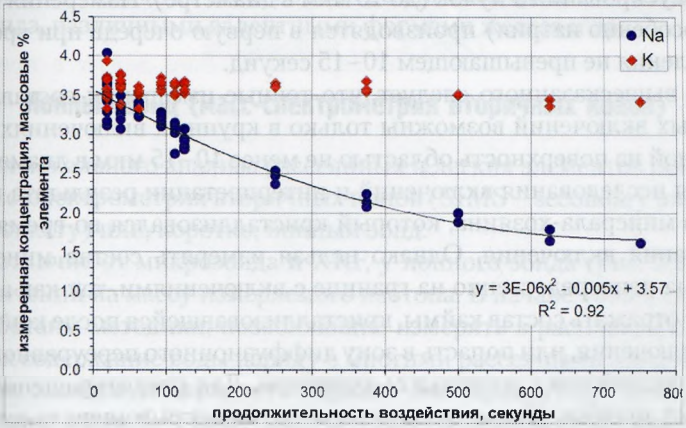


Рис. 5.17. Зависимость измеренных концентраций щелочных элементов в комендитовом стекле (Белоголовский комплекс, Камчатка) с постоянной площади сканирования (120 мкм2) при энергодисперсионном анализе. JEOL JXA-6480LV кафедры петрологии геологического факультета МГУ

миграции компонентов практически не сказывается, концентрации калия и натрия в образце очень близки. При размерах площадки менее 200 мкм^2 начинается существенное занижение концентраций натрия, а при площадке анализа менее 20 мкм^2 – калия. При анализе «в точке» или «по площади» маленького размера получаются существенные искажения как абсолютных содержаний щелочных металлов (занижение концентраций в 6–7 раз), так и искажения отношения натрия к калию.

На рис. 5.17 показано влияние времени анализа на искажения измеренных концентраций щелочей. Видно, что калий гораздо менее подвержен миграции при воздействии пучка электронов, чем натрий. Сокращение времени анализа, с одной стороны, ведет к уменьшению искажений содержаний щелочей, но с другой – к возрастанию случайной ошибки (разбросу единичных измерений).

Для измерения стекол включений на энергодисперсионном микрозонде для минимизации «выгорания» необходимо использовать для анализа максимально возможную площадь и низкие токи. Для измерения стекол на волновом микрозонде обычно используется

расфокусированный пучок (до 10 мкм в диаметре). Измерения щело чей (особенно натрия) производятся в первую очередь при времени накопления не превышающем 10–15 секунд.

Из вышесказанного следует, что точные измерения состава рас плавных включений возможны только в крупных включениях с вы веденной на поверхность областью не менее 10–15 мкм в диаметре.

Для исследования включений и интерпретации результата важен состав минерала-хозяина, который кристаллизовался во время фор мирования включения. Однако нельзя измерять состав минерала хозяина непосредственно на границе с включениями, так как анали может отражать состав каймы, кристаллизовавшейся после консерва ции включения, или попасть в зону диффузионного переуравновеши вания включения с минералом-хозяином. Для предотвращения воз можных ошибок рекомендуется измерять состав минерала-хозяина на некотором отдалении от включения (от до 1 диаметра от вклю чения). Измерения проводят как минимум с двух противополож ных сторон от включения. Если два (или более) анализа минерала хозяина значимо не различаются, это является критерием хорошего качества анализа минерала-хозяина.

При детальных исследованиях расплавных включений рекомен дуется измерять составы минерала-хозяина по профилям, направ ленным от включения на расстояние диаметра включения. Между отдельными точками в профиле не должно быть большое расстоя ние (обычно около 2 мкм). Построение композиционных профилей минерала-хозяина часто помогает понять степень переуравновеши вания включения с минералом-хозяином после консервации и в не которых случаях позволяет оценить время и скорость подъема магмы к поверхности.

Кроме прямых измерений содержания химических элементов микрозондовый анализ часто используют для косвенных оценок со держания воды в стеклах. Популярен метод оценки воды по недо статку суммы анализа. Однако дефекты поверхности, ее отклонения от горизонтали, дефекты напыления, матричные эффекты и другие факторы способны значительно влиять на общую сумму анализа и погрешность таких оценок весьма значительна.

Содержание воды в стекле также можно косвенно оценивать по разнице измеренного и рассчитанного по измеренным катио нам кислорода. Этот метод более точный, чем оценка содержания воды по недостатку суммы, но также содержит неопределенности

связанные с низкой точностью измерений кислорода с помощью микрозонда, различными валентными формами железа и др.

Ионный зонд (масс-спектрометрия вторичных ионов)

Для локального анализа рассеянных и легких элементов популярна масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS – secondary ion mass-spectrometry) или, коротко, ионный зонд.

В отличие от микрозонда и XRF, у ионного зонда (рис. 5.18) нет ограничений на массу измеряемого изотопа. В начале 1990-х гг. были разработаны методики, позволяющие измерять в расплавных включениях содержание воды наряду с многими рассеяными элементами.

При анализе поверхность образца бомбардируется пучком ионов (чаще всего O^{2-}, реже Cs^{+}), которые ионизируют атомы на поверхности образца. Вторичные ионы анализируются с помощью масс-спектрометра. Существует несколько вариантов метода, различающихся способом разделения и анализа вторичных ионов. Для анализа расплавных включений в основном используются приборы IMS (Magnetic Sector), в которых вторичные ионы разделяются с помощью электромагнитных полей по отношению заряда к массе.

Стандартные методики основаны на определении отношения измеряемого изотопа к изотопу кремния, поэтому для получения количественного результата требуется знание содержания

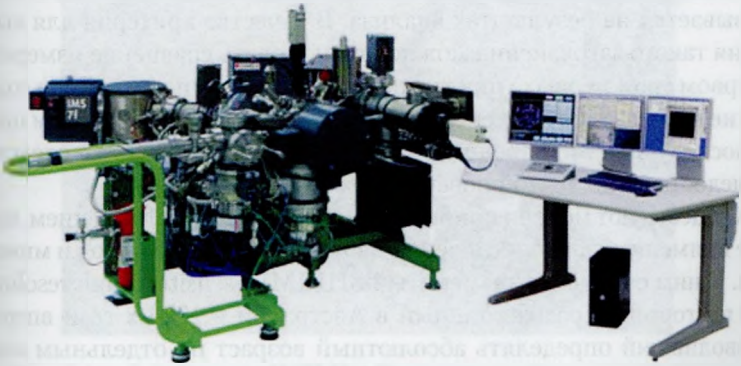


Рис. 5.18. Ионный зонд последнего поколения Cameca IMS 7f-GEO. Фотография взята с сайта фирмы Cameca

петрогенных элементов. Чувствительность метода высокая, пороги обнаружения большинства элементов находятся на уровне первых ppb. Относительная ошибка измерений обычно лежит в пределах 10% отн.

Для анализа на ионном зонде используются шашки диаметром 1 дюйм. Обычно перед анализом они напыляются золотом. Проведение анализа требует высокого вакуума, в эпоксидной смоле подготовленной шашки должно быть минимальное количество пузырьков. Для измерения малых содержаний воды в стеклах и расплавных включениях зерна вместо эпоксидной смолы можно заливать в сплав Вуда. Это позволяет уменьшить дегазацию препарата во время измерения и добиться более точного анализа.

Ионный зонд является частично деструктивным методом. При стандартном анализе расплавных включений производится пять циклов измерений, и в области анализа уничтожается слой образца толщиной примерно 5 мкм.

Диаметр «точки» при анализе примерно 15 мкм, для надежного анализа необходимо отбирать включения > 25 мкм в диаметре. Система наведения пучка в область анализа в инструментах фирмы Cameca оптическая, навигация производится с помощью встроенного микроскопа с отраженным светом. Поэтому поверхность образца должна быть тщательно отполирована, графитовое напыление, если оно было, снято.

Поверхность образца часто бывает загрязнена, что существенно сказывается на результатах анализа. В качестве критерия для выявления такого загрязнения можно использовать сравнение измерений в первом (или первых) цикле с последующими циклами. Если содержание какого-либо элемента существенно отличается в первом цикле от последующих измерений, то, скорее всего, это является следствием недостаточно чистой поверхности образца.

Существуют модели ионных зондов с высоким разрешением, которые применяют для определения изотопного состава пород и минералов. К ним относится знаменитый SHRIMP (sensitive high resolution ion microprobe), разработанный в Австралии в 1970-х гг. и впервые позволивший определять абсолютный возраст по отдельным зонам циркона. Сейчас выпускается SHRIMP-IIe, прибор нового поколения. Аналогичные модели ионных зондов с высоким разрешением выпускает фирма Cameca – IMS-1270, IMS-1280.

Спектрометрия индуктивно-связанной плазмы с лазерным испарением (LA-ICPMS)

Метод ICP-MS уже рассматривался нами при описании методов валового анализа. В 1990-х гг. было предложено использовать лазер для создания плазмы из твердого образца, что открыло возможность применения ICPMS как локального метода исследования, в частности для анализа расплавных включений (рис. 5.19).

Образец помещается в камеру, через которую пропускается поток аргона. При ударе лазера вещество образца испаряется, превращается в плазму и потоком аргона переносится в масс-спектрометр. Лазер работает не непрерывно, а импульсами, частота которых задается пользователем (обычно от 5 до 10 импульсов в секунду). При достаточной мощности лазерного импульса на поверхности образца происходит микровзрыв с образованием кратера и образование светящейся плазмы. Последовательные удары лазера в одну точку приводят к углублению кратера и образованию отверстия. При стандартном режиме использования лазер прожигает образец со скоростью 0,5–2 мкм/сек в зависимости от материала образца, энергии и частоты лазерных импульсов и диаметра фокусировки лазерного луча. Лазерный луч

Рис. 5.19. Лаборатория ICPMS в Университете Тасмании, Хобарт, Австралия. 2008 г. В дальнем углу комнаты стоит лазерная пушка фирмы Merchantek с 213 нм и 266 нм лазерами. Вдоль стены установлены ICP-MS фирмы Agilent (HP-4500) и управляющие компьютеры

способен фокусироваться в области, диаметром первые микроны. Од нако при слишком маленьком диаметре лазерного пучка будет созда ваться малое количество плазмы, недостаточное для точного анализа Лучшее качество анализа достигается при диаметре пучка около 10 мкм, допустимо использовать пучок диаметром от 20 мкм. Длитель ность работы лазера при анализе обычно составляет 30–60 сек (ми нимальное необходимое время – 5–10 сек), что также накладыва ограничения на размер расплавных включений, которые могут бы исследованы с помощью этого метода.

Несмотря на кажущуюся простоту, метод таит в себе большое к личество технических и методических сложностей.

При интерпретации результатов сигнал, полученный при анализ образца, сравнивается с сигналом, полученным при анализе эталона Отношение сигнала к содержанию элемента нестабильно во времен происходит так называемый дрифт, который не контролируется ин струментально. Поэтому при анализе требуется гораздо более част измерение эталонов, чем при других методах, а при интерпретаци результатов необходимо учитывать время, когда был сделан тот или иной анализ по отношению ко времени, когда производился анал эталонов.

Лазерный луч работает пульсами, т. е. вещество превращаетс в плазму отдельными порциями. Если вещество для анализа буде такими же порциями поступать в масс-спектрометр, то колебани сигнала во времени могут быть существенными, что приведет к зна чительной ошибке при расчете содержаний элементов. Для обеспеч ния равномерного поступления вещества в анализатор применяетс система, состоящая из нескольких трубок (4 или 8) различной длины

На рис. 5.20 показаны результаты измерения синтетическог стекла NIST-612, применяющегося в качестве первичного станда та при анализе многих природных материалов (стекол, пироксено оливинов и др.).

Методика единичного анализа может быть следующей:

1. Единичным ударом лазера очищается поверхность образца от возможных загрязнений поверхности.
2. 20 секунд ожидания, пока поток аргона полностью не очист систему от вещества этого единичного удара.
3. 30 секунд работы масс-спектрометра вхолостую для накопле ния информации по фоновому сигналу.
4. Включение лазера и анализ образца (30–60 секунд).

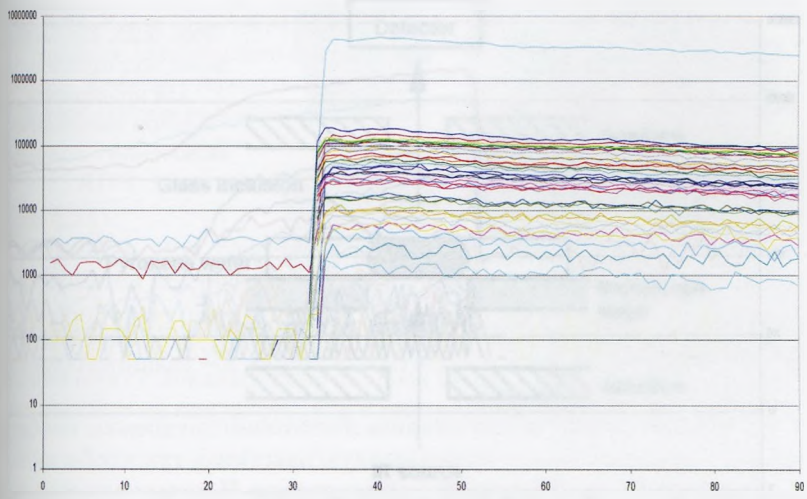


Рис. 5.20. Изменения сигнала во времени для различных элементов (показано цветом) при проведении анализа стекла NIST-612

Измерения проводятся сериями, каждая из которых начинается с измерения первичного эталона и вторичного эталона в оптимальном режиме (диаметр пучка ~ 100 мкм). В качестве первичного эталона используют образцы с известным и высоким содержанием анализируемых элементов (обычно это синтетические стекла серии NIST). В качестве вторичного эталона используют образцы, максимально приближенные по содержаниям измеряемых элементов и по типу матрицы к изучаемым объектам. Погрешности анализа оцениваются по измерениям вторичного стандарта. Затем производятся измерения в исследуемом образце с диаметром пучка, зависящим от задачи. В конце каждой серии проводятся измерения вторичного эталона с теми диаметрами пучка, которые были использованы в серии. Завершает серию измерение вторичного и первичного эталона в оптимальном режиме (диаметр пучка ~ 100 мкм). Количество единичных анализов в серии зависит от задачи и времени одного анализа и ограничено общим временем. Между измерениями первичных стандартов в начале и в конце серии не должно быть более 1,5–2 часов.

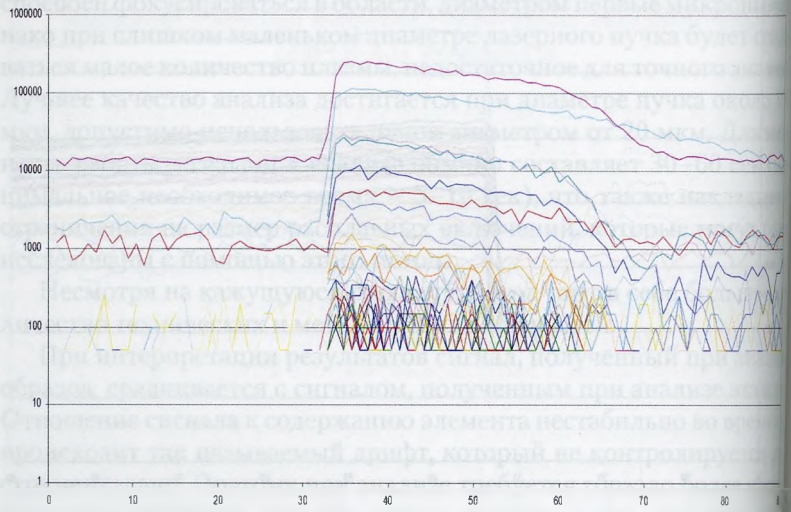


Рис. 5.21. Изменения сигнала во времени для различных элементов при проведении анализа расплавного включения в оливине

При анализе расплавных включений лазерный пучок достаточно часто прожигает включение насквозь и начинает испарять сначала смесь материала включения с минералом-хозяином, а затем минерал-хозяин, находящийся ниже включения. На рис. 5.21 показаны результаты анализа расплавного включения в оливине. Первые 30 секунд отражают период накопления фонового сигнала, затем начиная с 35-й секунды в анализатор поступает вещество включения. Примерно на 55-й секунде лазерный пучок начинает испарять оливин-хозяин вместе с веществом включения, что отражается в резком повышении уровня сигнала хрома и никеля. Начиная с 70-й секунды лазерный луч полностью прожигает включение и анализирует оливин-хозяин.

Локальная инфракрасная спектроскопия (FTIR)

Локальная инфракрасная спектроскопия применяется для анализа содержаний воды и углекислоты в стеклах расплавных включений.

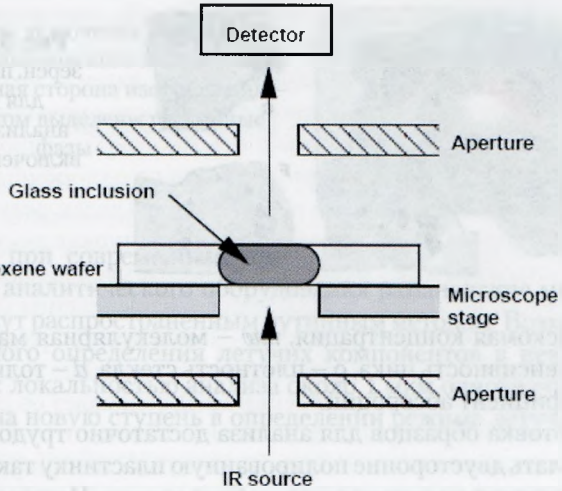


Рис. 5.22. Схема, демонстрирующая методику измерений ИК-спектров расплавных включений. Полированная пластинка минерала, в которой включение выведено на поверхность с двух сторон, помещается на столик микроскопа. Используется апертура 100 мкм или меньше. Для количественного анализа необходимо знать точную толщину пластинки в месте измерений

На рис. 5.22 показана принципиальная схема измерений, проводимых в расплавных включениях. Для точного количественного анализа необходимо, чтобы инфракрасный луч проходил только по измеряемому образцу. Интенсивность результирующего сигнала зависит от количества вещества, вовлеченного в область анализа, поэтому для количественного анализа важно знать точную толщину образца и диаметр пучка.

Для определения содержаний воды используется пик 3550 см$^{-1}$, который отражает ее суммарное содержание в виде гидроксил-группы и молекулярной воды. Количество молекулярной воды можно определить отдельно по пикам 5200 и 1630 см$^{-1}$, а гидроксил-группы по пику 4500 см$^{-1}$. Количество углекислоты оценивается по пику 2350 см$^{-1}$.

Для интерпретации спектров используется формула Бира:

$$c = \frac{(mw)(abs)}{\rho d \varepsilon},$$

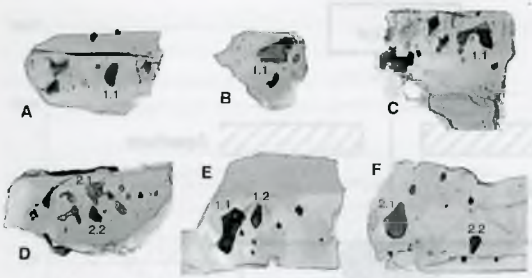


Рис. 5.23. Примеры зерен, подготовленных для проведения анализа расплавных включений с помощью FTIR

где c – искомая концентрация, mw – молекулярная масса вещества, abs – интенсивность пика, ρ – плотность стекла, d – толщина образца, ε – коэффициент абсорбции.

Подготовка образцов для анализа достаточно трудоемка, необходимо сделать двусторонне полированную пластинку так, чтобы включение выходило на поверхность с обеих сторон. Поэтому для анализа предпочтительнее зерна, насыщенные крупными включениями (пример на рис. 5.23). В таких случаях делаются пластинки 50–100 мкм толщиной, в которых может быть вскрыто несколько включений.

Были предложены методы измерения невскрытых расплавных включений (например, [Nichols, Wysoczanski, 2007]) или измерения с помощью отраженных ИК-лучей [Hervig et al., 2003], но эти методы менее точны, чем описанный выше.

Микрорамановская спектроскопия

Рамановские спектрометры анализируют комбинационное рассеяние света (эффект Рамана), характеризующее связи в молекулах исследуемого вещества. Для получения раман-спектров возможно использовать очень малый объем вещества (< 1 мкм^3), что позволяет не только применять раман-спектроскопию для анализа мелких включений, но и строить объемные карты включений.

В последние годы появилась серия компактных рамановских микроскопов различных производителей с автоматической фокусировкой возбуждающего излучения. Время единичного анализа занимает миллисекунды, а обработка спектров возможна в автоматическом режиме. Такая производительность рамановских микроскопов позволяет создавать площадные и объемные карты включений высокого разрешения, которые показывают распределение по включению различных летучих

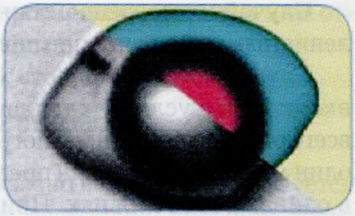


Рис. 5.24. Карта включения, построенная с помощью рамановского микроскопа Explora. Длинная сторона изображения – 20 мкм. Цветом выделены различные фазы

(рис. 5.24).

Вероятно, при современных темпах развития аналитического оборудования рамановские микроскопы скоро станут распространенным рутинным методом. Возможность количественного определения летучих компонентов в невскрытых включениях с локальностью анализа около 1 мкм однозначно позволит перейти на новую ступень в определении режима летучих в магмах.

Погрешности измерений

Для работы с расплавными и флюидными включениями используется большое количество разнообразных методов, позволяющих определить содержание того или иного компонента с определенной достоверностью. В моей практике случалось, что анализы одной и той же серии включений на разных приборах ложились в неперекрывающиеся поля на вариационных диаграммах. Погрешности неизбежны при любом методе измерений, но их величину необходимо оценивать до интерпретации результатов. Поэтому часть данной лекции посвящена обсуждению интерпретации результатов анализов с позиции их достоверности и анализа погрешностей[3].

Для характеристики серии анализов введем несколько терминов.

Погрешность определения – это отклонение полученного значения определяемой величины от ее истинного значения. Погрешность может быть выражена в тех же единицах, что измеряемая величина (абсолютная погрешность), или в виде безразмерного отношения абсолютной погрешности к истинному значению (относительная погрешность). Относительную погрешность часто выражают в процентах.

---

[3] Для более детального изучения рекомендуется прочитать:

Покровский М.П. Лабораторные методы исследования полезных ископаемых. Ч. 1: Общие вопросы лабораторных методов исследования. Екатеринбург, 2001. 76 с.

Данная часть лекции наследует логику и определения из этой книги.

Случайная погрешность – это составляющая погрешности определения, изменяющаяся при повторных измерениях случайным образом.

Случайная погрешность характеризует данный метод измерения в конкретных условиях для данного образца или серии образцов. Прежде всего оценить случайную погрешность, многократно проанализировать один и тот же материал (предположительно однородный по составу) в одинаковых условиях. При повторных анализах результаты не будут точно повторяться, а попадут в некий интервал значений. В большинстве аналитических методов результаты распределяются в интервале значений по закону нормального распределения (см. рис. 5.25). Существуют две характеристики нормального распределения – мода (на рис. 5.25 – M_0) и стандартное отклонение (на рис. 5.25 – σ).

При нормальном распределении мода совпадает со средним арифметическим всех измеренных значений. Понятно, что при конечном количестве измерений они будут отличаться, но при увеличении количества измерений их разница стремится к нулю. Для интерпретации результатов важно понимать, что единичное измерение может отличаться от среднего из многих измерений на любую величину, но вероятность больших отклонений значительно меньше, чем малых. Характеристикой этой вероятности, т. е. абсолютной случайной погрешности, является стандартное отклонение. При идеальном распределении по нормальному закону из каждой 1000 анализов 317 выйдут за пределы $M_0 \pm 1\sigma$, 46 анализов будут вне $M_0 \pm 2\sigma$, и около 3 анализов – вне интервала $M_0 \pm 3\sigma$.

Рис. 5.25. Нормальное распределение измерений величины и вероятность отклонения измерений от моды (M_0). Пояснения см. в тексте

Для микрозондового анализа случайная погрешность зависит от множества факторов таких как стабильность тока, время накопления сигнала, перекрытия сигнала для данного элемента с другими элементами, качества полировки и т. д. При очень большой случайной погрешности

ее можно уменьшить, улучшив схему препаратоподготовки или отрегулировав настройки прибора при анализе.

Оценка случайной погрешности

Случайная погрешность, как было сказано выше, характеризуется стандартным отклонением, которое при достаточно большом количестве повторных измерений одного и того же образца (> 20) может быть принято равным среднеквадратичному отклонению:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{m(n-1)}},$$

где $\bar{x}$ – среднее арифметическое из всех измерений, n – количество измерений.

Можно определить случайную погрешность и по нескольким образцам, если считать, что случайная погрешность измерений в них близка:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n}(x_{ij} - \bar{x}_j)}{m(n-1)}},$$

где j – порядковый номер образца, а m – общее количество образцов.

Для измерения эталонов менее 20 раз случайную погрешность можно оценить лишь приблизительно. Приведу два способа приближенной оценки случайной погрешности:

1. За случайную погрешность можно принять среднее арифметическое модуля величин отклонения от среднего арифметического измерений.
2. Случайную погрешность можно оценить из ширины интервала значений: $x_{max} - x_{min}/d$, где d колеблется от 1,128 (при двух измерениях) до 3,735 (при 20 измерениях). Значения коэффициента d для разного количества измерений приведены в таблице:

N	2	3	4	5	6	7
D	1,128	1,693	2,059	2,326	2,534	2,704
N	10	12	15	17	19	20
D	3,078	3,258	3,472	3,588	3,689	3,735

Пример 1

При многократном измерении эталона оливина PSC_Ol с помо-щью волнового микрозонда JEOL-8900 (Геттинген, Германия, 2000 г.) в рутинном режиме были получены следующие 26 значений содер-жания SiO_2:

40.93, 40.76, 40.85, 40.95, 41.02, 40.87, 40.81, 40.97, 41.11, 40.87, 40.93, 40.78, 40.67, 40.74, 40.65, 40.76, 40.69, 40.85, 40.37, 40.97, 41.07, 40.58, 40.75, 40.72, 40.65, 40.71.

Рассчитаем случайную погрешность серии измерений содержания кремнезема в оливине для всех 26 анализов и оценим ее же по первым 7 анализам из этой выборки.

1. Среднее арифметическое всех измерений – 40,81, минимальное значение – 40,37 (отклонение – 0,44), максимальное – 41,07 (отклонение – 0,26).
2. Сумма квадратичных отклонений составляет 0,675865, а это число, деленное на n – 1, – 0,027035.
3. Абсолютная случайная погрешность единичного измерения кремнезема в оливинах в данном образце данным методом (1 стандартное отклонение) получается 0,164422.

Ту же величину можно легко получить, используя встроенную функцию СТАНДОТКЛОН() в программе MSExcel.

Относительная случайная погрешность может быть рассчитана из абсолютной случайной погрешности.

Для нашего примера это:

$$S_r = 0{,}164422/40{,}81 = 0{,}004029$$

или выраженная в относительных процентах –

$$100 \cdot 0{,}164422/40{,}81 = 0{,}4029 \approx 0{,}4\ \%\ \text{отн.}$$

Для 7 анализов мы не можем применять первую формулу, а должны воспользоваться методами приблизительной оценки.

1. Среднее арифметическое модуля величин отклонения для выборки из первых 7 анализов составляет приблизительно 0,08, а для 26 анализов – 0,13. Можно видеть, что этим методом случайная погрешность оценивается лишь приблизительно.
2. Ширина интервала первых 7 значений – 0,26, коэффициент в таблице для 7 значений – 2,704. Таким образом, оценка погрешности вторым методом составляет приблизительно 0,127. Отмечу, что встроенная функция MSExcel дает для этих же 7 значений стандартное отклонение – 0,088.

Можно добиться меньшей случайной погрешности путем неоднократного измерения образца. Случайная погрешность среднего из нескольких анализов может быть рассчитана по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Таким образом, для приведенного примера измерений SiO_2 в оливине единичное измерение имеет абсолютную случайную погрешность около 0,1644, для среднего из трех измерений около 0,095, для 5 – 0,074, для 10 – 0,052, а для среднего из 26 анализов – 0,032, или 0,08 % отн.

Как видно из примера, случайную погрешность измерений можно снизить, усредняя несколько анализов одного и того же образца. Однако истинное значение измеряемой величины вполне может быть далеко от среднего арифметического измеренных значений за счет систематической погрешности.

Систематическая погрешность – составляющая погрешности анализа, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях.

Проще всего оперировать постоянными систематическими погрешностями, которые не меняются в процессе измерений и не зависят от измеряемой величины в интересующем нас диапазоне. Если систематическая погрешность постоянна, то ее можно принять за разницу между средним арифметическим большого количества измерений стандарта и истинным содержанием компонента. Так как истинное значение определить невозможно, то вместо него используют действительное значение – величину, условно принятую за истинное значение.

Если мы примем, что знаем действительное содержание какого-либо элемента в нашем стандарте, то можем не только оценить систематическую ошибку, но и ввести поправки в анализы, корректирующие данную систематическую ошибку.

Для примера используем тот же стандарт оливина PSC_Ol, который уже рассматривался выше. Действительное содержание кремнезема можно рассчитать из стехиометрии оливина. Этот оливин имеет магнезиальность 89,1, и теоретически содержание кремнезема в нем должно быть 40,716 % мас. Если принять это значение за действительное, то наши измерения дают систематически завышенные значения: d = 40,8088 – 40,716 = 0,09 % мас. Точно такое же значение

можно получить из исходных данных по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - X_0)}{n},$$

где X_0 – действительное значение измеряемой в стандарте величины.

Если систематическая ошибка определяется по нескольким стандартам, то она рассчитывается по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n}\left(X_{ij} - X_{0j}\right)}{mn}.$$

Относительная систематическая ошибка вычисляется как $d_r = d/X_0$, что для рассматриваемого примера составляет $d_r = 0{,}00228$ или 0,2228 % отн.

Прежде чем вводить поправку, необходимо убедиться в том, что эта систематическая ошибка значима, а не обусловлена случайной ошибкой измерений.

Для этого применяют различные критерии и специальные статистические таблицы. Для целей введения поправок в анализы стекол и минералов можно использовать неравенство, сравнивающее относительную систематическую погрешность с относительной случайной погрешностью метода:

$$\left|1 - \frac{X_0}{\bar{X}}\right| > 2\frac{S_r}{\sqrt{n}}.$$

Если неравенство выполняется, то систематическая погрешность значима и требуется введение поправки к результатам. Если неравенство не выполняется, то систематическая ошибка не является значимой и поправка не вносится.

В рассматриваемом примере анализа оливина можно проверить критерий значимости систематической ошибки для 26 анализов. Левая часть неравенства равна 1 – 40,716/40,81 = 0,002275, правая часть $2 \cdot 0{,}004029/\sqrt{26} = 0{,}00158$.

Неравенство выполняется, это означает, что систематическая погрешность значима. К каждому индивидуальному анализу кремнезема может быть введена поправка либо в абсолютном виде

(скорректированное значение = результат измерений – d),

либо в относительном

(скорректированное значение = результат измерений/$(1 + d_r)$).

Грубая погрешность – случайная погрешность одного из измерений в серии, которое резко отличается от остальных результатов этого ряда.

Причины грубой погрешности могут быть разными и зависят от аналитического метода. В микрозондовом анализе грубая погрешность возникает чаще всего за счет попадания в область возбуждения посторонней фазы, за счет неровностей рельефа образца или трещин. Возможны также внешние причины возникновения грубых погрешностей, например скачки напряжения в сети.

Понятно, что выявление анализов с грубыми погрешностями и их отсев позволят получить гораздо лучшую точность для остальных результатов и для среднего из серии измерений. Однако выявить грубую погрешность не всегда просто.

Для серии измерений, в которой больше 20 анализов, претендентами на наличие грубой погрешности являются анализы, отличающиеся от среднего значения более чем на 3σ.

Для серии измерений, в которой меньше 20 анализов, выделение измерений с грубой погрешностью ведется «вручную» с помощью специальных статистических таблиц.

Для этого все измерения сортируют по возрастанию значения. Понятно, что грубую погрешность могут содержать значения, максимально удаленные от среднего, т. е. минимальные или максимальные. Для проверки предполагается, что одно или два крайних значения имеют грубую ошибку. После такого предположения сравнивается разница между крайними значениями и остальной серией с величиной диапазона остальных значений. Если эта разница больше предельного значения, то анализ является претендентом на содержание грубой погрешности.

N	*А*	*Б*	*В*
3	0,941	1,000	1,000
4	0,765	0,955	0,967
5	0,642	0,807	0,845
6	0,560	0,689	0,736
7	0,507	0,610	0,661
8	0,468	0,554	0,607
9	0,437	0,512	0,565
10	0,412	0,477	0,531
11	0,392	0,450	0,504
12	0,376	0,428	0,481
15	0,338	0,381	0,430
20	0,300	0,334	0,372

А — для предположения, что одно из крайних значений содержит грубую погрешность;

Б — для предположения, что оба крайних значения (минимальное и максимальное) содержат грубую погрешность;

В — для предположения, что два минимальных или два максимальных значения содержат грубую погрешность.

Приведенная таблица содержит величины критерия Q для исключения выскакивающих значений при уровне достоверности 95%.

А. Для случая А, когда мы предполагаем, что минимальное или максимальное значение содержит грубую погрешность, рассчитывается отношение:

$$Q_Э = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

для максимального значения и

$$Q_{\acute{Y}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

для минимального значения в выборке.

Полученное значение сравнивается с колонкой A в таблице. Если оно больше, то анализ является претендентом на грубую погрешность.

Б. В случае Б предполагается, что оба крайних значения содержат грубую погрешность. Тогда

$$Q_Э = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2}$$

для максимального значения и

$$Q_Э = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$$

для минимального значения в выборке.

В. В третьем случае предполагается, что либо два максимальных, либо два минимальных значения содержат грубую погрешность. В таком случае рассчитываем

$$Q_Э = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_1}$$

или

$$Q_Э = \frac{X_3 - X_1}{X_n - X_1}.$$

Во всех рассмотренных случаях сравнивается «отскок» значения, подозреваемого аномальным, от ближайшего «нормального» значения с диапазоном «нормальных» значений.

После выявления анализов – претендентов на содержание грубой погрешности необходимо постараться найти причину возникновения грубой погрешности. Если она заключается в плохом выборе точки для анализа, то грубая погрешность будет возникать сразу по многим компонентам состава.

Важно установить, действительно ли «отскоки» являются следствием грубой погрешности или они возникли из-за особенностей состава анализируемой фазы. К примеру, если все анализы данного минерала были произведены в центре вкрапленников, а один или два являются анализами микролитов, то логично ожидать существенной разницы в составе между всей выборкой и одним-двумя отдельными анализами, представляющими микролиты. Для того чтобы убедиться в правильности выделения отскоков при микрозондовом анализе, лучше всего тщательно просмотреть места выполнения анализов на фотографиях или с помощью электронного микроскопа и повторно выполнить анализы в тех точках, которые содержат грубую погрешность. При повторном анализе, с учетом возможных причин грубой погрешности, результат уже не должен ее содержать.

Запись результата. При записи результата обычно приводят значение и абсолютную погрешность измерения с учетом уровня достоверности. Так как при проведении геологических работ по умолчанию принят уровень достоверности 95%, то абсолютная погрешность будет соответствовать 1,96 σ. Количество приводимых цифр в значении зависит от количества значащих цифр в абсолютной случайной погрешности. Обычно для абсолютной случайной погрешности оставляют одну-две значащие цифры, а значение самой величины должно иметь ту же разрядность, что и случайная погрешность. В примере 1 мы определили случайную погрешность для единичного определения SiO_2 в оливине как 0,164422. Для 95% уровня достоверности абсолютная погрешность составит 1,96 σ, или 0,32226712. Оставляем две значащие цифры погрешности, соответственно, первый результат из примера 1 можно записать как 40,93 ± 0,32. Для среднего значения из 26 анализов абсолютная погрешность составила

$$0{,}032246 \cdot 1{,}96 = 0{,}06320216.$$

Оставим одну значащую цифру и запишем среднее из 26 измерений как 40,81 ± 0,06.

Пример 2.

В качестве второго примера возьмем измеренные содержания MnO в том же оливине PSC_Ol, которые использовались в первом примере, и проведем полный цикл анализа их погрешностей.

26 измерений MnO были следующими:

0.145, 0.141, 0.139, 0.143, 0.139, 0.174, 0.154, 0.150, 0.151, 0.144, 0.151, 0.154, 0.155, 0.153, 0.166, 0.160, 0.155, 0.184, 0.139, 0.144, 0.153, 0.101, 0.177, 0.179, 0.140, 0.139.

Этот случай простой, так как выборка содержит более 20 значений.

1. Предварительный расчет случайной погрешности. Среднее из 26 анализов – 0,151. Абсолютная случайная погрешность, рассчитанная по формулам, приведенным выше, для единичного измерения составляет 0,01666 % мас., примерно в десять раз ниже, чем для кремнезема в этой же серии измерений (см. выше). Относительная случайная погрешность при этом составляет ~ 11.02 % отн., что примерно в 20 раз хуже, чем для кремнезема.

2. Оценка грубых погрешностей. Более чем на 3σ от среднего отличается только 22-е измерение (0,101). При этом по другим компонентам этот анализ ничем не отличается от остальных. По-видимому, это «отскок», связанный с неизвестной причиной. Это значение просто удаляется из результатов.

3. Окончательный расчет случайной погрешности. Среднее из 25 анализов (1 значение было признано «отскоком») – 0,153. Абсолютная случайная погрешность составляет 0,0134 % мас., а относительная 8,76 % отн.

4. Расчет систематической погрешности. За действительное примем значение 0,153 % мас., измеренное в стандарте более точным методом. Систематическая погрешность составляет менее 0,001 % мас. и, по всей видимости, она не значима.

Если бы мы не удалили одно значение как «отскок», то абсолютная систематическая погрешность была бы равна –0,002 % мас., а относительная систематическая погрешность составила бы –1,156 % отн.

При этом неправильно определенном значении систематической погрешности мы бы получили для уравнения

$$\left|1-\frac{X_0}{\overline{X}}\right| > 2\frac{S_r}{\sqrt{n}}$$

левую часть, равную 0,0117, а правую – 0,0064, т. е. неравенство выполнялось бы и нам бы пришлось вводить поправку в результат на систематическую погрешность.

Запись результата. Для среднего из 15 замеров мы получили значение 0,153. Случайная погрешность среднего составляет $0{,}0134/\sqrt{25} = 0{,}0027$. При уровне достоверности 95 % погрешность составляет $1{,}96\sigma$, т. е. ~ 0,005 % мас. Таким образом, для среднего значения справедлива запись 0,153 ± 0,005. Для единичного измерения, например первого, в нашем случае справедлива запись 0,145 ± 0,026.

Необходимо отметить, что расчет погрешностей в двух приведенных примерах показал правомерность приведения двух цифр после запятой для содержаний кремнезема и трех цифр после запятой для оксида марганца при определении в оливине на данном приборе. Для оценки погрешностей анализа необходимо повторить эти несложные расчеты для каждого из измеряемых компонентов.

Комплексное использование аналитических методов

Выше были рассмотрены особенности анализа расплавных и флюидных включений наиболее популярными в настоящее время аналитическими методами. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и свои недостатки. Поэтому, как правило, для всестороннего анализа расплавных (и флюидных) включений требуется последовательное применение нескольких методов анализа.

Как уже говорилось выше, набор методов зависит от поставленной задачи и требуемой точности определения тех или иных компонентов. Вначале анализ выполняется недеструктивными методами, затем частично деструктивными, а последним осуществляется один из деструктивных методов анализа

В современной магматической петрологии все чаще возникают задачи, требующие определения петрогенных, рассеянных и летучих компонентов в расплавных включениях. Обычно первыми определяются петрогенные компоненты, затем рассеянные. Содержание летучих компонентов с различной точностью может быть оценено различными методами.

Для определения петрогенных компонентов используется микрозондовый анализ. Для проведения количественного микрозондового

анализа требуется стекловатое включение вывести на поверхность образца, отполировать эту поверхность и нанести графитовое напыление. Выведение включений на поверхность и полировка обычно осуществляются индивидуально, в небольших по диаметру столбиках. После полировки эти столбики можно залить вместе (по 10–11 штук) в шашку дюймового диаметра, которая подходит для большинства препаратодержателей современных микрозондов. Выше были рассмотрены специфические особенности анализа стекол включений и показано, что единичный анализ может содержать существенные случайную и систематическую погрешности. Практика современных исследований показала, что для петрологической интерпретации данных требуется не менее трех анализов стекла каждого включения и не менее двух анализов минерала-хозяина. При интерпретации используются усредненные данные по каждому включению и случайная погрешность рассчитывается для каждого включения отдельно. Кроме петрогенных компонентов, микрозондовый анализ обычно используется для измерений содержания хлора и серы в стеклах. Оценка содержаний воды также может быть сделана с помощью микрозондового анализа (по недостатку суммы анализа или по измеренному кислороду, как описано выше).

После проведения микрозондовых исследований графитовое напыление снимается путем дополнительной полировки поверхности.

Для точного определения содержаний воды и углекислоты методом FTIR применяются пластинки, полированные с двух сторон. Их обычно делают из отдельных зерен, которые были предварительно изучены с помощью микрозонда. Толщина этих пластинок зависит от размера включений и редко превышает 100 мкм. После измерений зерна обычно монтируются в шашку дюймового диаметра для дальнейших исследований.

Для исследований состава на ионном зонде делаются зарисовки или фотографии поверхности образца, по которым можно легко найти включение, и после этого поверхность напыляется золотом. Для количественной интерпретации данных ионного зонда обычно используется отношение измеряемого элемента к кремнию, поэтому содержание кремния (кремнезема) в образце необходимо знать заранее. С помощью ионного зонда обычно анализируются рассеянные компоненты. Кроме того, по измеренному содержанию водорода

можно рассчитать содержания воды в стеклах и минералах, хотя, как показала практика, этот метод не является точным. С помощью ионного зонда можно определять содержания фтора и углекислоты. Поскольку размер точки измерения ионного зонда сравним с размерами включений, очень редко удается сделать в одном включении более одного измерения состава. Ионный зонд оставляет относительно небольшие кратеры в точке анализа. Поэтому после измерений с помощью ионного зонда требуется повторная полировка.

Последним применяется деструктивный метод LA-ICPMS, с помощью которого измеряются содержания рассеянных элементов. Практически LA-ICPMS позволяет получать данные более высокого качества для многих элементов, чем ионный зонд. Поэтому если в цикле исследований планируется проведение и того, и другого анализа, то ионный зонд используется для определения ограниченного набора элементов (преимущественно легких элементов).

Для всех аналитических методов рекомендуется использование вторичных стандартов стекол и минералов. Вторичные стандарты – это гомогенные фазы заранее известного состава, которые измеряются в серии по той же методике, что и исследуемые образцы. Если для первичных стандартов обычно используется образец с максимальным содержанием измеряемого элемента, то вторичные стандарты для серии измерений подбираются максимально близкими по составу и другим свойствам к анализируемым образцам. Многократные измерения вторичных стандартов позволяют в каждой серии измерений устанавливать случайную и систематическую погрешности метода и выявлять изменение систематической погрешности в различных сериях измерений и в пределах одной серии. Вторичные стандарты также используются для сравнения серий измерений, выполненных на разных приборах или в разных лабораториях.

Использованная литература

1. *Покровский М.П.* Лабораторные методы исследования полезных ископаемых. Ч. 1: Общие вопросы лабораторных методов исследования: Учеб. пособие. Екатеринбург: Ур. гос. горно-геол. академия, 2001. 76 с.
2. *Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H.* Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006.

3. *Hervig M., McHugh M., Summers M.E.* Water vapor enhancement in the polar summer mesosphere and its relationship to polar mesospheric clouds // Geophysical Research Letters. 2003. N 30. doi: 10.1029/2003GL018089. issn: 0094-8276.
4. *Nichols A.R.L., Wysoczanski R.J.* (2007) Using micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals // Chemical Geology. 2007. V. 242. P. 371–384. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.04.007
5. *Van Grieken R.E., Markowicz A.A.* Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd ed. Marcel Dekker Inc: New York, 2002.

Лекция 6

АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ И ПОВЕДЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

В самом начале лекции я хотел бы подчеркнуть, что цели экспериментов с флюидными и расплавными включениями различны.

Большая часть экспериментов с природными флюидными включениями служит для того, чтобы восстановить их состав. До недавнего времени эксперимент являлся единственным способом оценить состав флюида во флюидных включениях. Температура образования флюидных включений может быть оценена только косвенно, так как их температура гомогенизации меньше, чем температура захвата.

Целью эксперимента с расплавными включениями является реконструкция условий захвата включений и кристаллизации минерала-хозяина, так как температура гомогенизации расплавных включений соответствует температуре захвата включений. Не менее часто целью экспериментов с расплавными включениями является превращение раскристаллизованного или частично раскристаллизованного включения в стекловатое. Такая цель ставится, потому что в стекловатых включениях содержания различных компонентов измеряются значительно проще и точнее, чем в раскристаллизованных при усреднении состава путем сканирования по площади.

Эксперименты с включениями в природных объектах проводятся в очень широком интервале температур от –180 до +1600 °С. В газово-жидких включениях температуры фазовых переходов при нагревании, как правило, лежат ниже 600 °С, при их охлаждении (метод криометрии) иногда требуются температуры до –180 °С (чаще достаточно от –50 до –100 °С). Для экспериментов с расплавными включениями необходимы температуры выше 600 °С (для гранитов температуры гомогенизации лежат в диапазоне от 650 до 1000 °С, для базальтов 1050–1280 °С, а для изучения ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород нужно нагревать образец почти до 1600 °С). Несмотря на 150-летнюю историю изучения включений, пока не существует полностью универсальных экспериментальных установок, позволяющих изучать любые типы включений во всем необходимом интервале температур. Это связано с массой взаимосвязанных технических проблем, и практически невозможно детально изучать и газово-жидкие, и расплавные включения на одних и тех же установках, для них необходимы два принципиально разных типа оборудования.

Возможность визуального наблюдения за газово-жидкими включениями во время эксперимента обязательна, так как иначе можно не узнать, что же было в эксперименте. Если газово-жидкое включение нагреть без визуального контроля, то после эксперимента при комнатной температуре оно вернется в то же фазовое состояние, что было до нагрева. В экспериментах с расплавными включениями, в отличие от газово-жидких, применим метод закалки. Таким образом, для экспериментов с расплавными включениями возможность визуального наблюдения не обязательна, хотя и удобна.

Герметичность камеры для газово-жидких включений не нужна, так как сам кристалл, в котором находятся включения, является герметичной камерой, и температуры, при которых происходит эксперимент, не такие высокие, чтобы минерал начал взаимодействовать с окружающей средой. Для расплавных включений важно, чтобы камера имела герметичность, так как при высоких температурах многие минералы окисляются при контакте с атмосферным воздухом.

Точность измерения температуры фазовых переходов в газово-жидких включениях принципиально важна, так как именно по этим температурам определяют состав включений. Поэтому чем точнее измерена температура, тем точнее будет определен состав флюида. Для расплавных включений требования к точности ниже, так как есть

эффекты, которые смещают температуру гомогенизации на десятки градусов, и точность измерения температуры вносит гораздо меньшую погрешность, чем другие эффекты.

Поддержка стабильной температуры в течение длительного времени обязательна для газово-жидких включений, потому что точность определения температуры фазовых переходов достигается очень медленным подъемом температуры с долгой выдержкой в непосредственной близости от температуры фазового перехода. Иногда применяется «подход сверху и снизу», когда сначала получают температуру фазового перехода при нагреве, а затем при охлаждении. Для этого метода нужна максимальная стабильность поддержания температуры, чтобы иметь возможность длительных выдержек для процесса, близкого к равновесному. Для расплавных включений такой исключительной стабильности температуры не нужно. Но во включениях с кислыми расплавами, которые имеют большую вязкость, важна кинетика растворения (например, кварц очень долго растворяется в расплаве, вязкие расплавы долго перемешиваются), и в разумные сроки равновесие не достигается.

Водяное охлаждение применяется для экспериментов с температурой > 600 °С. Для экспериментов с газово-жидкими включениями водяное охлаждение корпуса камеры также желательно, но существуют микротермокамеры с радиаторами, позволяющие проводить эксперименты до 600°С (например, микротермокамера конструкции А. Хотеева).

Либо инертная, либо восстановительная среда нужна для предохранения минералов при высоких температурах от окисления при контакте с воздухом. Для экспериментов с расплавными включениями она желательна, так как оливины и пироксены при температурах выше 1000 °С в воздушной среде окисляются, темнеют и становятся непрозрачными.

Минимальные размеры включений определяются возможностью граничных эффектов, поэтому расплавные включения < 10 мкм, как правило, не изучаются (стандартный размер расплавных включений 20–50 мкм). Для газово-жидких их размер лимитируется исключительно качеством оптики.

Для газово-жидких включений необязательна быстрая смена образца, потому что при экспериментах с газово-жидкими включениями обычно используется пластинка минерала, в которой содержатся многие сотни включений, и, чтобы изучить хоть какую-то их часть,

может потребоваться несколько дней. Эксперименты с расплавными включениями производятся в отдельных зернах. Каждый новый эксперимент требует смены образца. Поэтому быстрота и удобство смены образца в микротермокамере определяют общую производительность экспериментальной установки. Практика показывает, что за полный рабочий день можно провести 10–14 визуальных экспериментов с расплавными включениями, так как основное время тратится на смену и подготовку образца.

Ниже представлена таблица, которая суммирует различия в требованиях к экспериментальным установкам для флюидных и расплавных включений.

Требования к аппаратуре при термометрических экспериментах с включениями

Критерий	Газово-жидкие включения	Расплавные включения
Рабочий интервал температур, °С	(–180)–(+600)	700–1600
Возможность визуального наблюдения	Обязательна	Желательна
Закалка образца	Не нужна	Обязательна
Герметичность камеры	Не нужна	Желательна
Требуемая точность измерения температуры, °С	0,2	1–2
Точность измерения температуры фазовых переходов, °С	0,2	10
Поддержание температурного режима в течение длительного времени	Обязательно	Желательно
Наличие водяного охлаждения	Желательно	Обязательно
Инертная (или восстановительная) атмосфера в камере	Не нужна	Желательна
Минимальные размеры включений (качество оптики), мкм	> 1	> 10
Удобство и быстрота смены образца	Желательно	Обязательно
Регулировка скорости нагрева	Нужна	Желательна
Возможность анализа состава включения при нагреве	Желательна	Не нужна
Тип изучаемого образца	Плоско-полированные зерна минералов	Отдельные зерна

Как видно из таблицы и из обсуждения выше, практически невозможно создать универсальную микротермокамеру для изучения и расплавных, и газово-жидких включений. Наиболее сложными техническими проблемами являются:

а) создание высоких температур с минимальными градиентами внутри камеры;

б) обеспечение максимально быстрой закалки образца;

в) обеспечение инертной атмосферы внутри камеры;

г) обеспечение высококачественных оптических наблюдений при высоких температурах.

Из этого следует, что наиболее сложной проблемой является конструирование микротермокамер с визуальным контролем для изучения расплавных включений. В различные годы были сконструированы десятки микротермокамер, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки и свою область применения к тем или иным типам эксперимента.

Примеры микротермокамер для изучения газово-жидких включений

Устройство самых первых термокамер для изучения включений обсуждалось в лекции 1, посвященной истории метода. Обзоры различных конструкций термокамер приведены в монографиях Н.П. Ермакова (1950), Ф.Г. Смита (1953), коллектива авторов под редакцией В.С. Соболева и В.П. Костюка (1975), Э. Рёддера (1984). В данном разделе мы рассмотрим основные типы термокамер для изучения включений, в том числе и те, которые используются исследователями в настоящее время.

Первая микротермокамера, позволившая проводить визуальные эксперименты с флюидными включениями до температуры 600 °С, была сконструирована Н.П. Ермаковым. Ее схема приведена на рис. 6.1. Она монтировалась в латунном корпусе, обеспечивающем охлаждение. Спиральный нагреватель из нихромовой проволоки помещался в слой теплоизоляции. Препаратодержатель был выполнен в форме кольца с отверстием. На это отверстие помещалась плоскополированная пластинка образца, а на поверхности образца располагался спай термопары для измерения температуры. Эксперименты в этой камере могли проводиться только при нагреве и в воздушной среде.

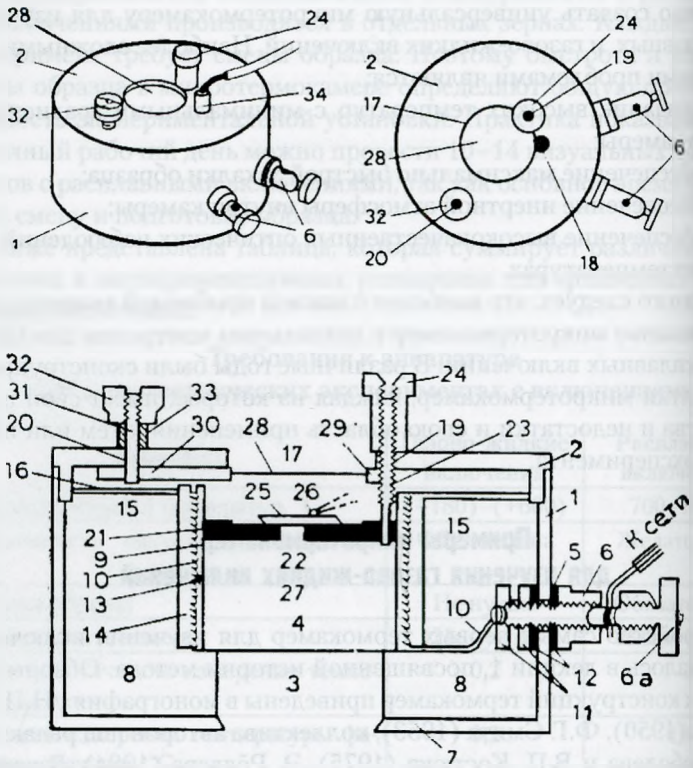


Рис. 6.1. Термокамера конструкции Н.П. Ермакова: 1 – металлический корпус; 2 – крышка, 3 – нижнее отверстие; 4 – слюдяное окно; 5 – отверстие в стенке корпуса; 6 – клеммы; 7 – дно камеры; 8 – асбест; 9 – внутренний цилиндр; 10 – нагревательная спираль; 11 – гайка; 12 – фибровые шайбы; 13 – слюда; 14 – асбокартон; 15 – асбестовая вата; 16 – асбестовая бумага; 17 – верхнее отверстие; 18 – отверстие для ввода термопары; 19 – отверстие для стержня препаратодержателя; 20 – отверстие для поворотной ручки окна; 21 – кольцо препаратодержателя; 22 – окно; 23 – стержень препаратодержателя; 24 – головка стержня; 25 – препарат; 26 – спай термопары; 27 – рабочее пространство; 28 – верхнее окно; 29 – кольцо; 30 – рычажок верхнего окна; 31 – стержень поворотной ручки; 32 – головка поворотной ручки; 33 – пружина поворотной ручки; 34 – фарфоровая трубка. По: [Мельников и др., 2008]

Многие исследователи сконструировали свои установки [Цуринов, Вольнова, 1952; Леммлейн, 1953; Калюжный, 1960 и др.].

Рис. 6.2. Измерительный комплекс в ИГЕМ РАН на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы Linkam, микроскопа Amplival, снабженного набором длиннофокусных объективов, в том числе объективом 80x фирмы Olimpus, видеокамеры и управляющего компьютера. Фотография из [Мельников и др., 2008]

В начале 1980-х гг. в Англии возникла семейная фирма Linkam, специализирующаяся на создании микротермокамер для изучения флюидных включений. Им удалось создать относительно универсальную установку для нагрева включений и для криометрии. Постепенно исследователи газово-жидких включений перешли на установки Linkam, и сейчас они доминируют в мире.

На рис. 6.2 показана установка THMSG-600, работающая в ИГЕМ РАН. Установка монтируется на микроскоп с видеовыходом. С помощью видеокамеры изображение выводится на экран компьютера.

Температура измеряется и регулируется контроллером, который выводит данные на тот же дисплей. Металлический цилиндр представляет собой сосуд с жидким азотом. При выключенном нагревателе ток жидкого азота понижает температуру в камере примерно до −180 °С, температура при криометрии задается и регулируется за счет нагревателя.

Совмещение экспериментальной установки с видеокамерой и компьютером сильно облегчило документацию эксперимента, так как фиксирование состояния системы происходит нажатием простых комбинаций клавиш. Также на этой установке автоматически задаются интервал и скорость нагрева, что облегчает нахождение температур фазовых переходов во включениях.

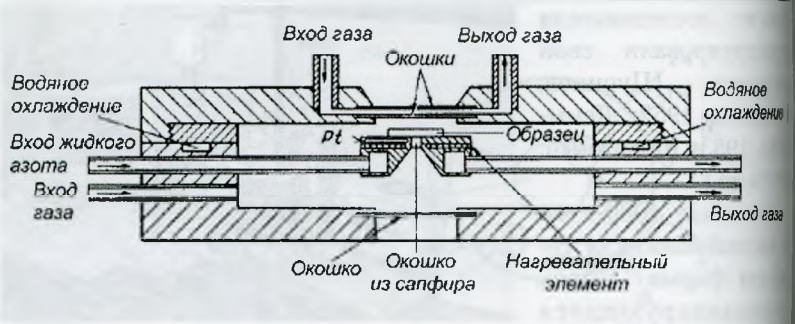


Рис. 6.3. Схема установки THMSG-600, производившейся фирмой Linkam (1990-е гг.)

Конструкционные особенности микротермокамеры THMSG-600 для изучения газово-жидких включений хорошо видны на рис. 6.3.

В данной конструкции применялся плоский нагревательный элемент (до 600 °С), расположенный под образцом. Это позволяло добиться минимальных температурных градиентов внутри камеры. Блок, в котором смонтированы нагреватель, термопара и столик для образца, – серебряный. Это позволяло добиться (за счет большой теплопроводности серебра) больших скоростей нагрева и охлаждения (до 90°/мин.) и выравнивать температурные градиенты при быстром нагреве. Во время криометрических экспериментов непосредственно к столику подается жидкий азот, что позволяет охлаждать образец до –180 °С. Отдельно предусмотрена продувка газообразным азотом камеры и оптических систем для того, чтобы во время криометрии на рабочих поверхностях не конденсировалась влага и не затрудняла визуальное наблюдение за ходом эксперимента. Верхнее и нижнее окна сделаны из кварцевого стекла, окно в нагревателе – из сапфира. Сапфировое окно необходимо для нейтрализации (по методу дополнительных окрасок) света испускаемого нагревательной спиралью при высоких температурах.

В Институте геологии и минералогии СО РАН для изучения газово-жидких включений также используется микротермокамера Linkam (рис. 6.4).

В настоящее время фирма Linkam выпускает 32 модели различных по сложности и конфигурациям микротермокамер для экспериментов с газово-жидкими включениями.

Рис. 6.4. Микротермокамера THMSG-600 с программным обеспечением LinkSys-32 производства Linkam. Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск (2010)

Самая простая из этих систем представлена на рис. 6.5. Она сконструирована с использованием элемента, работающего на эффектах Зеебека и Пельтье. Эта установка может быть помещена на столик любого поляризационного микроскопа, и исследования могут производиться в обычных шлифах (для экспериментов с нагревом лучше использовать шлифы на эпоксидной смоле). Рабочий диапазон температур от –25 до 120 °С, точность по паспорту ±0,1 °С. Отсутствие корпуса позволяет использовать обычные объективы с фокусным расстоянием больше 0,1 мм. Несмотря на простоту, с помощью этой термокамеры можно выполнить большинство исследований по изучению газово-жидких включений в осадочных породах.

Наиболее сложные модели, предлагаемые фирмой Linkam, способны работать в диапазоне температур от –196 до 600 °С. Они могут быть совмещены с микрорамановским микроскопом, иметь моторизованный предметный столик внутри камеры.

Одна из последних моделей микротермокамер приведена на рис. 6.6. Она представляет собой модернизированную модель THMS600.

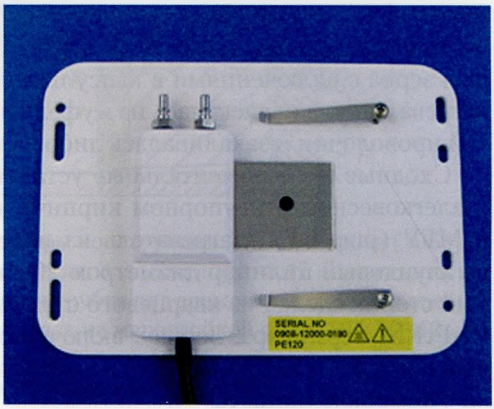


Рис. 6.5. Установка PE-120, использующая для охлаждения и нагрева термоэлектрический эффект. Фотография взята с сайта linkam.squarespace.com

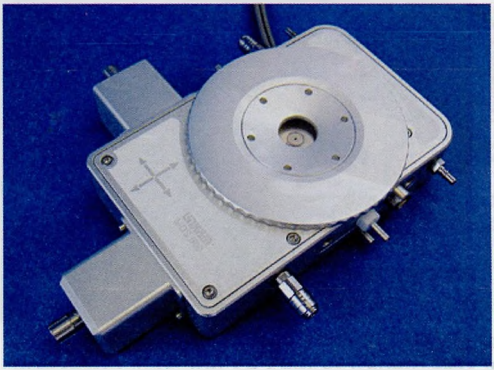


Рис. 6.6. Микротермокамера MDSG-600, одна из последних моделей фирмы Linkam. Фотография взята с сайта www.linkam.co.uk

Моторизованный столик внутри термокамеры позволяет создавать и использовать карты образца с быстрым и точным перемещением к нужным включениям. Стабильность температуры может поддерживаться с точностью в пределах 0,001 °С. Охлаждение и нагрев образца может производиться со скоростью до 150 °С/мин. Эта микротермокамера может совмещаться с микроскопами Olympus, Nikon, Zeiss и Leica. Такое совмещение позволяет использовать объективы до 100x. Все управление автоматизировано и сопряжено со специальным программным обеспечением.

Примеры термокамер для изучения расплавных включений

Как уже говорилось, конструирование высокотемпературных установок для изучения включений гораздо более сложно технически. Первые эксперименты с расплавными включениями производились в муфельных печах, а включения помещались в капсулы или на платиновые подложки. Конструкция с согнутой уголком платиновой фольгой применялась В.Б. Наумовым (1969). Э. Рёддер (1970) помещал зерна с включениями в капсулы с откаченным воздухом. После нагрева ампула извлекалась из муфельной печи с помощью платиновой проволочки и закаливалась либо на воздухе, либо в воде.

Сходные экспериментальные установки, смонтированные в ультралегковесном огнеупорном кирпиче, применяются в ИГЕМ РАН и МГУ (рис. 6.7). Нагреватель из платиновой проволоки намотан на алундовый цилиндр диаметром 20 мм и длиной 50 мм. Предметный столик сделан из кварцевого стекла, к которому снизу подходит $Pt\text{-}PtRh_{10}$ термопара. Зерна с включениями помещаются в платиновый контейнер, который легко помещается и извлекается из установки с помощью пинцета.

Рис. 6.7. Схема установки для экспериментов с расплавными включениями без визуального контроля. МГУ (2011)

Для проведения экспериментов с быстрой закалкой применяются вертикальные трубчатые печи, в которых нагреватели наматываются на вертикально расположенную трубу, а ампула с образцом подвешивается на проволочке внутри трубы. Быстрая закалка обеспечивается пережиганием или перерезанием проволочки, после чего образец падает в закалочную среду (воздух, вода или масло, в зависимости от необходимой скорости закалки).

Для экспериментов с визуальным контролем при высоких температурах применялись различные конструкции – с одноступенчатым и двуступенчатым нагревателем. Двуступенчатые нагреватели применялись в ранних конструкциях (например, рис. 6.8), при этом внешняя ступень делалась из относительно дешевых материалов и поддерживала температуры до 800–1000 °С, а внутренний нагреватель представлял собой платинородиевую петлю, позволявшую поднимать температуры до 1650 °С.

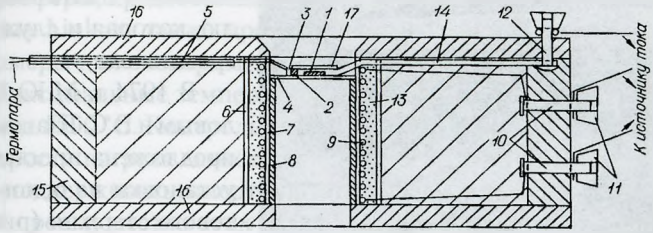


Рис. 6.8. Схема микротермокамеры конструкции Л.Ш. Базарова (1968): 1 – препарат; 2, 14 – платиновая петля; 3 – термопара; 4, 17 – пластинки из кварцевого стекла; 5 – фарфоровая трубка для термопары; 6, 8 – кварцевые трубки; 9 – нагревательная спираль из жаростойкой стали ЭИ; 10–12 – клеммы; 13 – керамический заполнитель; 15–16 – корпус и крышка из асбоцемента [Соболев, Костюк, 1975]

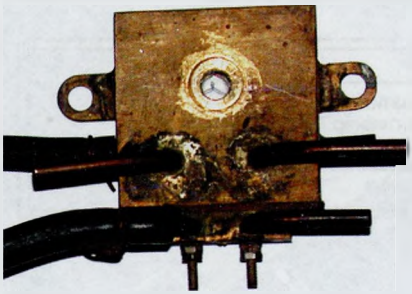
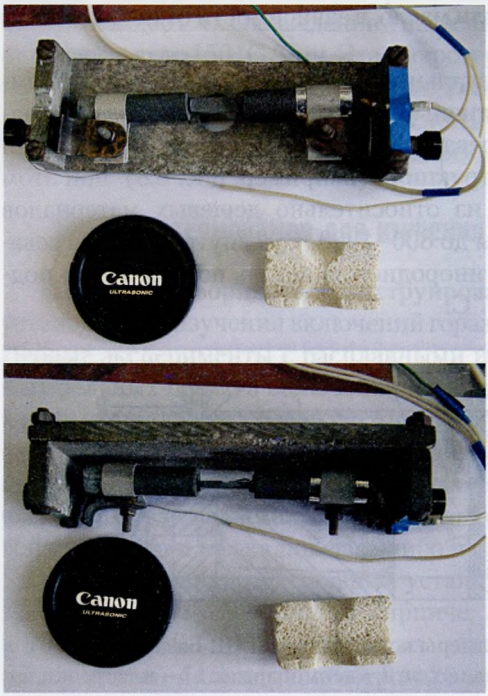


Рис. 6.9. Микротермокамера кафедры петрологии МГУ (1980-е гг.). Автор конструкции неизвестен

Технические проблемы работы при высоких температурах связаны с замутнением кварцевых стекол, быстрым расходом материала нагревателей при работе в воздушной среде, невозможностью применения обычных широкофокусных объективов.



Одна из установок с применением водяного охлаждения и инертной атмосферы внутри камеры работала в 1980-е гг. на кафедре петрологии МГУ (рис. 6.9). Установка монтировалась на стол, осветитель располагался ниже стола, а наблюдения велись с помощью бинокулярного микроскопа. Зерно помещалось в платиновую петлю, которая и служила нагревателем.

В 1974 г. М.Ю. Михайловым и В.С. Шацким была предложена простая схема установки на основе силитового стержня (рис. 6.10). В стержне вытачивалась центральная часть, которая служила и нагревателем

Рис. 6.10. Микротермокамера конструкции Михайлова и Шацкого (1974) на основе силитового стержня. Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск (2010)

и предметным столиком. В выточенной части просверлены два отверстия, в первое помещалось изучаемое зерно, во второе – термопара. Эта конструкция позволяет получать температуры до 1600 °С, и она достаточно инерционна для проведения долгих экспериментов. Объективы микроскопа должны были иметь защитный охлаждающий кожух. Такая простая установка была крайне популярна среди новосибирских исследователей [Соболев, Костюк, 1975]. В последнее время этой конструкцией практически никто не пользуется.

Н.Ю. Осоргин и А.А. Томиленко в 1990 г. предложили конструкцию микротермокамеры, показанной на рис. 6.11. В ее конструкционные особенности входит съемная верхняя крышка. Для смены образца откручивается верхняя крышка с кварцевым стеклом, а для замены нагревателя, термопары и других узлов камеры можно снять всю верхнюю часть целиком. Микротермокамера «жестко» закреплена на предметном столике микроскопа и выбор участка зерна с включением производится с помощью препаратоводителя микроскопа. Нагреватель собран внутри теплоизолятора, что затрудняет быструю закалку образца.

В последние годы для этой микротермокамеры было разработано специализированное программное обеспечение, позволяющее в автоматическом режиме осуществлять контроль скорости нагрева и фиксации результатов. Видеокамера, установленная на микроскопе и соединенная с компьютером, позволяет фиксировать отдельные фазы эксперимента, проводимого при высоких температурах. Эта камера может обеспечить нагрев до 1500 °С, в ней возможно создание инертной атмосферы, предотвращающей окисление образца.

Фирма Linkam также производит высокотемпературные микротермокамеры для экспериментов с расплавными включениями (рис. 6.11). Максимальные температуры, поддерживаемые в этих камерах, достигают 1500 °С. Контроль температуры полностью автоматизирован, скорость нагрева может достигать 200 °С/мин. Внутри камеры можно поддерживать инертную атмосферу или создавать вакуум. Главное преимущество этих камер заключается в их совместимости с микроскопами ведущих производителей, что обеспечивает максимальное качество изображения. К серьезным недостаткам стоит отнести невозможность поддерживать температуры выше 1300 °С в токе инертного газа и низкую скорость охлаждения (до 200 °С/мин), не обеспечивающую закалку включения. Для обеспечения относительно быстрой закалки была специально разработана модель TS1400XY,

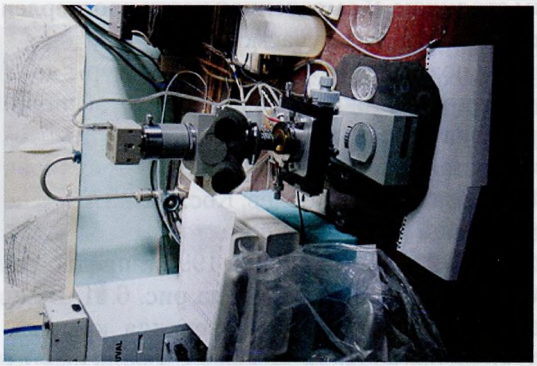


Рис. 6.11. Термокамера ТК-1500 с контролируемой атмосферой конструкции Осоргина – Томиленко. Имеет оригинальное программное обеспечение для контроля нагрева и фиксации результатов. Институт геологии и минералогии СО РАН (2010)

обеспечивающая охлаждение со скоростью до 240 °С/сек, однако эта скорость недостаточна для закалки высокомагнезиальных расплавов.

Для изучения высокомагнезиальных расплавов в оливинах была сконструирована специальная микротермокамера [Соболев, Слуцкий, 1984], которая неоднократно модифицировалась как самими авторами, так и их последователями. Эти микротермокамеры пользуются большой популярностью в мире и применяются для проведения наиболее ответственных экспериментов.

Комплекс оборудования для изучения расплавных включений с микротермокамерой конструкции Соболева – Слуцкого, собранный в 2006 г. в университете Тасмании, показан на рис. 6.13. Рабочую схему интересно разобрать наиболее детально, так как в ней учтены многие недочеты более ранних моделей. За основу описания взята инструкция по использованию микротермокамеры.

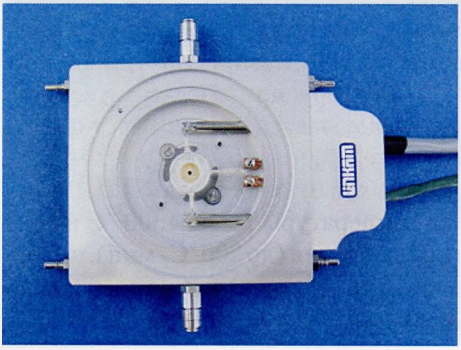


Рис. 6.12. Микротермокамера TS1500 фирмы Linkam. Фотография взята с сайта www.linkam.co.uk

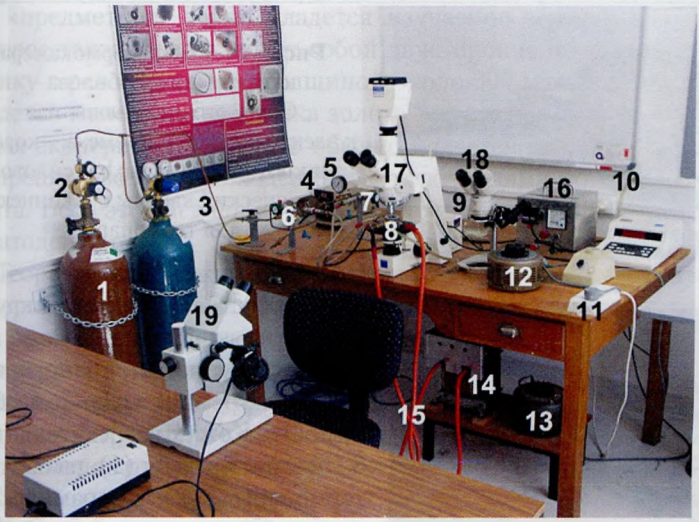


Рис. 6.13. Общий вид установки Соболева – Слуцкого в рабочем состоянии. Университет Тасмании (2006): 1 – баллон с высокочистым гелием; 2 – редуктор с манометром; 3 – медная трубка для инертного газа; 4 – кислородный фильтр; 5 – манометр; 6 – входной вентиль; 7 – выходной вентиль; 8 – микротермокамера; 9 – водяной затвор для выхода газа; 10 – трубки водяного охлаждения; 11 – выключатель; 12 – регулирующий трансформатор; 13–14 – понижающие трасформаторы 2:1 и 20:1; 15 – силовой электрический кабель; 16 – контроллер термопары; 17 – микроскоп; 18–19 – бинокулярные микроскопы для подготовки и загрузки образца в камеру

составленная профессором Л.В. Данюшевским. В целом комплекс состоит из собственно микротермокамеры, оптического микроскопа, электрической системы, системы контроля температуры, газовой системы для создания инертной атмосферы, системы водяного охлаждения и системы пробоподготовки.

Корпус термокамеры (рис. 6.14) имеет два штуцера для газа (на рис. слева), два штуцера для воды (на рис. справа). Один электрический кабель подводится к корпусу камеры (b), а другой выводится на нагреватель. Верхняя и нижняя крышки корпуса имеют резьбу и могут откручиваться специальным ключом. В обе крышки вставлено толстое кварцевое стекло.

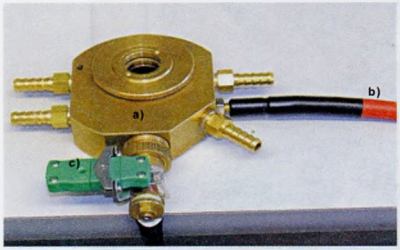


Рис. 6.14. Микротермокамера конструкции Соболева – Слуцкого, подключенная к электрической системе: a – корпус микротермокамеры; b – силовой электрический кабель; c – коннектор для термопары

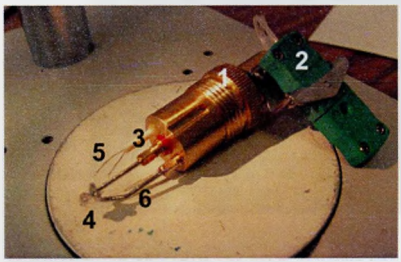


Рис. 6.15. Нагреватель микротермокамеры конструкции Соболева – Слуцкого

Нагреватель может выкручиваться из корпуса целиком, что позволяет легко и удобно производить его ремонт в случае необходимости. Кожух нагревателя (рис. 6.15) имеет резьбу (1), разъем для термопары (2), керамическую трубку (3), по которой Pt-$Pt_{90}Rh_{10}$ термопара (5) идет внутри кожуха. К нагревателю диаметром 1.8 мм (4), выполненному из ленты $Pt_{90}Rh_{10}$ сплава, подводится ток по $Pt_{90}Rh_{10}$ проводам (6) сечением 1.5 мм. Для работы установки важно, чтобы два края ленточного нагревателя, обернутые вокруг подводящих проводов, не касались друг друга, а между ними был минимальный зазор.

Внутри нагревателя смонтирован препаратодержатель из платиновой или платино-родиевой фольги. Спай термопары обычно приваривается к этому столику снизу.

Предметным столиком для изучаемого зерна обычно является пластинка оливина толщиной 100–150 мкм, не содержащая никаких включений и отполированная с двух сторон (рис. 6.16).

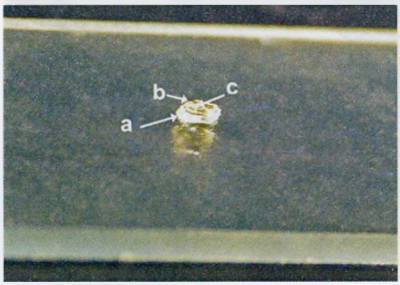


Рис. 6.16. Препарат, подготовленный для проведения термометрического эксперимента: a — оливиновая пластина; b – зерно с включением; c – крошка золота

На «предметное» зерно кладется изучаемое зерно с включением, которое также представляет собой двусторонне полированную пластинку с рекомендуемой толщиной около 300 мкм. Сверху на зерно кладется маленькая крупинка золота для калибровки термопары во время эксперимента. Золото обычно кладется на край зерна, чтобы не препятствовать наблюдению за включениями во время эксперимента. Весь этот «сэндвич» помещается внутрь нагревателя на препаратодержатель.

Теоретически можно каждый раз вынимать кожух нагревателя из камеры и собирать эксперимент прямо внутри нагревателя. Однако при выемке и вставке кожуха нагревателя часто возникают проблемы с герметичностью камеры во время эксперимента, на преодоление которых уходит много времени. Оказалось гораздо проще помещать образец в нагреватель непосредственно в камере. Для этого большинство исследователей применяют две иголки и очищенное масло (рис. 6.17).

Небольшое количество масла смачивает поверхности и помогает держаться вместе оливину-подложке, оливину-образцу и крошке золота. Весь «сэндвич» также прилипает к одной из иголок, смоченной в масле. Микротермокамера помещается под бинокулярный микроскоп (18 на рис. 6.13), и иголка с экспериментальным «сэндвичем» подносится к нагревателю. Вторая иголка служит для направления «сэндвича» в нужную точку нагревателя и выравнивания образца на препаратодержателе (рис. 6.17).

Для поддержания инертной атмосферы во время эксперимента обычно применяется гелий. Однако даже высокочистый гелий содержит примерно 0,001% примесей, главная из которых кислород. Этого количества кислорода хватает на то, чтобы зерна оливина и ортопироксена окислялись и темнели во время экспериментов при высоких температурах.

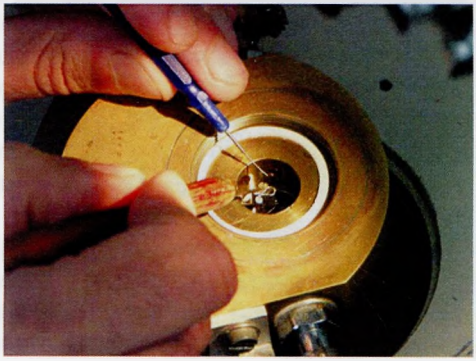


Рис. 6.17. Процесс установки образца в микротермокамеру с помощью двух иголок. Университет Тасмании (2006)

Рис. 6.18. Система подачи инертного газа с очистителем газа. Университет Тасмании (2006)

На рис. 6.18 показана газовая система, в которую вставлен специальный очиститель гелия (производства Supelco), позволяющий уменьшить количество примесей в газе до 1 ppm (т. е. на 2 порядка). Очистка газа производится с нагревом, поэтому необходимы змеевики для охлаждения газа перед его поступлением в термокамеру.

На выходе газа из термокамеры обычно устанавливается простой водяной затвор для создания внутри камеры во время эксперимента небольшого избыточного давления.

Максимальная электрическая мощность микротермокамеры примерно 120 W при температурах 1650 °С. Особенностью конструкции являются очень большие токи при малых напряжениях (для 1650 °С примерно 50 А и 2,5 V). Регулировать электрическую систему с большими токами очень сложно, поэтому система состоит из нескольких трансформаторов (рис. 6.19).

Рис. 6.19. Система электропитания микротермокамеры. Университет Тасмании (2006)

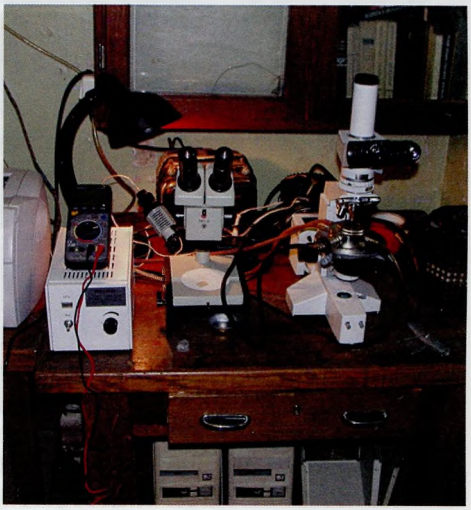


Рис. 6.20. Микротермокамера конструкции Соболева – Слуцкого, подготовленная к проведению эксперимента. Кафедра петрологии МГУ (2000-е гг.)

Для регулировки используется обычный автотрансформатор (2 А или 9 А). После него в цепи установлены понижающие трансформаторы с суммарным коэффициентом понижения напряжения примерно 1:40. Электрические провода от последнего трансформатора к микротермокамере должны иметь большое сечение, чтобы пропускать ток порядка 50 А не нагреваясь.

В лаборатории кафедры петрологии МГУ также используется микротермокамера конструкции Соболева – Слуцкого (рис. 6.20). Она была собрана примерно в 1998 г. А.Б. Слуцким, а в наладке газовой системы принимал участие М.В. Портнягин.

Конструкционно она имеет ряд отличий от описанной системы Университета Тасмании. В системе электропитания участвует феррорезонансный стабилизатор для стабилизации тока, самодельный понижающий трансформатор позволяет достичь необходимого понижения в одну ступень. Газовая система оборудована самодельным геттером из губчатого титана. Титан при температурах выше 400 °С является окислителем, реагирующим полностью с доступным кислородом. Проходящий через активированный титан высокочистый гелий полностью освобождается от содержащегося в нем кислорода и может быть использован для создания инертной атмосферы в микротермокамере.

Сама микротермокамера (рис. 6.21) имеет выраженную ацентричность. Кварцевое стекло в верхней крышке заключено в металический кожух и расположено в нем ацентрично. Такая модернизация сделана для более качественного теплоотвода и в целях экономии

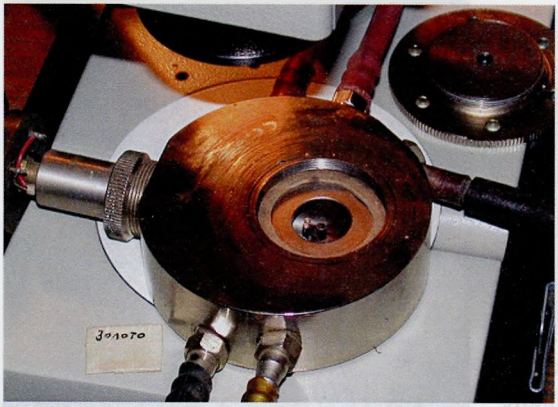


Рис. 6.21. Микротермокамера конструкции Соболева – Слуцкого кафедры петрологии МГУ (2000-е гг.)

(возможности использования чистых областей кварцевого стекла его простым поворотом в крышке при старении-замутнении рабочей области).

Суммируя вышесказанное, экспериментальные установки характеризуются:

- типом нагревателя;
- способом охлаждения и закалки;
- возможностью наблюдения эксперимента;
- контролем и поддержкой температурного режима;
- доступными температурными интервалами.

Для расплавных включений принципиальна высокая скорость закалки, которая может быть обеспечена в муфельных и трубчатых печах (в экспериментах без визуального контроля) и в микротермокамере Соболева – Слуцкого с использованием высокочистого гелия.

Проведение термометрических экспериментов с расплавными включениями

Эксперимент считается удачным, если при нагреве зафиксирована температура гомогенизации (T_h). Достижение гомогенизации важно не только для определения температуры консервации включения, но и для уверенности в его герметичности. ***Состояние полной гомогенизации*** наступает тогда, когда во включении остается только одна фаза (расплав). Последним при нагреве включения исчезает газовый пузырек, который хорошо видно вне зависимости от размера из-за большой разницы в оптическом рельефе между расплавом и газом (ширина контура и полоски Бекке зависит от разницы в показателях

преломления между граничащими фазами). При исчезновении газовой фазы пузырек как бы «схлопывается» за счет исчезновения контура и полоски Бекке на границе фаз. Как будет показано ниже, температура полной гомогенизации расплавных включений всегда выше, чем температура их консервации.

Для богатых флюидом, частично разгеметизированных и переуравновешенных включений состояние полной гомогенизации далеко не всегда возможно достигнуть при разумных температурах, а значительный перегрев включения относительно температур консервации может привести к необратимым изменениям его состава. Поэтому для богатых флюидом магматических систем часто применяется ***метод гомогенизации по последнему кристаллу***, который фиксирует температуру плавления последнего кристалла во включении (T_c). В состоянии гомогенизации по последнему кристаллу в объеме, который занимало расплавное включение, во время консервации остается расплав, газовый пузырек и некоторое количество минерала-хозяина, которое кристаллизовалось из расплава на стенки включения после его консервации и до появления во включении других кристаллических фаз. При этом T_c ниже, чем температура консервации включения. Кроме того, состав стекла во включении после закалки будет отличаться от состава консервировавшегося расплава, но он будет отличаться закономерно, на некоторое количество минерала-хозяина, который кристаллизовался на стенки. Существует несколько способов оценить количество и состав минерала-хозяина, кристаллизовавшегося на стенки, и восстановить захваченный состав расплава и рассчитать температуру равновесия. Поэтому гомогенизации по последнему кристаллу достаточно для многих петрологических задач.

Можно использовать зерно минерала с расплавным включением как экспериментальную ампулу, ведь природа уже поместила туда готовую шихту. Зерно с включением нагревают до какой-либо температуры, и при длительной выдержке во включении начинают образовываться кристаллы, равновесные при данной температуре с данным расплавом. Этот метод получил название ***метода искусственных парагенезисов***. С помощью этого метода предлагалось изучать порядок кристаллизации в реальной магматической системе экспериментальным путем, так как после консервации расплава включение само представляет собой очень маленький магматический очаг с тем же составом расплава, что и в большом магматическом очаге. Соответственно изучая порядок кристаллизации минералов во включениях, можно оценить

порядок появления и температуры кристаллизации этих же минералов в магматической камере. К сожалению, порядок кристаллизации и даже набор минералов во включении и в магматической камере могут сильно отличаться. Это происходит по трем основным причинам:

1) давление внутри включения падает не так, как снаружи;

2) внешняя магма способна дегазировать, а в замкнутой системе включения дегазации не происходит;

3) маленький объем включения приводит к метастабильной кристаллизации минералов, а образование зародышей новых фаз происходит с задержкой.

Тем не менее с помощью метода искусственных парагенезисов можно быстро построить качественные диаграммы плавкости системы. Визуальный контроль за ходом эксперимента избавляет от необходимости ставить множество экспериментов, моделирующих приближение к температурам эвтектики или котектики. Выращивание искусственных парагенезисов во включениях и расчет дополнительных параметров: калибровка термометров, оценка давления, летучести кислорода – также имеют перспективу.

Расплавное включение – это микросистема, в которой процессы кристаллизации зависят от геометрии включения и от того, какие фазы уже есть во включении. Например, в пределах кристаллизационного дворика не зарождаются другие кристаллы, это место, где формируется дальний порядок растущего минерала из расплава, что препятствует зарождению других фаз. В эффузивных породах вокруг больших кристаллов часто можно увидеть каемку чистого стекла без микролитов, а дальше от кристалла в основной массе присутствуют микролиты. Это значит, что кристалл рос до закалки и не давал расти другим фазам. Этот же кинетический момент заставляет кристаллизоваться минерал-хозяин до последнего, поскольку при консервации чистого расплава во включении есть затравка только одного минерала – минерала-хозяина, который и продолжает расти. Для образования другого минерала внутри включения нужны центры нуклеации этого минерала, возможность образования которых в микрообъеме ограничена. Пока центров нуклеации других минералов не возникло минерал-хозяин продолжает расти, в том числе и метастабильно.

Проведем гипотетический эксперимент со стекловатым расплавным включением в микротермокамере Соболева – Слуцкого. Двусторонне полированное зерно с включением и крупинкой золота помещается в камеру (как описано выше), камера герметично закрывается

обеспечивается ток инертного газа и водяное охлаждение. При нагреве при температуре около 100 °С испаряется вода с поверхности, затем около 200 °С испаряется масло, которым смазывали иголки или пинцет для работы с зернами. И то и другое испаряется полностью, не оставляя видимых следов на зерне. Возможен нагрев зерна в микротермокамере до 200–250 °С со снятой верхней крышкой, чтобы испарения вышли из камеры и не загрязняли кварцевое стекло.

При дальнейшем нагреве начинает выгорать эпоксидная смола, которая часто остается на зерне после двусторонней полировки. Если ее много, то при кипении смолы зерно может разорвать, при выгорании смола превращается в уголь и образует темную пленку на поверхности зерна, мешающую наблюдению. Кроме этого, испарения могут загрязнить кварцевое стекло и также мешать наблюдениям за ходом эксперимента[4].

Стекловатые расплавные включения при нагреве не плавятся, а, наоборот, кристаллизуются. Стекло – это закаленная жидкость в метастабильном состоянии, которое образовалось по кинетическим причинам: из-за резкого уменьшения температуры системы и повысившейся вязкости фазы в расплаве не успело сформироваться достаточное количество центров нуклеации. При нагреве включения до температур, близких к температурам плавления, в стекле образуется агрегат мелких кристаллических фаз, и включение темнеет, становясь непрозрачным. Для многих включений кристаллизация и потемнение стекла наблюдаются при температурах 600–700 °С.

При дальнейшем нагреве включение плавится, зерно начинает светлеть, лучше всего это видно на краях, где толщина включения меньше. При некотором количестве расплава происходит высвобождение газового пузырька. Газовый пузырек стремится занять положение

---

[4] *Препаратоподготовка зерен для эксперимента.*

Для экспериментов с расплавными включениями используют двусторонне полированные зерна толщиной 100–300 мкм. Самый простой способ — залить зерна в шашку на эпоксидной смоле, отшлифовать и отполировать ее с одной стороны, наклеить полированной стороной на стекло, отрезать лишнюю эпоксидку, отшлифовать и отполировать зерна с другой стороны. Потом нужные зерна вынимают из шашки с помощью раскаленной иголки, но часто на нем остается часть эпоксидной смолы. Необходимо перед экспериментом тщательно очищать зерна от эпоксидной смолы. Зерно кладется в чашку Петри со спиртом или ацетоном и очищается под бинокуляром с помощью пинцета и иголки.

в верхней части включения. Так как невозможно положить зерно так, как оно было ориентировано в момент захвата включения, пузырек начнет постепенно ползти по включению, что обычно хорошо заметно под микроскопом. Освобождение газового пузырька свидетельствует о том, что во включении остается меньше 50% кристаллов и они не могут, соединяясь с друг с другом, образовать каркас, препятствующий перемещению пузырька. При дальнейшем нагреве кристаллов становится меньше, а газовый пузырек начинает уменьшаться в размере.

На рис. 6.22 видно два включения – большое и мелкое (не в фокусе микроскопа, выше и левее большого). При 850 °С большое включение

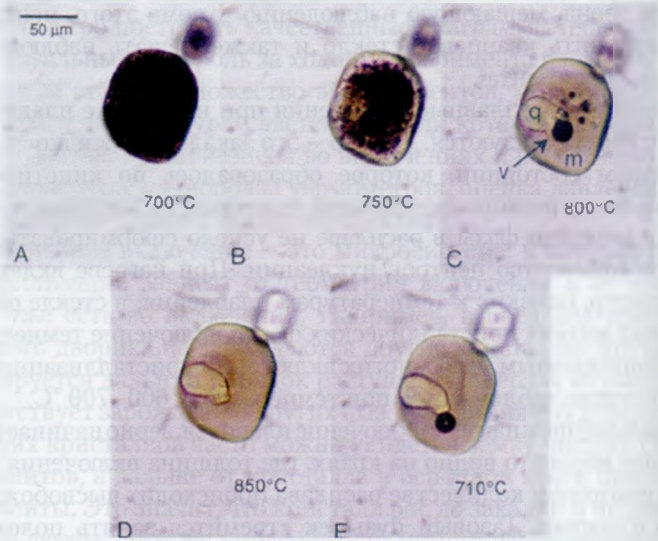


Рис. 6.22. Поведение расплавного включения в кварце из лавы о. Пантеллерия при термометрическом эксперименте: А – при 700 °С включение остается темным, т. е. полностью раскристаллизованным; В – начинается плавление, которое лучше всего заметно по краям, где включение имеет меньшую толщину; С – при 800 °С кристаллы полностью растворились в расплаве (m), газовый пузырек (v) занял положение в верхней части включения. Рядом с газовым пузырьком виден крупный кристалл кварца (q); D – при 850 °С включение достигло температуры гомогенизации, так как исчез газовый пузырек. Кристалл кварца остался, что свидетельствует о его захвате вместе с расплавом; Е – при остывании газовый пузырек снова появляется при температуре T_b', которая в данном случае была примерно на –140 °С ниже Th. Фотографии и описание из [Lowenstern, 1994]

содержит кристаллик кварца, тогда как маленькое полностью гомогенизировано. Это означает, что большое включение является комбинированным, а кристаллик кварца в нем – минерал-узник, попавший во включение вместе с расплавом во время формирования включения.

Существуют два варианта поведения включения при частичной гомогенизации гетерогенных включений:

1. Если первым исчезнет газовый пузырек, а кристаллы еще остались во включении, это означает, что температура гомогенизации достигнута, а оставшиеся кристаллы были захвачены с включением (комбинированное включение).

2. Если первыми исчезнут кристаллы, а пузырек остался, то это включение также могло быть комбинированным (расплав + флюид), но минералов-узников в нем не было.

При определении температуры гомогенизации требуется время для установки равновесия между включением и минералом-хозяином. При первом быстром нагреве можно примерно оценить температуру гомогенизации, потом охладить, и газовый пузырек снова появится, потом снова нагреть в более медленном режиме и точно уловить температуру гомогенизации. В хорошем включении при многократном нагреве и охлаждении температура гомогенизации должна быть одинаковая, но это возможно только в безводных включениях.

К сожалению, пузырек может не уменьшаться, а расти при дальнейшем нагреве. Это может означать, что флюид уходит из включения во время эксперимента. Один из существенных эффектов связан с диссипацией водорода, которая сопровождается окислением включения и выпадением мелких кристаллов магнетита. За счет ухода водорода и окисления включения изменяются объемные пропорции и температура гомогенизации будет повышаться.

Если во время эксперимента начинается выделение магнетита, то значит, что потерялся флюид. В этом случае трудно восстановить бывший состав расплава, поэтому лучше не допускать появления магнетита, а уменьшить время эксперимента или закаливать включение с меньших температур.

Кинетика эксперимента с расплавными включениями. Слишком быстрый нагрев включения приводит к тому, что вещество от минерала, который плавится, не успевает равномерно распределяться по включению, расплав не успевает стать однородным и температуры плавления фаз и гомогенизации включений могут быть завышены.

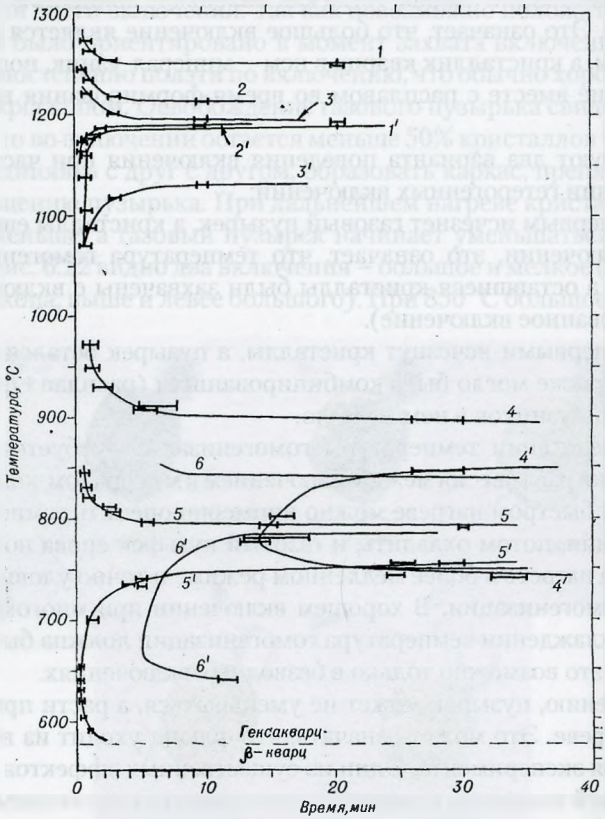


Рис. 6.23. Кинетические кривые гомогенизации и гетерогенизации расплавных включений из минералов различных пород по [Соболев, Костюк, 1975]. Время по оси X считается при температурах, близких к гомогенизации. Цифры для разных объектов: 1 – в авгите из пикритовой лавы Срединно-Атлантического хребта; 2 – в диопсиде из биотитового перидотит-порфирита Центрального Алдана; 3 – в клинопироксене из псевдолейцитита Центрального Алдана; 4 – в кварце из риолитов Верхнего Алдана; 5 – в кварце из пемз вулкана Хангар (Камчатка); 6 – в кварце из краевой зоны пегматитов Верхнего Алдана

Такое поведение характерно для вязких расплавов, где из-за вязкости скорости миграции компонентов невысокие. При слишком медленном нагреве может происходить существенная потеря флюида или

необратимые реакции с минералом-хозяином, что также приводит к завышению температур гомогенизации.

На рис. 6.23 показаны кинетические зависимости температур гомогенизации и гетерогенизации от времени выдержки включения при высоких температурах, близких к температуре гомогенизации. При малых выдержках температуры гомогенизации завышены, со временем они уменьшаются и стабилизируются. Стабилизация температуры гомогенизации включений означает достижение равновесия включения с минералом-хозяином, и такие кинетические кривые можно использовать для определения оптимальной длительности эксперимента.

Как видно из рис. 6.24, принципиально возможно три случая поведения включений при экспериментах различной длительности (цифры соответствуют номерам линий на рис. 6.24):

1. T_h при малом времени эксперимента высокая, при увеличении длительности она понижается и становится постоянной. Такое поведение характерно для вязких расплавов и минералов с медленной кинетикой растворения. Минерал-хозяин просто не успевает расплавиться, расплав на границе с плавящимся минералом не успевает перемешиваться с основной частью включения, и равновесие достигается в течение некоторого времени. Для случая 1 оптимальную длительность эксперимента можно оценить как t_1 (минимальное время, требующееся для достижения равновесия), а истинную температуру гомогенизации как T_1. Все кривые, приведенные на рис. 6.23, имеют именно такую форму, характерную для безводных (или потерявших воду) расплавов.

2. Возможен случай, при котором температура гомогенизации только возрастает с увеличением длительности эксперимента, а после определенной длительности становится стабильной. Такое поведение включений возможно, если изначально расплав маловязкий и богат флюидом. Увеличение температуры

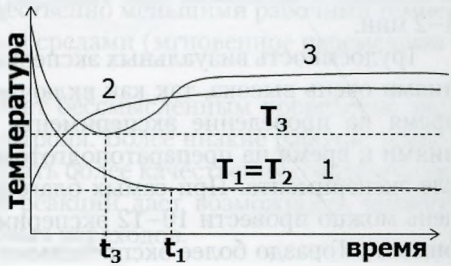


Рис. 6.24. Схема возможных зависимостей температур гомогенизации включений от длительности эксперимента. См. обсуждение в тексте

гомогенизации происходит за счет потери флюида расплавом во время эксперимента. После того как включение потеряет весь флюид, температура становится стабильной. В этом случае чем меньше длительность эксперимента, тем лучше и истинная температура гомогенизации будет соответствовать T_2. При повторе кинетических экспериментов с таким включением оно уже будет себя вести по сценарию 1, но температура гомогенизации будет существенно выше T_2.

3. Третий возможный случай совмещает два вышеописанных эффекта. При малом времени эксперимента температура гомогенизации будет уменьшаться, а при большем начинает возрастать. Это означает, что на температуру гомогенизации влияет как время растворения фаз и перемешивания расплава, так и потеря флюида во время эксперимента. Для таких случаев истинной температуры гомогенизации достичь в эксперименте невозможно, но наиболее близкой к ней будет температура T_3 при длительности эксперимента t_3.

Принципиально важным выводом из рассмотрения возможных сценариев поведения включения при эксперименте является то, что истинные температуры гомогенизации минимальны из всех возможных для данного включения. Все известные на сегодняшний день процессы, происходящие во включениях после их консервации и во время эксперимента, приводят к завышению температур гомогенизации. Поэтому для серии экспериментов с близкими по составу включениями имеет смысл принимать за истинную температуру гомогенизации минимальную из полученных.

Исходя из практики для вязких расплавов (например, риолитовых) нагревание проводится достаточно быстро, и потом выдержка при высоких температурах достигает нескольких часов, для того чтобы система пришла в равновесие. Вблизи температур гомогенизации скорость нагрева может составлять 0,5–1 °С/мин. Для богатых водой базальтовых систем нагрев может происходить со скоростью 1°С в секунду, а выдержка при температуре гомогенизации составляет 1–2 мин.

Трудоемкость визуальных экспериментов с расплавными включениями очень высока, так как включает в себя подготовку образцов, время на проведение эксперимента с индивидуальными включениями и время на препаратоподготовку включений для анализа после эксперимента. При самых благоприятных условиях за рабочий день можно провести 10–12 экспериментов (40–60 минут на эксперимент). Гораздо более экспрессными методами являются изучение

стекловатых расплавных включений или одновременная закалка многих включений при заданной температуре в установках без визуального контроля.

Оптимальным компромиссом между качеством и количеством экспериментов является схема, при которой в установках с визуальным контролем изучается поведение нескольких типичных включений, для них определяется оптимальная длительность эксперимента и температура гомогенизации. Затем основная часть включений может быть нагрета и закалена при температуре гомогенизации в установках без визуального контроля. Первый метод дает представление о процессах, происходящих во включениях данного объекта, а второй – достаточное количество материала для анализа.

На данном этапе развития аналитической техники закалка образца необходима, так как предоставляет возможность последующего анализа стекол во включении (возможность анализа появилась в начале 1970-х гг. с появлением микрозонда). Возможно, в скором будущем появятся методы, позволяющие анализировать включение in-situ во время эксперимента, тогда необходимость закалки отпадет и появятся другие конструкции микротермокамер. Уже сейчас появились рентгеновские дифрактометры с возможностью нагрева образца до 1500 °С, что позволяет определять фазовый состав и состояние расплава непосредственно во время эксперимента.

Проведение термометрических экспериментов с газово-жидкими включениями

Различия между экспериментами с расплавными включениями и экспериментами с газово-жидкими включениями обусловлены разными целями экспериментов (см. выше), невозможностью закалки газово-жидких включений, существенно меньшими рабочими температурами, гораздо менее вязкими средами (мгновенное перемешивание).

Невозможность закалки делает бессмысленным проведение экспериментов без визуального контроля. Более низкие рабочие температуры позволяют сконструировать более качественную оптическую систему, а быстрое протекание реакций дает возможность точного определения температуры фазовых переходов.

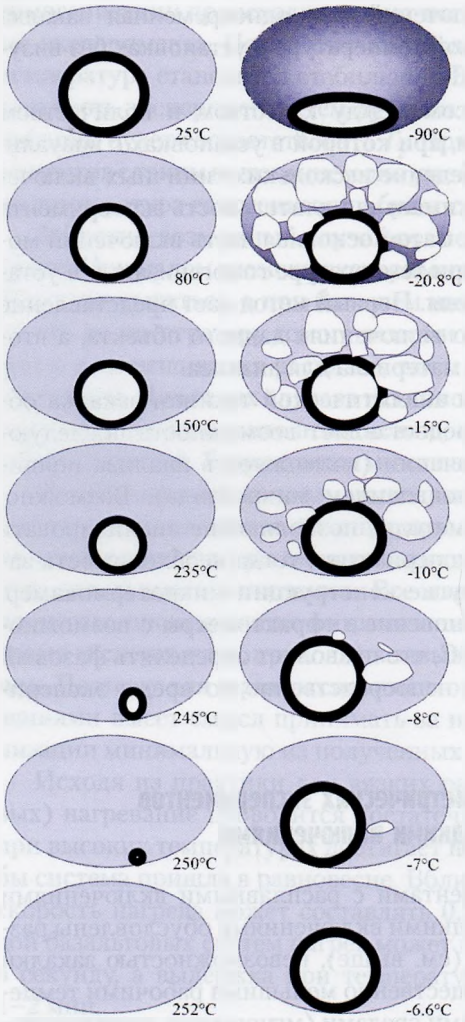


Рис. 6.25. Примерное поведение простого двухфазового газово-жидкого включения при термометрических (слева) и криометрических (справа) экспериментах. По лекции A.H. Rankin (2001)

Существуют два разных режима термометрических экспериментов с газово-жидкими включениями:

1. Термометрия – набор экспериментальных методов, связанных с наблюдением за поведением фаз во включении при температурах выше комнатных. Для проведения термометрических наблюдений требуется нагрев образца.

2. Криометрия – набор экспериментальных методов, связанных с наблюдением за поведением фаз во включении при температурах ниже комнатных. Для проведения криометрических исследований требуется охлаждение образца.

Выше обсуждались различные конструкции термо- и криокамер для изучения газово-жидких включений, и существуют комбинированные микротермокамеры, в которых можно проводить и термометрические, и криометрические эксперименты.

На рис. 6.25 показано возможное поведение двухфазового газово-жидкого включения, представляющего собой 10% раствор NaCl в воде.

При комнатной температуре это двухфазовое

включение – жидкость и газовый пузырек. При нагреве объем газового пузырька постепенно уменьшается. При температуре, близкой к температуре гомогенизации, газовый пузырек начинает уменьшаться заметно быстрее. Но даже при очень маленьком размере газового пузырька его все равно хорошо видно, так как по сравнению с жидкостью газ имеет очень высокий отрицательный рельеф, и контуры газового пузырька могут быть гораздо больше самого пузырька.

Гомогенизация включения, которая в приведенном примере произошла при 252 °С, определяется по исчезновению газовой фазы («схлопыванию» пузырька). Важно отметить, что во включении осталась только жидкость, т. е. произошла «гомогенизация в жидкость». В других случаях могла произойти «гомогенизация в газ», т. е. при нагреве включения исчез бы не газ, а жидкость.

При охлаждении включения пузырек снова появляется, но при меньшей температуре, чем температура гомогенизации. При понижении температуры пузырек увеличивается, и при комнатной температуре пузырек будет занимать тот же объем, что занимал до эксперимента.

Наблюдения и измерения температуры фазовых переходов во включениях при криометрии проводят при увеличении температуры. При криометрии включение сначала полностью замораживают (обычно с помощью жидкого азота), а потом, постепенно нагревая, фиксируют температуры различных фазовых переходов. На рис. 6.24 показан пример поведения водного включения, содержащего 10 % мас. NaCl, при нагреве от –90 °С до –6,6 °С.

При –90 °С, в состоянии полной заморозки, газовый пузырек может быть деформирован, так как окружен льдом. При нагреве первая фиксируемая температура соответствует плавлению льда, т. е. температуре эвтектики в этой системе. Она обозначается как T_{fm} (first melting – температура первого плавления) или T_e (температура эвтектики). Температура эвтектики имеет принципиальное значение, так как по ней можно определить набор компонентов во включении. Для системы H_2O-NaCl температура эвтектики близка –21 °С, т. е. замеренная температура T_e соответствует этой системе.

При дальнейшем нагреве количество льда во включении уменьшается. Следующая фиксируемая температура – это температура исчезновения последнего кристаллика льда, которая обозначается T_m (melting temperature – температура плавления). По температуре

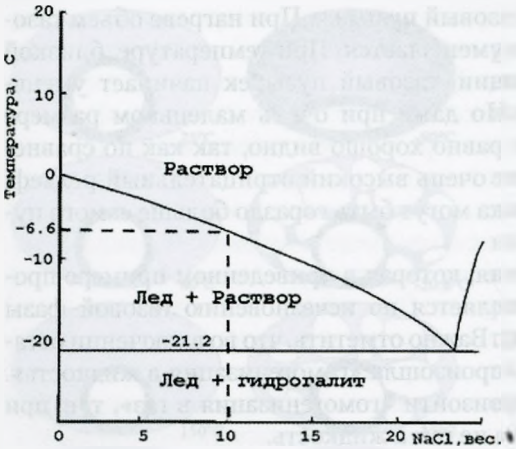


Рис. 6.26. Часть системы H2O-NaCl, демонстрирующая поведение водного включения с 10 % масс. NaCl [Граменицкий и др., 2000]

плавления можно определить концентрацию соли в простом растворе (рис. 6.26).

Температура T_{fm} для любого состава раствора в этой системе одинакова, тогда как T_m зависит от концентрации NaCl. Так как кристаллов галита во включении нет, мы можем пользоваться той частью диаграммы, которая представлена на рис. 6.26. Хорошо видно, что температура T_m = –6,6 °C соответствует 10-процентному водному раствору галита.

Если бы во включении концентрация NaCl была больше 26%, то при температурах выше –21 °C во включении наблюдался бы кристаллик галита и концентрацию NaCl в водном растворе можно было бы оценить по температуре полного растворения галита.

Флюидные включения часто содержат две жидкости (воду, жидкую углекислоту) и газовый пузырек (преимущественно CO_2). Такие наблюдения возможны только при температурах ниже 31 °C (критическая точка углекислоты). Если такое включение чуть-чуть нагреть, то жидкая углекислота начинает быстро исчезать, переходя в газовый пузырек. Существование углекислоты во включении легко доказывается измерением температуры плавления (–56,6 °C), для этого необязательно проводить химический анализ.

В сложных включениях с водой, углекислотой, углеводородами и солями при охлаждении часто появляются промежуточные соединения – гидраты и клатраты. В природе такие соединения существуют при низких температурах. Например, антаркицит ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) был открыт в Антарктиде, многие газогидраты известны на дне океанов и в глубоких горизонтах областей вечной мерзлоты. Для выявления

этих соединений во флюидных включениях нужна внимательность, так как они обладают низким или очень низким оптическим рельефом по отношению к окружающему раствору и часто выглядят как кристаллы-призраки или фантомы с трудно угадываемыми очертаниями. Многие углеводороды во включениях распознаются при наблюдениях в ультрафиолетовом свете.

Использованная литература

1. *Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю.* Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 416 с.
2. *Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н.* Термобарогеохимия. М.: Академический Проект, 2008. 224 с.
3. *Соболев А.В., Слуцкий А.Б.* Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм // Геология и геофизика СО АН СССР. 1984. № 12. С. 97–110.
4. *Соболев В.С., Костюк В.П.* Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975. 232 с.
5. *Lowenstern J.B.* Chlorine, fluid immiscibility and degassing in peralkaline magmas from Pantelleria, Italy // American Mineralogist. 1994. V. 79. P. 353–369.

Лекция 7

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В данной лекции описываются простейшие методы интерпретации результатов изучения расплавных включений.

Температуру консервации расплавного включения можно оценить экспериментально, по температуре гомогенизации. Однако температура гомогенизации включения в термометрическом эксперименте часто завышена по сравнению с истинной температурой консервации включений из-за различных факторов, что подробно обсуждалось в предыдущих лекциях. Любые потери вещества включением, любая частичная разгерметизация приводят к тому, что нарушается пропорция фаз в системе и гомогенизация включения будет происходить при более высоких температурах. Кроме того, кинетика плавления фаз и кинетика дегазации включений часто приводят к завышенной оценке температуры по расплавным включениям. Чтобы быть более корректными, обычно используют еще дополнительные расчетные методы оценки температур независимыми способами. Для проверки корректности температур, полученных экспериментально, и для оценки других параметров магматической системы используются расчетные методы, основанные на оценке равновесия минерала-хозяина с расплавом включения.

Самым простым и широко используемым методом является применение «ликвидусных термометров». «Ликвидусные термометры» (геотермометры минерал-расплав) – это термодинамические или эмпирические модели, описывающие поверхность насыщения расплава конкретным минералом в РТХ (давление – температура – состав) пространстве.

Простейшие геотермометры минерал-расплав появились в 1970-х гг. и основывались на простых уравнениях типа:

$$\ln K_r = \frac{A_r^i}{T} + B_r^i,$$

где K_r – константа равновесия реакции кристаллизации для какого-либо компонента минерала; T – температура; A и B – регрессионные коэффициенты.

Для минералов постоянного состава можно записать:

$$K_m^s = e^{\frac{-\Delta G_m^s}{RT}}.$$

Логарифмируем и подставляем выражение для ΔG:

$$\ln K_m^s = -\frac{\Delta U_m^s + P\Delta V_m^s - T\Delta S_m^s}{RT}.$$

Отсюда, объединяя постоянные величины для данной реакции кристаллизации, можно получить вид зависимости:

$$\ln D_m^s = \frac{A_m^s}{T} + \frac{B_m^s P}{T} + C_m^s,$$

где D_m^s отражает состав расплава и активности компонентов, участвующих в реакции кристаллизации; T и P – температура и давление соответственно; A, B, C – константы для данной реакции кристаллизации.

Путем несложных преобразований получим уравнение для температуры кристаллизации минерала постоянного состава:

$$T_m^s = \frac{A_m^s + B_m^s P}{C - \ln D_m^s}.$$

Для минералов переменного состава можно составить системы подобных уравнений, описывающих зависимость констант реакций образования миналов твердого раствора минерала от состава расплава

и физико-химических параметров системы. Дополнительным уравнением в системе уравнений может являться уравнение стехиометрии минерала, по которому сумма всех миналов должна быть равна единице.

В качестве простого примера можно рассмотреть реакцию кристаллизации оливина, записав ее для двух миналов, форстерита и фаялита в пересчете на один катион:

$$MgO(l)+1/2SiO_2(l)=MgSi_{0.5}O_2(s);$$
$$FeO(l)+1/2SiO_2(l)=FeSi_{0.5}O_2(s).$$

Из двух реакций получим систему трех уравнений (заменяя активности концентрациями для упрощения):

$$D_{Fo}^{Ol}=\frac{x_{Fo}^{Ol}}{x_{MgO}^{l}\sqrt{x_{SiO_2}^{l}}}=e^{\frac{A_{Fo}^{Ol}}{T}+B_{Fo}^{Ol}};$$

$$D_{Fa}^{Ol}=\frac{x_{Fa}^{Ol}}{x_{FeO}^{l}\sqrt{x_{SiO_2}^{l}}}=e^{\frac{A_{Fo}^{Ol}}{T}+B_{Fo}^{Ol}};$$

$$x_{Fo}^{Ol}+x_{Fa}^{Ol}=1.$$

На рис. 7.1 приведена таблица с коэффициентами A, B, d ликвидусных термометров некоторых минералов, характерных для магматических пород.

Ликвидусные термометры применимы, если известен состав расплава. Для минералов переменного состава использование ликвидусных термометров позволяет оценить не только температуру равновесия, но и состав минерала в равновесии с расплавом заданного состава. Состав расплава оценивается по составу стекол в расплавных включениях. Однако для природно- и даже экспериментально-закаленных при температурах гомогенизации расплавных включениях расчетный состав минерала-хозяина часто не совпадает с измеренным. Если включение было закалено при температуре ниже температуры консервации (T_e – entrapment temperature), то некоторое количество минерала-хозяина кристаллизовалось на стенки включения, при этом состав стекла и расчетный состав минерала отвечают этому равновесию. Может оказаться, что включение перегрето относительно T_e, что также отражается на расчетном составе минерала. В обоих случаях можно численно промоделировать прямую или обратную

Table 1. Low-pressure mineral–melt geothermometer parameters used in COMAGMAT model ($\ln D = A/T + B + d \ln X^{liq}$)

Mineral	Calculated D	A	B	d	Ref.
Olivine	$x^{Ol}_{Fo}/x^{l}_{MgO}(x^{l}_{SiO_2})^{1/2}$	5543	−2.32	0.210	Ariskin,
(n = 71)	$x^{Ol}_{Fa}/x^{l}_{FeO}(x^{l}_{SiO_2})^{1/2}$	6457	−4.22	0.084	Barmina, and Frenkel (1987)
Augite	$x^{Aug}_{En}/x^{l}_{MgO}x^{l}_{SiO_2}$	8521	−5.16	—	*ibid.*
(n = 25)	$x^{Aug}_{Fs}/x^{l}_{FeO}x^{l}_{SiO_2}$	13,535	−9.87	—	
	$x^{Aug}_{Wo}/x^{l}_{CaO}x^{l}_{SiO_2}$	2408	−1.24	—	
	$x^{Aug}_{AlO_{1.5}}/x^{l}_{AlO_{1.5}}$	—	0.20	—	
Pigeonite	$x^{Pig}_{En}/x^{l}_{MgO}x^{l}_{SiO_2}$	8502	−4.74	—	*ibid.*
(n = 18)	$x^{Pig}_{Fs}/x^{l}_{FeO}x^{l}_{SiO_2}$	5865	−4.04	—	
	$x^{Pig}_{Wo}/x^{l}_{CaO}x^{l}_{SiO_2}$	4371	−4.02	—	
	$x^{Pig}_{AlO_{1.5}}/x^{l}_{AlO_{1.5}}$	—	0.10	—	
Plagioclase	$x^{Pl}_{An}/x^{l}_{CaO}(x^{l}_{AlO_{1.5}})^2(x^{l}_{SiO_2})^2$	10,641	−1.32	0.369	Ariskin and
(n = 58)	$x^{Pl}_{Ab}/x^{l}_{NaAlO_2}(x^{l}_{SiO_2})^3$	11,683	−6.16	−0.119	Barmina (1990)

X^{liq} is the molar ratio: Al/Si for Ol and (Na + K)Al/Si² for Pl.

Рис. 7.1. Эмпирически определенные коэффициенты регрессии для некоторых важнейших минералов в равновесии с расплавом без учета эффекта давления, которые используются в программе Comagmat [Ariskin et al., 1993]

кристаллизацию минерала-хозяина на стенки включения для того, чтобы установить температуру равновесия включения с минералом-хозяином.

В настоящее время существует только одна компьютерная программа, которая позволяет проводить подобные расчеты, – Petrolog. Она распространяется свободно, и самая свежая версия этой программы Petrolog-3.1.x.x [Danyushevsky, Plechov, 2011] может быть получена на сайте http://petrolog.web.ru/. Она включает 46 моделей ликвидусных термометров различных авторов для 8 важнейших породообразующих минералов – оливина, плагиоклаза, клино- и ортопироксена, пижонита, шпинели, магнетита и ильменита.

Для расчета равновесного с минералом-хозяином состава расплава и оценки температуры равновесия применяется закладка Reverse Crystallisation (рис. 7.2). Выбор минерала-хозяина определяется выбором модели минерал – расплав. Состав измеренного стекла в стекловатом расплавном включении заносится в Starting melt composition,

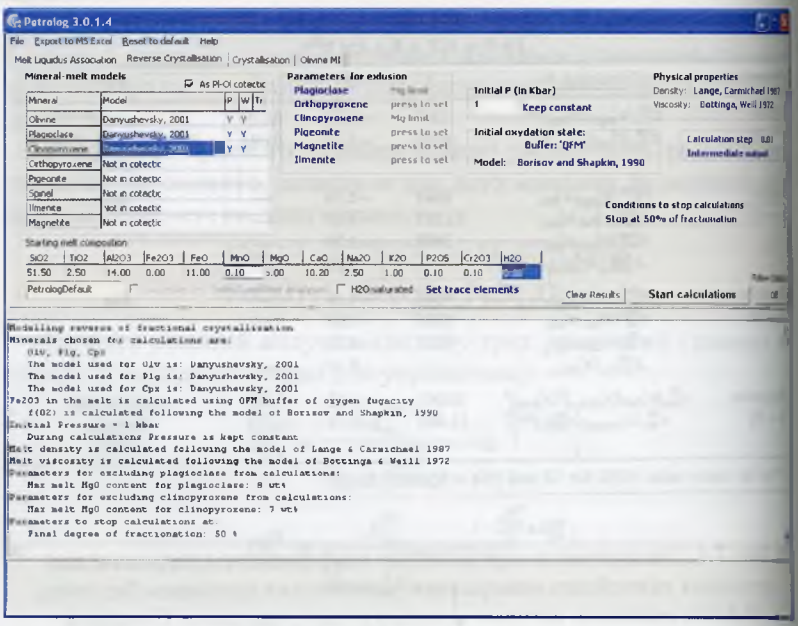


Рис. 7.2. Вид панели Reverse crystallization в программе Petrolog3 [Danyushevsky, Plechov, 2011]

а состав минерала-хозяина фиксируется в окне Conditions to stop calculations.

Большинство исследователей использует при пересчете расплавных включений на равновесие с минералом-хозяином модель [Ford et al., 1983] для оливина, модели [Ariskin et al., 1993; Pletchov, Gerya, 1998] для плагиоклаза, [Ariskin et al., 1993; Danyushevsky, 2001] для клинопироксена и т. д. Выбор конкретной модели для расчета зависит от особенностей магматической системы и состава минерала-хозяина. К сожалению, пока не разработаны универсальные модели минерал – расплав, хорошо оценивающие равновесие во всем спектре магматических систем.

Например, в Petrolog3 запрограммировано 14 различных моделей равновесия оливин – расплав. Возможно, что для всех стандартных случаев оптимально использование модели [Ford et al.,1983]. Однако в конкретной магматической какая-нибудь другая модель может давать более точные оценки температуры и состава. Для этого нужно

проводить тестирование моделей для конкретного случая, используя данные по экспериментам с расплавными включениями и литературные экспериментальные данные по кристаллизации в магмах сходного состава. Возможно, после тестов окажется, что ни одна опубликованная модель не описывает равновесия в данной системе. В этом случае можно ввести поправки к температурам для любой из существующих моделей или разработать собственную модель равновесия минерал – расплав и включить ее в Petrolog3.

При расчете Reverse Crystallisation в программе Petrolog3 из стартового состава измеренного стекла получается расчетный состав расплава в равновесии с заданным минералом-хозяином и количество минерала-хозяина, кристаллизовавшегося на стенки включения. Для серии включений из одного образца эти значения, как правило, близки и закономерно зависят от состава минерала-хозяина. Если равновесие расплава с минералом-хозяином не достигается расчетом Reverse Crystallisation, это может означать неправильный выбор модели равновесия или объясняться тем, что включения перегреты относительно равновесия во время эксперимента или (реже) во время подъема магмы к поверхности. В последнем случае можно использовать расчет прямой кристаллизации минерала-хозяина с теми же вводными параметрами в опции Crystallisation программы Petrolog3.

Следует отметить, что расчет температуры и коррекцию составов включений нужно проводить, задавая близкие к реальным параметры системы, такие как фугитивность кислорода, содержание воды в расплаве и давление кристаллизации.

Для расплавных включений в оливинах возможен расчет необратимого вычерпывания железа из включения за счет диффузии и коррекция составов расплавов, искаженных за счет этого эффекта. Причины необратимых изменений и способ коррекции составов расплавных включений с помощью Petrolog3 были подробно рассмотрены в лекции 4.

Для оценки достоверности результатов исследования расплавных включений температуру магматической кристаллизации можно и нужно определять независимыми методами. Для этих целей обычно применяются двуминеральные геотермометры. Чаще всего они основаны на калибровке обменного равновесия между двумя минералами переменного состава, у которых есть структурные позиции с одинаковым изоморфизмом. В магматических горных породах нормального ряда для оценки температуры преимущественно используются

равновесия: клинопироксен – ортопироксен [Wood, Banno, 1973; Wells, 1977; Kretz, 1982], оливин – клинопироксен [Loucks, 1996], плагиоклаз – амфибол [Holland, Blundy, 1994], магнетит – ильменит [Andersen, Lindsley, 1988], оливин – шпинель (например: [Ballhaus, 1991]) и др.

Для любого геотермометра существует погрешность калибровки, которая обычно приводится в публикации, описывающей данный геотермометр. Кроме этого, существует погрешность, возникающая при использовании конкретных анализов за счет аналитической ошибки определения состава. Ее легко оценить, сначала посчитав температуру для измеренных составов, а потом изменив исходные данные на оцененную аналитическую ошибку. Многие геотермометры очень чувствительны к аналитическим погрешностям, и ошибка в определении состава на уровне 1–2% отн. может привести к искажению расчетной температуры на 50 °С и более.

Следует отметить, что двуминеральные геотермометры фиксируют не температуру кристаллизации, а температуру последнего равновесия двух фаз. После кристаллизации, во время остывания магмы зерна минералов, находящихся в непосредственном контакте, могут продолжать обмениваться компонентами, отражая текущее равновесие. Этот обмен прекращается при той температуре, при которой прекращается значимая диффузия компонентов. Эта температура (часто называется freezing temperature) может быть существенно ниже температуры кристаллизации и зависит от кинетических параметров и от скоростей диффузии в минералах тех компонентов, которые участвуют в обменном равновесии. Например, температуры для включений хромшпинелида в оливине, рассчитанные по оливин-шпинелевому термометру, могут быть на 200–250 °С ниже температуры совместной кристаллизации оливина и шпинели даже в эффузивных, хорошо закаленных породах.

Расчетные способы оценки содержания воды в расплаве

Хорошо известно, что вода понижает температуру кристаллизации минералов из магматических расплавов. Данные о температуре в магматической системе, оцененные независимыми методами, в некоторых случаях позволяют оценить содержание воды в расплаве по величине эффекта на температуру кристаллизации.

Один из самых простых способов оценки содержания воды был предложен Л.В. Данюшевским (1991). Его суть заключается

в сравнении экспериментально полученных температур гомогенизации расплавных включений в оливине с температурами равновесия расплава с оливином, рассчитанными для «сухих» условий. Эмпирическая оценка эффекта воды составила 21 °С на каждый 1% мас. воды в расплаве. Таким образом, содержание воды может быть оценено по формуле:

$$X(H_2O), \text{ мас.\%} = (T_c - T_g)/21,$$

где T_c – температура равновесия расплава с минералом-хозяином, рассчитанная по модели [Ford et al., 1983]; T_g – температура гомогенизации включения.

Этот способ позволяет получить оценку минимально возможного содержания воды во включении, так как:

1) экспериментальные температуры бывают существенно завышены из-за различных факторов (см. лекции 4 и 6);

2) эффект воды на температуру кристаллизации оливина является нелинейным – влияние малых количеств воды существеннее, чем больших, в пересчете на 1 вес.% воды.

В Petrolog3 существует возможность задавать коррекцию на содержание воды к любой существующей модели. Коррекция задается в панели выбора модели для конкретного минерала как коэффициенты A и B в уравнении вида

$$\Delta T = A \cdot H_2O(\text{мас.\%})^B.$$

Например, если хочется ввести линейную поправку, понижающую расчетную псевдоликвидусную температуру оливина на 21 ° с каждым процентом воды, коэффициент B нужно поставить равным единице, а коэффициент A = 21. Для оливина существует ряд определенных экспериментально коэффициентов A и B для различных систем: для магм задуговых бассейнов с небольшим количеством воды использовались A = 74,403, B = 0,352 применительно к модели оливин-расплав [Ford et al., 1983] (Fallon, Danyushevsky, 2000).

Р.А. Альмеев с соавторами [Almeev et al., 2007] предлагают величины A = 39,69, B = 0,73 при использовании модели оливин-расплав [Ariskin et al., 1993] для водосодержащих базальтов срединно-океанических хребтов.

Для более точной оценки содержания воды можно ввести дополнительное условие, например совместную котектическую кристаллизацию с другим минералом, выявленную при петрографическом изучении образца. В качестве примера можно привести котектическую

кристаллизацию оливина и плагиоклаза. Расчетные температуры расплава с оливином и с плагиоклазом должны быть равны в случае равновесия. Если содержание воды недооценено, расчетная ликвидусная температура плагиоклаза окажется выше, чем у оливина, так как влияние воды на температуру кристаллизации плагиоклаза в несколько раз выше, чем у оливина.

Расчетные способы оценки давления в магматической системе

Среди безводных породообразующих минералов наиболее чувствительным к изменению давления является клинопироксен. Повышение давления приводит к существенному увеличению псевдоликвидусной температуры кристаллизации клинопироксена (по сравнению с другими минералами), за счет чего расширяется его поле кристаллизации. В петрологии давно известно эмпирическое правило «повышение давления расширяет поле кристаллизации клинопироксена», и вкрапленники высокомагнезиального клинопироксена являются петрографическим признаком глубинных магм. При допущении о совместной (одновременной) кристаллизации клинопироксена с другим породообразующим минералом можно оценить давление, выравнивая псевдоликвидусные температуры для расплава заданного состава (определенного по расплавным включениям).

Существует независимый геобарометр, основанный на кристаллохимических особенностях клинопироксена. Увеличение давления приводит к изменению параметров элементарной ячейки клинопироксена, объему катионных позиций и, как следствие, определяет количество различных катионов, формирующих определенные позиции в клинопироксене. Яркими примерами являются:

1) жадеитовый минал, растворимость которого в клинопироксене растет с увеличением давления;

2) катионы калия, которые могут участвовать в изоморфизме с натрием в клинопироксене при давлениях не ниже 50 кбар (5 GPa).

Существует ряд калибровок, связывающих давление кристаллизации и объем элементарной ячейки для клинопироксена. Кроме этого, предложен алгоритм оценки объема элементарной ячейки по составу клинопироксена. Объединив оба метода, П. Нимис [Nimis, 1999] предложил способ оценки давления по составу клинопироксена. При

оценке давления сначала по составу клинопироксена оценивается объем ячейки и объем катионных позиций, а затем оценивается, при каком давлении мог кристаллизоваться данный клинопироксен. Поскольку этот метод сильно зависит от состава расплава, существует несколько калибровок для самых распространенных систем – толеитовых базальтов, известково-щелочных магм, щелочных базальтов и т. д. Метод имеет большую погрешность (в публикации приведена величина ±3 кбар) и может быть использован только статистически, т. е. определение среднего давления из большого количества расчетов, что понижает случайную погрешность среднего значения. Особенно часто возникают проблемы при оценке небольших давлений, где в расчетах по модели Нимиса регулярно возникают отрицательные значения.

В последнее десятилетие пользуется популярностью метод оценки давления, основанный на растворимости H_2O и CO_2 в магматических расплавах. Если принять, что магма в момент консервации расплавного включения была флюидонасыщенной и флюид состоял преимущественно из воды и углекислого газа, то можно для расплава известного состава рассчитать давление по содержанию H_2O и CO_2 в стекле расплавного включения. Содержания воды и углекислоты в стеклах обычно измеряются с помощью ИК-спектрометрии или ионного зонда.

Растворимость воды в расплаве сильно зависит от давления и активности воды во флюиде, равновесном с расплавом. Если принять, что флюид состоит только из воды и углекислоты, то для расплавов, близких к риолитовым, можно использовать аппроксимацию [Liu et al., 2005]:

$$H_2O_t\,(\text{мас.}\%) = (354.94P_w^{0.5} + 9.623P_w - 1.5223P_w^{1.5})/T + \\ + 0.0012439P_w^{1.5} + P_{CO2}\,(-1.084\cdot 10^{-4}P_w^{0.5} - 1362\cdot 10^{-5}P_w),$$

где T – температура (K), P_w и P_{CO2} (МПа) – парциальное давление воды и углекислоты соответственно. Для случая водно-углекислого флюида литостатическое P можно принять как $P_w + P_{CO2}$.

Сопряженное уравнение для углекислоты имеет следующий вид [Liu et al., 2005]:

$$CO_2(\text{ppm}) = P_{CO2}(5668 - 55.99P_w)/T + \\ + P_{CO2}\,(0.4133P_w^{0.5} + 2.041\cdot 10^{-3}P_w^{1.5}).$$

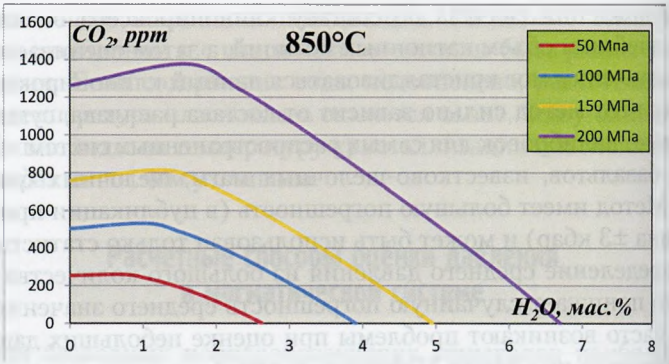


Рис. 7.3. Рассчитанные содержания воды и углекислоты в риолитовом расплаве при температуре 850 °С по уравнениям [Liu et al.,2005] (см. текст)

На рис. 7.3 приведен расчет растворимости воды и углекислоты в расплаве по тем уравнениям [Liu, 2005], которые обсуждались выше. Зная содержания летучих в расплавном включении и задавая температуру (оцененную независимым способом), можно легко оценить давление, при котором такой расплав будет флюидонасыщенным. Многие исследователи используют для оценки давления только содержания в стекле воды, не учитывая растворенную углекислоту (из-за трудоемкости измерения). Такие оценки будут явно занижены и могут быть приняты за оценку минимально возможного давления.

Невысокие давления часто определяются по плотности захваченных флюидных включений. Предполагается, что после консервации изменения объема газово-жидких включений пренебрежимо малы и могут быть использованы изохорные уравнения.

Закон Менделеева – Клайперона для идеальных газов можно записать в виде $PV = m/M(RT)$, где P – давление (Па); T – температура (К); V – объем включения (м^3); m – масса вещества (кг); M – молярная масса (кг/моль); R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К). Так как плотность $\rho = m/V$ (кг/м^3), то уравнение $P = \rho T(R/M)$ позволяет оценить давление (для газов, близких к идеальным), определив плотность включения (которая не меняется при изохорических процессах) и задав температуру захвата включения.

Для углекислоты $M \approx 44 \cdot 10^{-3}$ (кг/моль), а $R/M \approx 188.96$ (Дж/кг·К), т. е. можно записать: $P = 188.96\ \rho T$, т. е. для включения, заполненного

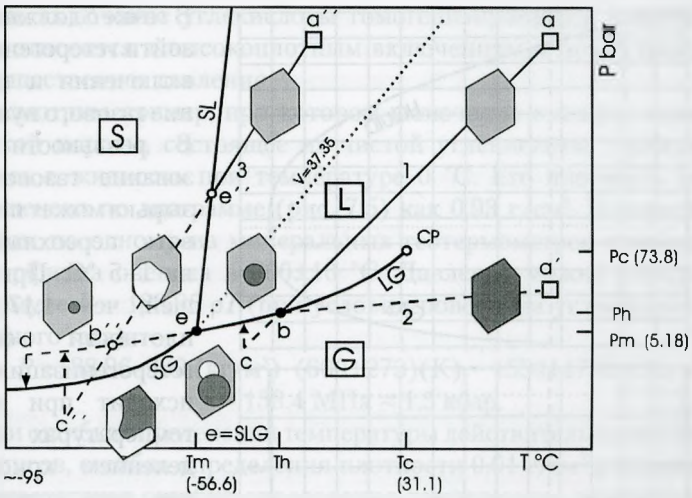


Рис. 7.4. Схематическая TP-диаграмма, показывающая фазовые переходы во включениях, законсервированных при различных условиях [Van der Kerkhof, Thiery, 2001]: темно-серое – газ; светло-серое – жидкость; белое – твердая фаза; *a*, *a'*, *a''* – различные условия консервации включения. Объяснения см. в тексте

углекислым газом, изохора для каждого включения представляет собой прямую в координатах *T* и *P*. Этот метод считается самым точным для оценки давления в природных процессах, поэтому рассмотрим его подробно.

Схематическая диаграмма для включения, содержащего чистую углекислоту, показана на рис. 7.4. Критическая точка чистой углекислоты соответствует T = 31,1°C и P = 73,8 бар. В критической точке плотность газа и жидкости выравниваются, и для CO_2 эта плотность равна 0,466 г/см^3. Тройная точка углекислоты соответствует –56,6 °C и 5,18 бар.

Рассмотрим три случая поведения включений в зависимости от условий их консервации. В случае *a*, соответствующему плотности флюида от 0,466 до 1,17 г/см^3, при остывании системы давление будет меняться по изохоре (показано отрезком 1) вплоть до точки *b*.

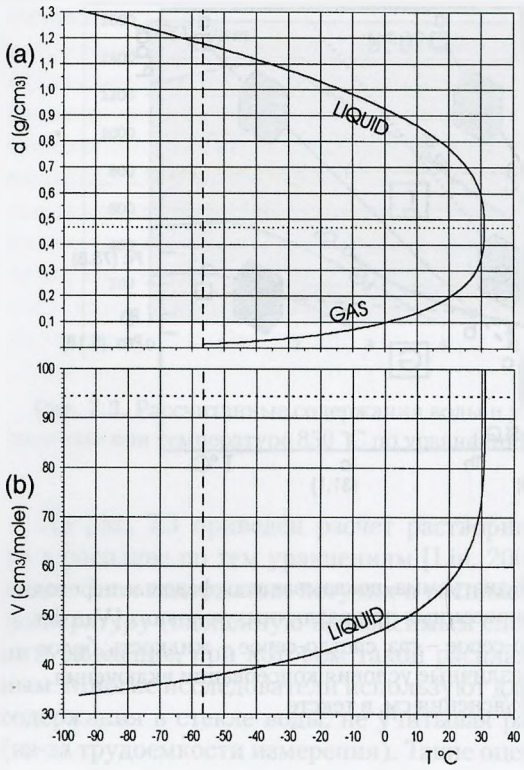


Рис. 7.5. Диаграмма для определения плотности включений чистой углекислоты по температуре гомогенизации и фазовому состоянию гомогенного включения [Van der Kerkhof, Thiery, 2001]

В точке *b* должна произойти гетерогенизация включения и появление газового пузырька. В реальности образование газового пузырька может потребовать переохлаждения на 1–5 °С. При большей, чем 1,17 г/см^3, плотности флюида гетерогенизация происходит при низких температурах с выделением кристалликов льда углекислого газа. Например, для точки *a''* изохорные условия соответствуют линии 3, а гетерогенизация произойдет при температуре ниже –50 °С. При меньших, чем 0,466 г/см^3, плотностях захваченных включений гетерогенизация углекислоты также может произойти как с образованием жидкости, так и с образованием твердой фазы. Возможны случаи низкоплотного флюида, при которых во включении будет оставаться только газ даже при самых низких температурах.

Плотность включения легко можно определить, если при комнатной температуре газово-жидкое включение содержит жидкую углекислоту. При нагреве во время термометрического эксперимента гетерогенное включение может гомогенизироваться или в газ, или в жидкость.

Если включение углекислоты гомогенизировалось в жидкость, то оно относится к высокоплотным включениям и может фиксировать существенное давление.

Рассмотрим пример, при котором включение в кварце метаморфической породы, состоящее из чистой углекислоты, гомогенизировалось в жидкость при температуре 0 °С. Его плотность может быть оценена по диаграмме (рис. 7.5) как 0,93 г/см^3. Независимым способом по одному из минеральных геотермометров температура метаморфизма оценена в 600±10 °С. Давление можно определить по формуле $P = 188{,}96\ \rho T$ (при условии поведения углекислоты как идеального газа):

$$P = 188.96 \cdot 930\ (\text{кг/м}^3) \cdot (600+273)(\text{K}) = 153414734.4\ \text{Па} \approx$$
$$\approx 153.4\ \text{МПа} \approx 1.5\ \text{кбар}.$$

Если ошибка определения температуры действительно составляет 10 градусов, ошибка определения плотности 0,01 г/см^3 (что примерно соответствует ошибке определения температуры гомогенизации примерно в 1К) и больше источников ошибок не обнаружено, то значение давления лежит в диапазоне 150–157 МПа, т. е. ошибка оценки давления составляет < 10 МПа или 0.1 кбар.

В реальных природных системах высокоплотные включения имеют сложный состав: вода, углекислота, соли (растворенные и в виде самостоятельных фаз). Поведение таких систем не может быть описано с помощью уравнений для идеального газа и требует применения уравнений состояния для выбранной системы. В этих случаях необходимо как можно более точно определить состав флюида (по температурам фазовых переходов или с помощью ИК- и рамановской спектрометрии). Набор и содержание компонентов в системе определяет выбор уравнения состояния флюида. В настоящее время разработаны специальные программы для интерпретации данных флюидных включений.

Рональд Беккер, к примеру, разработал набор совместимых друг с другом программ, объединив его в программный комплекс FLUIDS [Bakker, 2003]. Этот комплекс может рассчитывать состояние флюида, содержащего компоненты H_2O, CO_2, CH_4, N_2, C_2H_6, H_2S, NH_3, H_2, O_2, CO и соли NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$. В этом комплексе можно использовать различные уравнения состояния для одних и тех же веществ. Например, если мы рассчитаем давление для включения в приведенном выше примере (ρ = 0,93 г/см^3, T_e = 600 °С), при применении уравнения состояния для чистого CO_2 Шмонова и Шмуловича

[Шмонов, Шмулович, 1974] давление составляет 396±6 МПа, а уравнение [Span, Wagner, 1996] 388±6 МПа при ошибке определения температуры захвата ±10 К. Можно видеть, что поведение даже чистой углекислоты далеко от идеального газа. При этом уравнения состояния дают близкие оценки, лежащие в пределах ±10–15 МПа. Отметим, что точность минеральных геобарометров существенно ниже и обычно составляет ±200–300 МПа. Поэтому при относительно небольших давлениях (до 300–500 МПа) целесообразна оценка давления по флюидным включениям. При больших давлениях включения редко остаются сохранными, что делает использование минеральных геобарометров более предпочтительным.

Оценка фугитивности кислорода в магматических системах

Фугитивность кислорода является важным параметром магматической системы, от правильной оценки которого зависит точность определения температуры кристаллизации, составов равновесных с расплавом минералов и других расчетных величин. В петрологической практике для расчетов применяются равновесия с минералами, содержащими Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Фугитивность кислорода выражается в барах или в логарифмических единицах. Так как для большинства окислительно-восстановительных реакций выявлена близкая зависимость от температуры (рис. 7.6), в петрологической практике часто используется

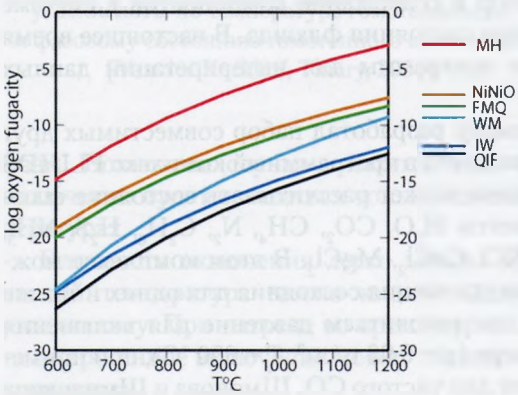


Рис. 7.6. Зависимость логарифма фугитивности кислорода от температуры для широко используемых кислородных буферов при атмосферном давлении: MH – магнетит-гематит; NiNiO – никель-бунзенит; FMQ – кварц-фаялит-магнетит; WM – вюстит-магнетит; IW – железо-вюстит; QIF – кварц-железо-фаялит. Взято из Википедии

выражение фугитивности кислорода через кислородные буферы и смещение по отношению к ним. Так, фугитивность кислорода при кислородном буфере NiNiO отличается от фугитивности кислорода при буфере QFM примерно на 1 лог. ед., поэтому одни и те же окислительные условия можно записать как NiNiO или как QFM + 1.

При определении фугитивности кислорода для ультраосновных и основных пород чаще других используется равновесие хромшпинелида и оливина, которое в присутствии ортопироксена может отражать степень отклонения от кислородного буфера QFM (кварц-фаялит-магнетит). Равновесие описывается реакцией:

$$6Fe_2SiO_4(\text{Оливин}) + O_2 = 3Fe_2Si_2O_6(\text{Ортопироксен}) + \\ + 2Fe_3O_4\ (\text{Шпинель}),$$

для количественной калибровки которой обычно используется состав сосуществующих оливина и шпинели. Популярностью пользуется калибровка [Ballhaus, 1991], ошибка калибровки которой составляет около 0,3 лог. ед.

Для определения фугитивности кислорода в магматических системах кислого и среднего состава обычно используются равновесия магматических железосодержащих оксидов.

На рис. 7.7 показан пример распада твердого раствора титаномагнетита с выделением ильменита. Температура последнего равновесия должна быть ниже, чем температура кристаллизации титаномагнетита, но смещение относительно кислородного буфера магнетит-гематит обычно сохраняется в течение всего магматического процесса. Расчет температуры и фугитивности основан на взаимной растворимости ульвошпинели в магнетите и гематита

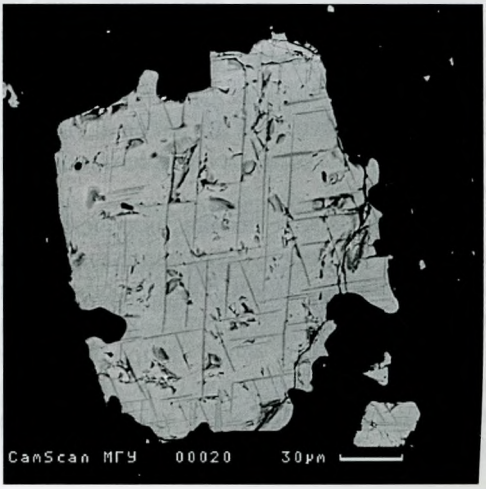


Рис. 7.7. Пример распада твердого раствора магнетита и ильменита в андезитах вулкана Безымянный, извержение 2000 г.

в ильмените и обменном равновесии трехвалентного железа между ильменитовым и титаномагнетитовым твердыми растворами.

Для практического использования удобна программа QUILF95 [Andersen et al., 1993], при помощи которой можно оценить температуру и фугитивность кислорода в различных вариантах оксидно-силикатных равновесий.

Оценка времени и скорости остывания магмы по расплавным включениям

В лекции 4 мы рассматривали эффект потери железа расплавным включением за счет переуравновешивания с оливином-хозяином. При неполном переуравновешивании в оливине, окружающем расплавное включение, сохраняется диффузионная зональность.

Пример такой зональности показан на рис. 7.8. Вид и ширина композиционного профиля являются функцией составов расплавов и оливина-хозяина, размеров включения и термальной истории вкрапленника.

Л.В. Данюшевский [Danyushevsky et al., 2000] предложил использовать метод численного моделирования формирования зональности для определения термальной истории магмы.

На практике этот метод применяется следующим образом:

1. С расплавным включением в оливине проводится термометрический эксперимент, включение закаливается при температуре, гарантирующей его стекловатое состояние.

2. Включение выводится на поверхность таким образом, чтобы оно было вскрыто по максимальной площади. Часто включение вскрывают чуть меньше, чем по максимальной площади, но принципиально важно, чтобы границы включения были перпендикулярны поверхности препарата.

3. Измеряется состав включения и композиционные профили оливина-хозяина в двух различных направлениях, перпендикулярно границе с включением. Длина профиля не превышает диаметра включения, расстояние между точками на профиле обычно составляет 2–3 мкм.

4. Координаты точек на профилях пересчитываются в линейные, выражающие расстояние от центра включения. Профили усредняются (складываются друг с другом) для уменьшения ошибки измерений.

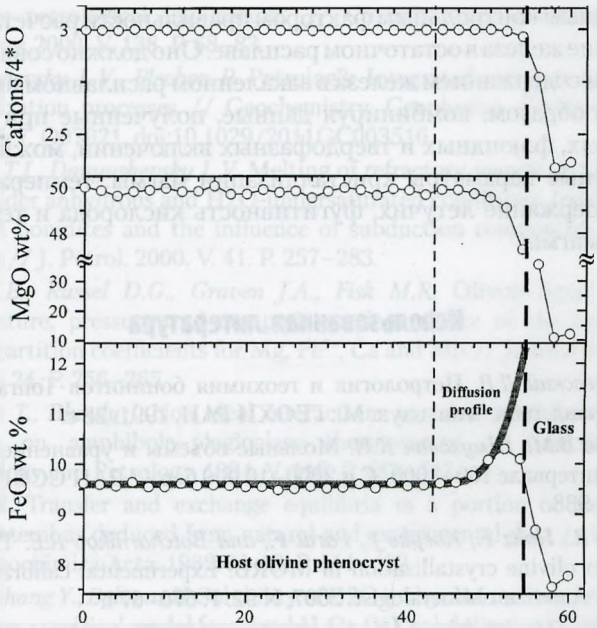


Рис. 7.8. Диффузионная зональность на границе расплавного включения и оливина, возникающая за счет эффекта потери железа. По горизонтальной оси отложено расстояние в микронах. Включение имеет диаметр 124 микрона. Жирная пунктирная линия показывает границу включения и минерала-хозяина. Тонкая пунктирная линия – начало диффузионного профиля. Жирная линия на нижнем рисунке отражает результат моделирования диффузионного профиля при 20% переуравновешивания включения. Высококальциевые бониниты Тонга [Danyushevsky et al., 2000]

5. Восстанавливается состав захваченного расплава с учетом эффекта потери железа (подробнее в лекции 4).

6. Моделируется поведение включения при различных режимах остывания и рассчитываются возникающие диффузионные профили в оливине-хозяине. Такие расчеты можно проводить в программе Petrolog3.

7. Сравнивается расчетный профиль с измеренным и изменяются параметры расчета до тех пор, пока расчетный профиль не совпадет с измеренным.

Основным контрольным фактором правильности расчета является содержание железа в остаточном расплаве. Оно должно совпадать с измеренным содержанием железа в закаленном расплавном включении.

Таким образом, комбинируя данные, полученные при изучении расплавных, флюидных и твердофазных включений, можно оценить все основные параметры кристаллизации магмы: температуру, давление, содержание летучих, фугитивность кислорода и термальную историю магмы.

Использованная литература

1. *Данюшевский Л.В.* Петрология и геохимия бонинитов Тонга: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 1991. 28 с.
2. *Шмонов В.М., Шмулович К.И.* Мольные объемы и уравнение состояния С02 в интервале 100–1000 °С и 2000–10 000 бар // ДАН СССР. 1974. № 4. С. 935–938.
3. *Almeev R., Holtz F., Koepke J., Parat F., and Botcharnikov R.E.* The effect of H2O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa // American Mineralogist. 2007. N 92. P. 670–674.
4. Andersen D.J., Lindsley D.H. Internally consistent solution models for Fe-Mg-Mn-Ti oxides: Fe-Ti oxides // American Mineralogist. 1988. № 73. P. 714–726.
5. *Andersen D.J., Lindsley D.H., Davidson P.M.* QUILF: A pascal program to assess equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz // Computers & Geosciences. 1993. V. 19. Issue 9. P. 1333–1350.
6. *Ariskin A.A., Barmina G.S., Frenkel M.Ya., Nielsen R.L.* COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes // Computers and Geosciences. 1993. V. 19. P. 1155–1170.
7. *Bakker R.J.* Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties // Chemical Geology. 2003. V. 194. P. 3–23.
8. *Ballhaus C., Berry R., Green D.* High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions of Mineralogy and Petrology. 1991. V. 107. P. 27–40.
9. *Danyushevsky L.V.* The effect of small amounts of H_2O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2001. N 110 (3–4). P. 265–280.
10. *Danyushevsky L.V., Della-Pasqua F.N., Sokolov S.* Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related

magmas: petrological implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. V. 138. P. 68–83.

11. *Danyushevsky L.V., Plechov P.* Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2011. V. 12. № 7. Q07021, doi:10.1029/2011GC003516
12. *Falloon T.J., Danyushevsky L.V.* Melting of refractory mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPA under anhydrous and H2O-undersaturated conditions: Implications for high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting // J. Petrol. 2000. V. 41. P. 257–283.
13. *Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R.* Olivine-liquid equilibria; temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe^{2+}, Ca and Mn // Journal of Petrology. 1983. V. 24. P. 256–265.
14. *Holland T., Blundy J.* Non ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole–plagioclase thermometry // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1994. V. 116. P. 433–447.
15. *Kretz R.* Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. № 46. P. 411–422.
16. *Liu Y., Zhang Y., Behrens H.* Solubility of H2O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H_2O–CO_2 solubility in rhyolitic melts // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2005. V. 143. P. 219–235.
17. *Loucks R.R.* A precise olivine–augite Mg–Fe-exchange geothermometer // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. № 125. P. 140–150.
18. *Nimis P.* Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 2: Structural geobarometers for basic to acid, tholeiitic and mildly alkaline magmatic systems // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1999. № 135. P. 62–74.
19. *Pletchov P.Yu., Gerya T.V.* Effect of H_2O on plagioclase-melt equilibrium // Experiment in GeoSciences. 1998. V. 7 (2). P. 7.9.
20. *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. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. P. 1509–1596.
21. *Van den Kerkhof A.M., Thiéry R.* Carbonic inclusions. Special volume in honour of Jacques Touret. Fluid inclusions: Phase relationships- methods-applications. (Andersen T., Frezzotti M.-L. and Burke E.A.J. eds.) // Lithos. 2001. N 55. P. 49–68.
22. *Wells P.R.A.* Pyroxene thermometry in simple and complex systems // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1977. № 62. P. 129–139.
23. *Wood B., Banno S.* Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1973. № 42. P. 109–124.

Лекция 8

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В предыдущих лекциях были разобраны методические вопросы работы с включениями в минералах. Следующие несколько глав будут посвящены примерам применения этих методов для решения конкретных геологических задач. Полный обзор результатов, полученных с помощью включений, невозможен: их уже слишком много. Поэтому мы ограничимся несколькими типичными примерами.

Методы изучения включений всегда должны применяться в сочетании с другими методами. Их набор зависит от задачи исследования. Данная лекция посвящена задачам, связанным с изучением магматических процессов.

Одной из прямых задач применения методов изучения расплавных включений является оценка условий в магматических очагах или условий фракционирования при подъеме магмы. Несмотря на то что данные получаются с помощью эксперимента и анализа микрообъектов, для получения достоверных результатов необходим большой цикл исследования, включающий полевые работы, анализ валовых составов пород, петрографические описания и многое другое.

Отбор образцов для изучения расплавных включений отличается от отбора образцов для других задач (например, для изучения изотопного состава или определения абсолютного возраста). Для изучения расплавных включений лучше всего подходят образцы, в которых соблюдаются два основных условия:

1) хорошая закалка;

2) достаточное количество вкрапленников.

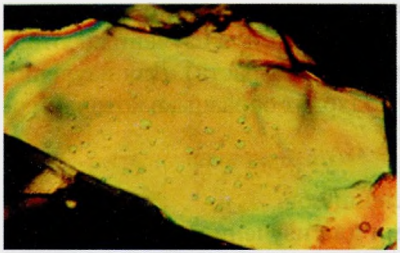
Часто оказываются оптимальными для изучения образцы вулканических бомб (магма, вылетающая в жидком состоянии из жерла и быстро закаливающаяся в атмосфере). Однако найти вулканические бомбы, соответствующие по времени какому-либо потоку, – очень непростая задача. Образцы вулканических пеплов также являются хорошими образцами для изучения расплавных включений. Но размерность частиц в пепле очень быстро уменьшается при удалении от центра извержения, пеплы многих извержений не сохраняются, пеплы гораздо сильнее, чем массивные породы, подвержены вторичным изменениям. При изучении пеплов достаточно трудно восстановить петрографические взаимоотношения.

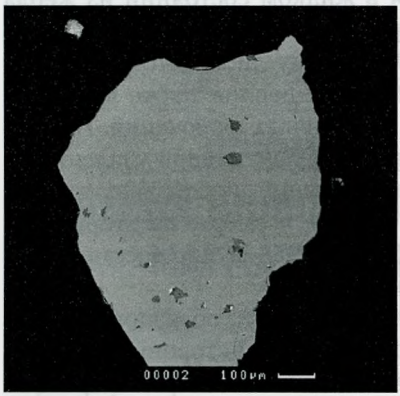
Изучать расплавные включения в минералах из образцов лавовых потоков труднее, чем в образцах тефры. С другой стороны, изучение шлифов лав дает более полное представление об истории формирования породы. В отдельном лавовом потоке закалка быстрее происходила в одних участках, а вкрапленники концентрируются в других участках. Часто требуется несколько образцов из одного лавового потока, чтобы выполнить все задачи исследования.

Наиболее полную информацию о магме можно получить, изучая образцы лав и тефры, относящиеся к одному и тому же извержению. Но установить соответствие между лавами и тефрами гораздо проще для современных извержений, чем для извержений, происходивших миллионы лет назад.

Изучение расплавных включений в интрузивных породах затруднено из-за отсутствия закалки и большой роли постмагматических процессов, приводящих к перекристаллизации породы. В интрузивных комплексах проще всего работать с образцами из даек или из приконтактовой закалочной зоны интрузивов.

Предварительное петрографическое и минералогическое описание пород необходимо для того, чтобы выбрать минерал, изучение включений в котором даст возможность решить поставленную задачу. Оптимально изучение включений в минерале без следов резорбции,





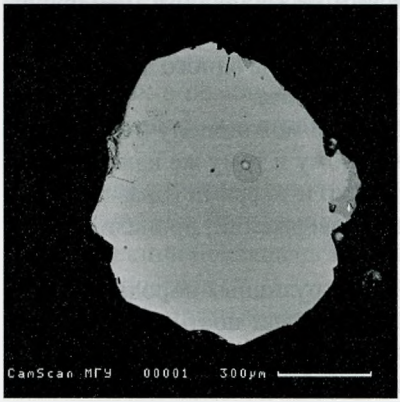


Рис. 8.1. Расплавные включения в плагиоклазе (верхняя фотография), клинопироксене (средняя фотография) и оливине (нижняя фотография), вулкан Камбальный, Камчатка [Тетроева, Плечов, 2000]

реакционных кайм. Если минерал представлен несколькими генерациями, то необходимо найти значимые отличия между этими генерациями до того, как приступать к изучению включений. На этой стадии необходимо определить, включения в каких минералах и из каких образцов позволят получить необходимую информацию с минимальными трудозатратами. При петрографическом описании выявляется средний размер вкрапленников интересующего нас минерала. Так как большинство методик с расплавными включениями требуют работы с отдельными зернами, размер фракции при дроблении подбирается примерно равным среднему размеру вкрапленников интересующей нас генерации.

Если имеется серия образцов, то петрографическое исследование помогает выбрать один-два наиболее представительных образца с удобными для работы размерами зерен, с максимальным количеством вкрапленников интересующего минерала, без слишком сложных процессов, происходивших в породе после формирования этого минерала.

Одним из существенных условий применимости метода гомогенизации расплавных включений для определения температуры является флюидонасыщенность расплава в момент формирования включений. Флюидонасыщенность обычно доказывается наличием сингенетичных или более ранних, чем расплавные, флюидных включений.

Давление кристаллизации в магматических породах наиболее точно определяется с помощью флюидных включений. Особенно ценны для изучения высокоплотные включения, содержащие жидкую углекислоту. По включению, состоящему только из углекислоты, давление определяется легко: по температуре определяется плотность (или молярный объем), которая пересчитывается на давление при знании температуры. Кроме того, давление кристаллизации можно определить по сосуществующим с расплавом минералам.

Пример 1. Вулкан Камбальный

Я хотел бы привести в качестве примера определения условий в очаге исследование вулкана Камбальный на южной Камчатке [Тетроева, Плечов, 2000].

Для исследования были отобраны тефры на южном склоне вулкана. Вкрапленники представлены оливином, клинопироксеном и плагиоклазом. Включения во всех трех минералах оказались стекловатыми, пригодными для изучения (рис. 8.1).

Составы стекла в стекловатых включений были получены микрозондовым анализом. При сравнении составов расплавных включений с составами пород (рис. 8.2) видно, что расплавные включения полностью перекрывают весь спектр пород Камбального вулкана и, кроме того, фиксируют составы расплавов в кремнекислой области, не имеющих аналогов среди пород.

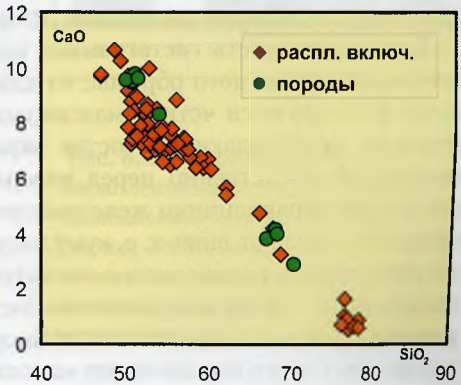


Рис. 8.2. Сравнение составов расплавных включений с составами пород Камбального вулкана, Камчатка [Тетроева, Плечов, 2000]

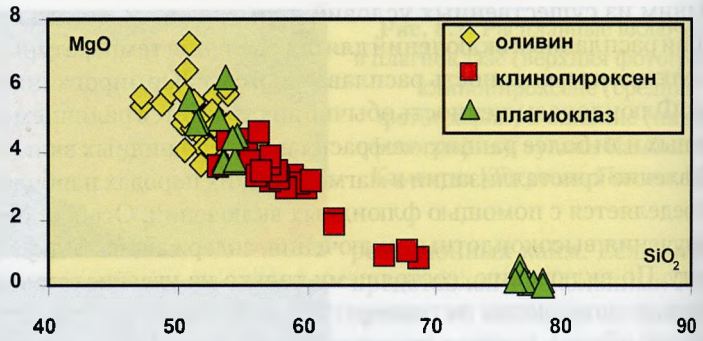


Рис. 8.3. Составы расплавных включений в различных минералах из одного образца. Вулкан Камбальный, Камчатка [Тетроева, Плечов, 2000]

Таким образом, изучение расплавных включений в одном представительном образце способно дать информацию о поведении всей магматической системы.

Если сравнить включения в различных минералах (рис. 8.3), то самые магнезиальные и низкокремнеземистые составы стекол фиксируются в расплавных включениях в оливине, плагиоклаз содержит включения как базальтового, так и риолитового состава, а включения в клинопироксене формируют протяженный ряд от андезибазальтовых до дацитовых расплавов. Петрографическое изучение образцов показало, что первым кристаллизовался оливин, потом оливин совместно с плагиоклазом и затем происходила совместная кристаллизация оливина, плагиоклаза и клинопироксена, после чего произошло извержение, кристаллизация основной массы и закалка.

Если рассмотреть гистограммы, построенные по составам вкрапленников изученного образца, то для железомагнезиальных минералов фиксируются четкие максимумы. Максимум на гистограмме отражает преобладающий состав вкрапленников в магматической камере непосредственно перед извержением. Если предположить, что ранние вкрапленники железомагнезиальных минералов преимущественно оседают вниз, т. е. кумулируют, то этот максимум должен соответствовать равновесию с магматическим расплавом в очаге непосредственно перед извержением. Составы плагиоклазов варьируют в широких пределах от андезина до анортита, и гистограмма их составов не имеет четко выраженного максимума. Это может означать, что

ранние вкрапленники плагиоклаза не оседали вместе с оливином и клинопироксеном или даже, наоборот, всплывали в верхние части магматической камеры и захватывались магмой при извержении.

Мы можем предположить, что непосредственно перед извержением в магматической камере Камбального вулкана в равновесии находились оливин и клинопироксен (состава, отвечающего максимумам гистограмм), плагиоклаз (пока неопределенного состава) и магматический расплав, фиксируемый в расплавных включениях во всех трех минералах.

На рис. 8.5 показано соответствие составов сосуществующих оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов. Эти линии построены в результате изучения твердофазных включений минералов друг в друге. Магнезиальность клинопироксена примерно соответствует магнезиальности сосуществующего с ним оливина (рис. 8.5), что подтверждает их равновесие.

Магнезиальные (ранние) оливины сосуществовали с очень основным

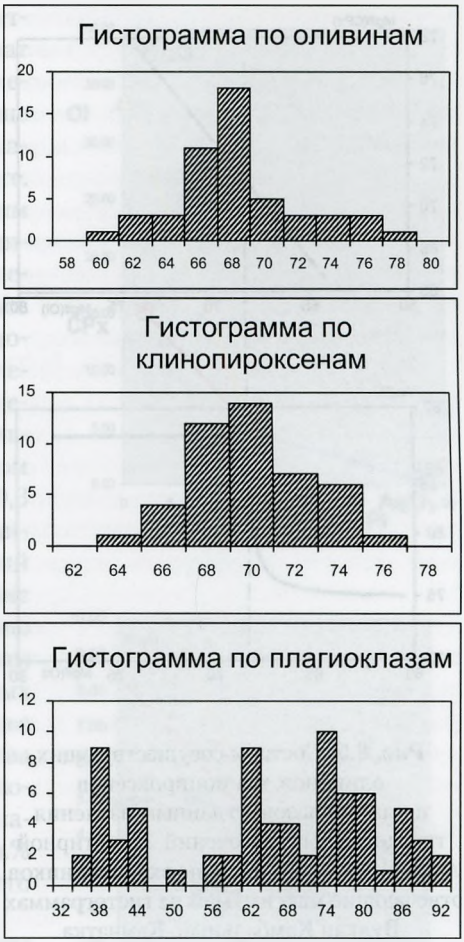


Рис. 8.4. Гистограммы составов вкрапленников в образце тефры Камбального вулкана [Тетроева, Плечов, 2000]. По абсциссе состав минералов, магнезиальность для оливина и клинопироксена, содержание анортитового минала для плагиоклаза

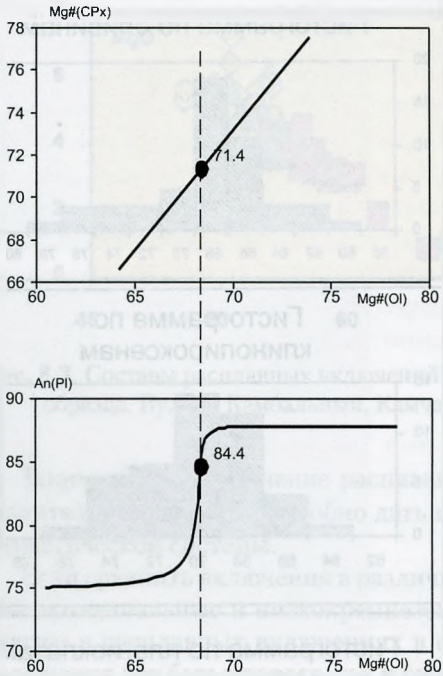


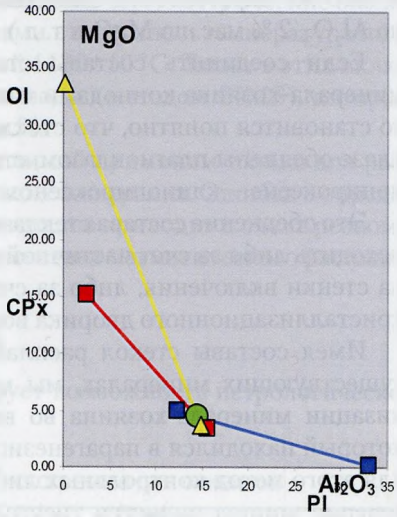
Рис. 8.5. Составы сосуществующих оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов по данным изучения твердофазных включений. Пунктирной линией показаны составы вкрапленников, отвечающие максимумам на гистограммах. Вулкан Камбальный, Камчатка [Тетроева, Плечов, 2000]

плагиоклазом битовнит-анортитового состава. Затем в при магнезиальности оливина 67–69 происходит резкое уменьшение содержания анортита в плагиоклазе. Такое поведение составов плагиоклазов может объясняться дегазацией магмы при подъеме и извержении. Уменьшение содержания растворенной в расплаве воды смещает составы кристаллизующихся плагиоклазов в кислую область. До тех пор пока магма находилась в очаге, содержание воды в магматическом расплаве было высоким и кристаллизовался битовнит-анортитовый плагиоклаз. При подъеме магмы (уменьшении давления) растворимость воды в расплаве уменьшается, происходила дегазация магмы и смещение составов плагиоклазов в более кислую область. Таким образом, резкая смена состава плагиоклаза соответствует началу извержения.

Пунктирная линия на рис. 8.5 фиксирует парагенезис минералов на момент начала извержения (подъема магм из магматического очага). В этот момент одновременно кристаллизовались три минерала: оливин с магнезиальностью 68,0, клинопироксен с магнезиальностью 71,4, плагиоклаз с содержанием анортитовой молекулы 84,4. Следует отметить, что эти составы железомагнезиальных минералов соответствуют максимумам гистограмм.

Все три минерала соответствующих составов содержат стекловатые расплавные включения, что позволяет оценить еще и состав магматического расплава перед извержением в очаге. Понятно, что анализ гистограмм не может дать значений магнезиальности до 0,1 мол.% и выделение парагенезисов проводилось интерполяцией составов твердофазных включений. Аналитическая ошибка единичного определения магнезиальности и кальциевости минералов в данном исследовании была не менее 0,3 мол.%. Полученные составы единичных расплавных включений также содержат аналитические ошибки и, как было рассмотрено выше, подвержены флуктуациям за счет неучтенных локальных эффектов. Поэтому для более точной оценки состава расплава были усреднены составы включений для каждого минерала-хозяина в диапазоне ±0,3 мол.% от определенного для искомого парагенезиса значения.

На рис. 8.6 показаны составы минералов в искомом парагенезисе и составы стекол расплавных включений. Стекла включений в разных минералах одного



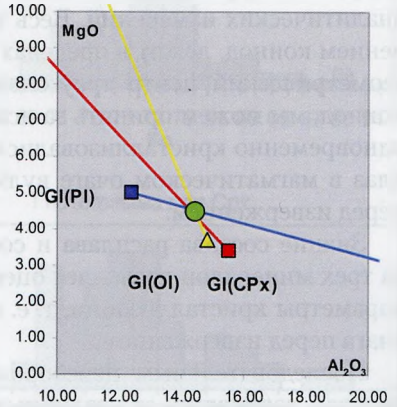


Рис. 8.6. Составы минералов и стекол расплавных включений в них. Зеленый кружок отмечает место пересечения коннод, отвечающее составу магматического расплава для искомого парагенезиса. Размер значков примерно соответствует аналитической ошибке. Вулкан Камбальный, Камчатка [Тетроева, Плечов, 2000]

и того же парагенезиса оказались существенно разными (4 % мас. по Al_2O_3, 2 % мас. по MgO и т. д.), но их отличия закономерны.

Если соединить составы стекол во включениях с составами минерала-хозяина коннодами и отметить место пересечения коннод, то становится понятно, что стекла расплавных включений в плагиоклазе обеднены плагиоклазом, стекла расплавных включений в клинопироксене – клинопироксеном и в оливине – оливином.

Это обеднение состава стекла в расплавном включении могло происходить либо за счет частичной кристаллизации минерала-хозяина на стенки включения, либо за счет обеднения минералом-хозяином кристаллизационного дворика вокруг растущего минерала.

Имея составы стекол расплавных включений в нескольких сосуществующих минералах, мы можем оценить масштабы кристаллизации минерала-хозяина во включении и состав того расплава, который находился в парагенезисе со всеми минералами. Применим для этого метод контрольных линий. В случае трех минералов пересечение коннод является треугольником, размеры которого позволяют оценить погрешность определения состава расплава. На рис. 8.6 (нижнем) размеры зеленого кружка соответствуют погрешности аналитических измерений. Весь треугольник, образованный пересечением коннод, лежит в пределах этой погрешности. Таким образом, геометрический центр треугольника, образованного пересечением коннод, мы можем принять за искомый состав расплава, из которого одновременно кристаллизовались оливин, клинопироксен и плагиоклаз в магматическом очаге вулкана Камбальный непосредственно перед извержением.

Знание состава расплава и сосуществующего с ним парагенезиса трех минералов позволяет оценить практически все интенсивные параметры кристаллизации, т. е. оценить состояние магматического очага перед извержением.

Последовательным перебором моделей равновесия минерал – расплав, зависящих от различных параметров, можно получить, что данный расплав мог быть в равновесии с искомым парагенезисом при температуре 1130 °С, давлении 0,5–1 кбар, фугитивности кислорода, соответствующей буферу NNO и содержаниях воды около 3 мас.%. Таким образом, изучение расплавных включений в сосуществующих минералах позволило максимально достоверно установить состав магматического расплава и параметры его существования в магматическом очаге в определенный момент времени. Следует отметить, что

после этих расчетов нами были проведены термометрические эксперименты с расплавными включениями в оливине и температура полной гомогенизации оказалась равной 1130±10 °С. Также в этих включениях были измерены содержания воды (методом SIMS), которые дали диапазон значений 2,5–3,2 мас.%.

Отмечу, что метод контрольных линий применим только для расплавных включений в сосуществующих минералах. Ошибка в определении состава сосуществующих минералов приводит к очень резкому увеличению ошибки в определении состава магматического расплава и параметров кристаллизации.

Пример 2. Вулкан Ключевской

Следующий пример демонстрирует возможность петрологического обоснования динамики подъема и фракционирования магмы для вулкана Ключевской (Камчатка). На рис. 8.7 показаны гистограммы составов вкрапленников оливина и клинопироксена из лав потока Апахончич. Видно, что магнезиальность этих минералов варьирует в очень широких пределах (64–91,5 для оливина и 69–85 для клинопироксена). Следует ожидать, что расплавные включения в этих минералах отражают широкий спектр магматических расплавов и долгую историю фракционирования магмы. В отличие от предыдущего

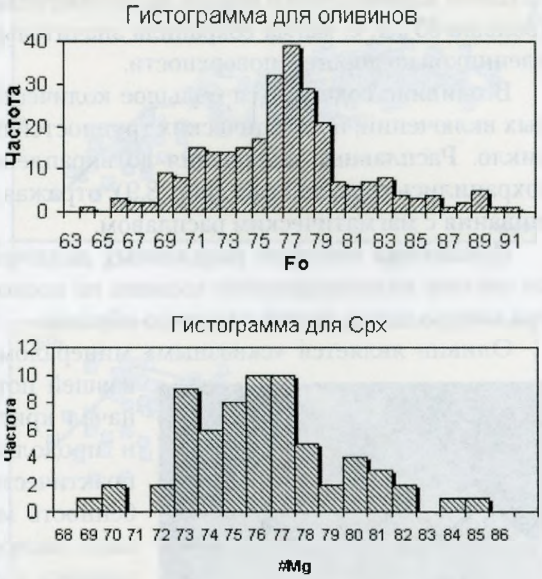


Рис. 8.7. Составы минералов-вкрапленников из глиноземистых базальтов потока Апахончич, вулкан Ключевской [Плечов и др, 2000; Миронов и др, 2001; Портнягин и др., 2007; Миронов, 2009]

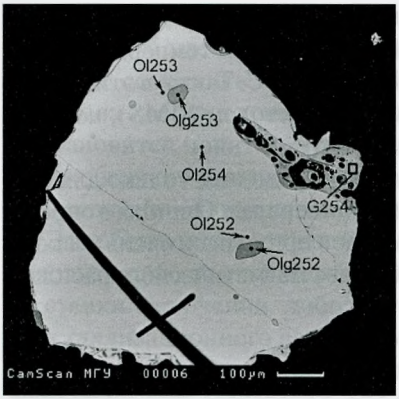


Рис. 8.8. Расплавные включения в оливине из глиноземистых базальтов потока Апахончич, вулкан Ключевской. Olgxxx и Olxxx – точки микрозондовых анализов расплавных включений и оливина-хозяина

примера гистограммы не имеют четко выраженных соответствующих друг другу максимумов. По-видимому, фракционирование оливина и клинопироксена в данном случае не было столь эффективным. Это подтверждается и значительным количеством в породе высокомагнезиальных вкрапленников (больше 85), т. е. магма сохранила значительную часть ранних вкрапленников по дороге к поверхности.

В оливине содержится большое количество первичных расплавных включений, и методических трудностей при их изучении не возникло. Расплавные включения во вкрапленниках клинопироксена сохранились гораздо хуже (рис. 8.9), отражая этап его переуравновешивания с магматическим расплавом.

Искажения составов расплавных включений, неопределенность по составу клинопироксена-хозяина не позволяют использовать метод контрольных линий для этого образца.

Оливин является «сквозным» минералом для магмы, формировавшей поток Апахончич, т. е. он начал кристаллизоваться первым и продолжал кристаллизоваться практически до извержения. Особенность магм Ключевского вулкана заключается в том, что поднимаясь к поверхности, они несут

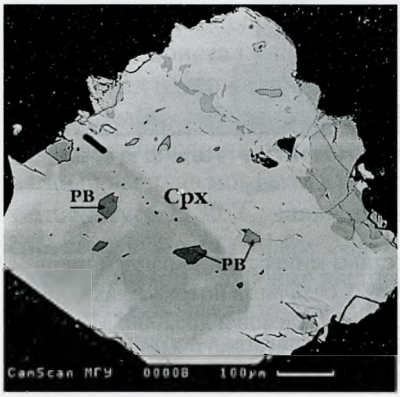


Рис. 8.9. Расплавные включения в клинопироксене из глиноземистых базальтов потока Апахончич, вулкан Ключевской

в себе существенную часть ранних вкрапленников. Такое возможно, если магма не фракционирует долгое время в какой-либо промежуточной камере.

Широкий диапазон составов оливина дает возможность оценить составы магматических расплавов для широкого диапазона условий в одном отдельно взятом образце. В природно-закаленных стекловатых включениях достаточно измерить составы стекол, частично раскристаллизованные включения необходимо гомогенизировать (в данном случае была возможна только гомогенизация по последнему кристаллу) и закалить. Понятно, что для ранних вкрапленников характерны частично раскристаллизованные включения и обойтись изучением только стекловатых включений в данном случае не получится. Составы стекол из расплавных включений были пересчитаны на равновесие с оливином-хозяином, что позволило оценить составы магматических расплавов.

На рис. 8.10 показаны составы магматических расплавов, полученных при изучении расплавных включений в оливине только одного образца с потока Апахончич. Мы можем видеть очень большой спектр составов, образующих непрерывный тренд от высокомагнезиальных базальтовых

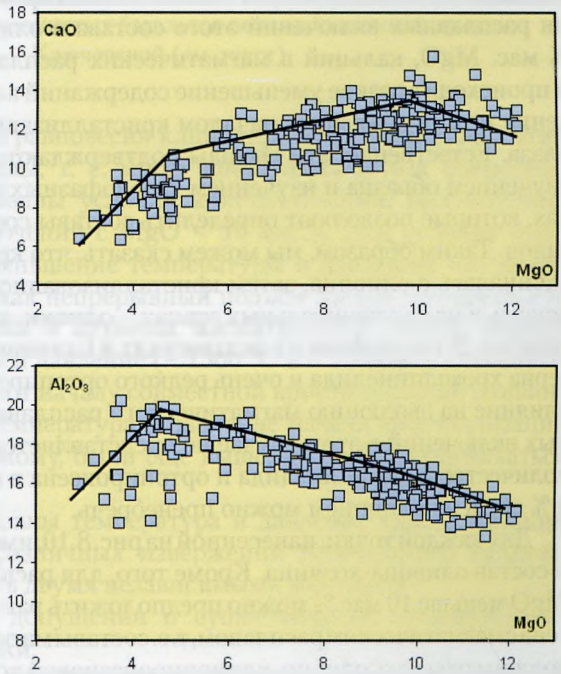


Рис. 8.10. Составы магматических расплавов, оцененные (см. пояснения в тексте) по расплавным включениям в оливине из глиноземистых базальтов потока Апахончич, вулкан Ключевской

расплавов (около 12 % мас. MgO) до низкомагнезиальных андезитовых расплавов.

Если принять, что содержание MgO в магматическом расплаве всегда убывает по мере кристаллизации, то по приведенным на рис. 8.10 графикам можно оценить эволюцию магмы. Вначале в диапазоне от 12 до 10 % мас. MgO в магматическом расплаве накапливался и кальций, и алюминий. Это отвечает этапу кристаллизации оливина (единственного из породообразующих минералов). Затем в диапазоне от 10 до 4,5 % мас. MgO содержания кальция в магматическом расплаве начинают убывать, тогда как содержания алюминия продолжают расти. Убывание содержаний кальция можно связать с началом кристаллизации клинопироксена, т. е. в этом диапазоне кристаллизовалось два минерала, оливин и клинопироксен (если бы кристаллизовался только клинопироксен, мы бы не увидели расплавных включений этого состава в оливине). Начиная с 4,5 % мас. MgO, кальций в магматических расплавах убывает сильнее и происходит резкое уменьшение содержаний алюминия. Такое поведение можно объяснить началом кристаллизации основного плагиоклаза. Естественно, эти выводы подтверждаются петрографическим изучением образца и изучением твердофазных включений в минералах, которые позволяют определить составы сосуществующих минералов. Таким образом, мы можем сказать, что кристаллизация магмы начиналась с оливина, затем кристаллизовались оливин и клинопироксен, а на заключительных этапах – оливин, клинопироксен и плагиоклаз. В твердофазных включениях в оливине также фиксируются зерна хромшпинелида и очень редкого ортопироксена. Распознать их влияние на эволюцию магматического расплава по данным расплавных включений в этом случае не представляется возможным. Общее количество хромшпинелида и ортопироксена в породе не превышает 1 % об., и их влиянием можно пренебречь.

Для каждой точки, нанесенной на рис. 8.10, имеется состав расплава и состав оливина-хозяина. Кроме того, для расплавов с содержанием MgO меньше 10 мас.% можно предположить равновесие клинопироксена с магматическим расплавом, т.е. составы магматических расплавов должны отвечать оливин-клинопироксеновой котектике. Эти граничные условия позволяют рассчитать не только температуру, но и давление кристаллизации для каждого расплавного включения. Для этого можно использовать программу Petrolog, в которой возможно для заданного состава расплава подобрать давление кристаллизации, при

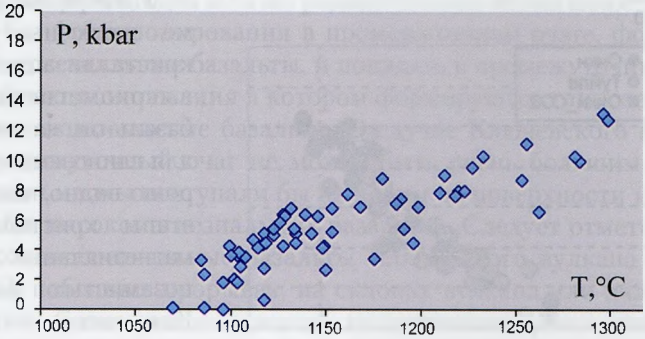


Рис. 8.11. Условия кристаллизации магматических расплавов для оливин-клинопироксеновой котектики, оцененные по расплавным включениям в оливине из глиноземистых базальтов потока Апахончич, вулкан Ключевской (см. текст)

котором температуры равновесия клинопироксена и оливина с этим расплавом будут равны, т. е. могут кристаллизоваться совместно.

На рис. 8.11 показаны условия кристаллизации, рассчитанные для расплавных включений с MgO < 10 мас.%. Эти условия отражают синхронное уменьшение температуры и давления, что может интерпретироваться как непрерывный подъем магмы к поверхности без фракционирования в крупных магматических очагах. Максимальные температура и давление (~ 1300 °С и ~ 13 кбар), оцененные этим методом, отвечают началу совместной кристаллизации оливина и клинопироксена. Температура и давление начала кристаллизации этой магмы, по-видимому, были еще выше, но должны оцениваться другими методами.

На рис. 8.12 показаны температура и давление кристаллизации для ряда образцов различных извержений Ключевского вулкана. Условия определялись двумя независимыми методами:

1) расчетом при допущении о существовании оливин-клинопиоксеновой котектики;

2) оценкой давления при заданной температуре по плотности включений углекислоты в оливине. Включения углекислоты в исследованных образцах фиксируют давления до 6 кбар. По-видимому, это давление отражает предел сохранности флюидных включений в данных образцах.

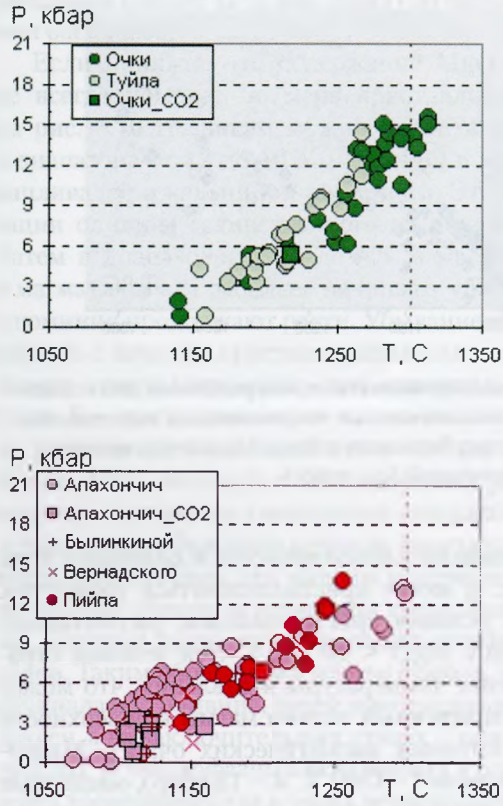


Рис. 8.12. Условия кристаллизации магматических расплавов для Ключевского вулкана. Верхняя диаграмма построена для высокоглиноземистых базальтов, нижняя – для глиноземистых. Кружками показаны условия, определенные по расплавным включениям в оливине, квадратами – по включениям углекислоты в оливине. Пунктиром показана максимальная температура для равновесия оливина с наиболее магнезиальным клинопироксеном, зафиксированным в исследованных образцах. Неопубликованные данные [Миронова и др., 2006]

На верхней диаграмме нанесены условия кристаллизации для высокомагнезиальных базальтов, на нижней – для глиноземистых. Хорошо видно, что ранние этапы кристаллизации магнезиальных и глиноземистых базальтов Ключевского вулкана практически совпадают.

Разница в условиях кристаллизации начинается примерно с 6 кбар (глубина 20–22 км). Высокомагнезиальные базальты продолжают равномерно остывать при уменьшении давления, что интерпретируется как непрерывный подъем порции магмы без остановки в промежуточных очагах. Температура, при которой порции магмы достигали поверхности, оценивается в 1130–1140 °С. Глиноземистые базальты остывают с 1200 до 1130 °С в диапазоне давлений 6–4 кбар, что может говорить о существовании промежуточного очага на соответствующих глубинах.

Таким образом, одна и та же родоначальная магма может подниматься без фракционирования в промежуточном очаге, формируя высокомагнезиальные базальты, и попадать в промежуточный очаг, за счет фракционирования в котором формируются глиноземистые и высокоглиноземистые базальты. В случае Ключевского вулкана этот промежуточный очаг не может быть очень большим. Иначе все порции магмы поступали бы из него и на поверхности не появлялось бы высокомагнезиальных базальтов. Следует отметить, что все высокомагнезиальные базальты Ключевского вулкана фиксируются в побочных прорывах, на склонах вулкана или даже у его подножия. Если предполагаемый магматический очаг находится непосредственно под вершиной, то околовершинные извержения не могут быть представлены высокомагнезиальными базальтами, а должны быть глиноземистыми или высокоглиноземистыми, что мы и наблюдаем.

Интересно, что исследованные образцы отражают извержения в диапазоне последних 2,5 тыс. лет. Таким образом, магматическая система Ключевского вулкана очень постоянна во времени, все магмы проделывают свой путь примерно с одной и той же скоростью, так как с одной и той же скоростью происходит остывание порций магм.

Обсуждение результатов исследования расплавных включений в оливине базальтов Ключевского вулкана вызвало большую дискуссию о применимости метода расплавных включений для реконструкций составов расплава и условий кристаллизации. Главным аргументами против применимости расплавных включений являются:

1) несоответствие составов оцененных расплавов составам пород;

2) широкие вариации составов расплавных включений по сравнению с составами пород.

Эти несоответствия наглядно показаны на рис. 8.13.

Действительно, вариации составов стекол при одном и том же содержании MgO гораздо больше, чем вариации составов пород. По всей видимости, это связано с двумя основными факторами:

1) аналитические ошибки локальных методов всегда больше, чем валовых;

2) составы расплавных включений отражают локальные флуктуации составов расплавов в магме и подвержены многим другим локальным эффектам, которые влияют на каждое конкретное включение во время и после его консервации.

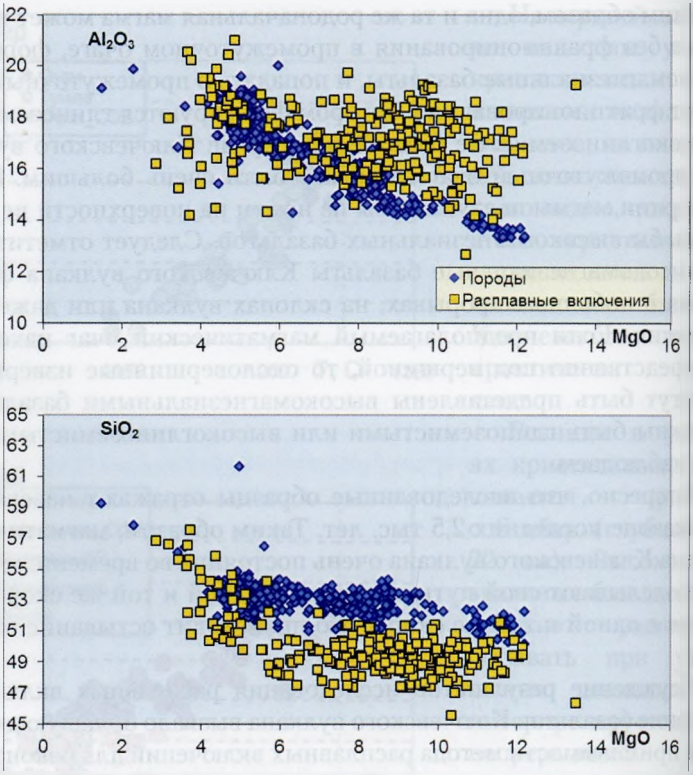


Рис. 8.13. Составы магматических расплавов, оцененные по расплавным включениям в оливине, в сравнении с составами пород. Составы расплавов по неопубликованным данным [Миронова и др., 2006], составы пород из [Арискин и др., 1995; Portnyagin et al., 2007]

Эта особенность методов изучения расплавных включений не позволяет использовать определения составов расплавов по единичным включениям и требует статистической обработки полученных результатов.

Чтобы понять причины систематических отличий составов расплавов от составов пород, необходимо рассмотреть расплавные включения в плагиоклазах базальтов Ключевского вулкана. Как было показано выше, плагиоклаз начинал кристаллизоваться на поздних

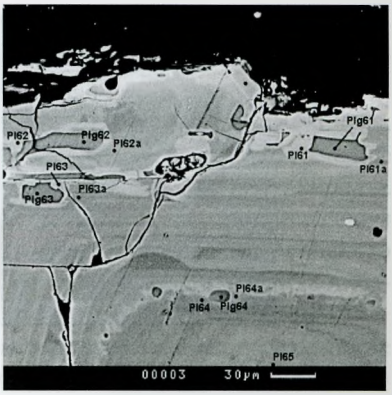


Рис. 8.14. Эмульсионные расплавные включения в плагиоклазе. Поток Апахончич, вулкан Ключевской [Плечов и др., 2000]

этапах эволюции магмы Ключевского вулкана, т. е. включения в нем могут отражать составы магматических расплавов, существовавших при давлениях ниже 4–6 кбар.

Расплавные включения в плагиоклазе преимущественно эмульсионные, и в них фиксируются стекла дацитового и риолитового состава.

Предполагается, что расплав кислого состава образовался за счет частичного плавления пород стенок магмовода. Попадая в базальтовую магму в виде отдельных капель, этот расплав становится значительно перегретым относительно собственного ликвидуса и не может кристаллизоваться. Времени подъема магмы к поверхности, по-видимому, недостаточно для смешения или растворения риолитовых капель с базальтовой магмой. Поскольку мы не наблюдаем кислых расплавных включений в оливинах и клинопироксенах, можно заключить, что на ранних этапах эволюции магматической системы Ключевского вулкана риолитовые расплавы не образуются или, по крайней мере, не захватываются в виде расплавных включений. Таким образом, валовые составы пород Ключевского вулкана будут складываться из составов той базальтовой магмы, которая поднимается по магмоводу, и добавки риолитового расплава за счет частичного плавления стенок магмовода.

Добавление 15% риолитового расплава (полученного усреднением составов расплавных включений в плагиоклазе) к составам расплавных включений в оливинах позволяет ликвидировать разницу между составами пород и расплавных включений по содержанию SiO_2 и $Al2O_3$ при одинаковом содержании MgO (рис. 8.15).

Таким образом, в расплавных включениях в минералах из базальтов Ключевского вулкана зафиксированы составы реальных магматических расплавов различных стадий фракционирования, а составы

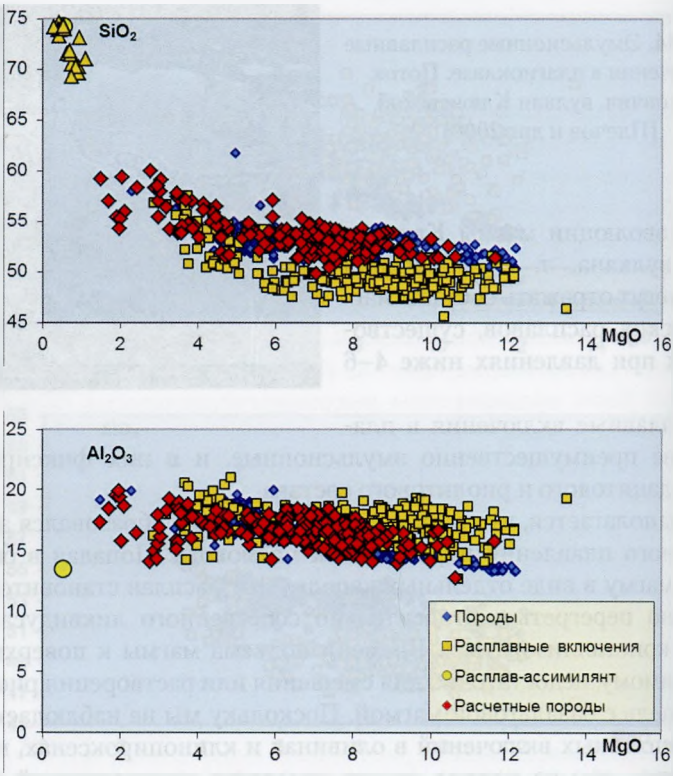


Рис. 8.15. Соотношение составов магматических расплавов и пород Ключевского вулкана с учетом 15% ассимиляции риолитового расплава, зафиксированного в расплавных включениях в плагиоклазе. Обозначения те же, что на рис. 8.13, треугольники на верхней диаграмме показывают составы эмульсионных расплавных включений в плагиоклазе потока Апахончич, кружок на нижней диаграмме – усредненный состав этих включений. Красные ромбики показывают расчетные составы пород: составы расплавов, зафиксированных в оливинах + 15% риолитового расплава-ассимилянта, определенного по расплавным включениям в плагиоклазах

пород, даже самых магнезиальных и низкокремнеземистых, отражают совокупный результат фракционирования, кумуляции и ассимиляции кислой магмы.

Пример 3. Вулкан Сьерро-Негро (Никарагуа)

Еще одним наглядным примером, показывающим различия между составами магматических расплавов и изверженных пород, является вулкан Сьерро-Негро [Portnyagin et al., 2012]. Он возник в 1850 г. и за 160 лет своей деятельности извергался как минимум 23 раза. Все извергшиеся породы представляют собой низкокалиевые базальты. Вкрапленники представлены оливином (Fo_{72-81}), клинопироксеном ($En_{45}Wo_{38}Fs_{16}$ – $En_{41}Wo_{45}Fs_{14}$) и крупными кристаллами основного плагиоклаза (An_{85-96}). В некоторых образцах отмечены редкие вкрапленники титаномагнетита.

На рис. 8.16 показаны составы расплавных включений в оливине и составы матричных стекол в сравнении с валовыми составами извергшихся базальтов. Хорошо видно, что составы расплавных включений не соответствуют составам пород. Если построить тренд кристаллизации по расплавным включениям и матричным стеклам, он будет значительно отличаться от тренда пород, а в случае с глиноземом иметь противоположную направленность (в породах содержания глинозема растут с уменьшением содержаний магния, а в расплавных включениях и матричных стеклах уменьшаются).

Для исследования из образцов тефры были

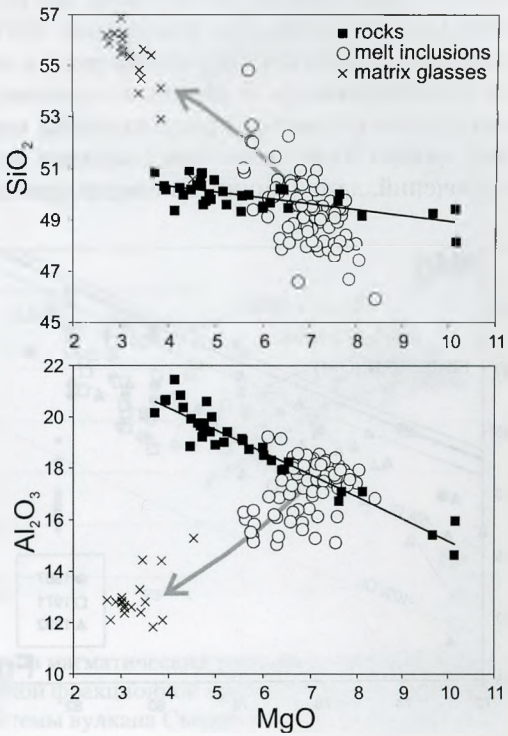


Рис. 8.16. Соотношение составов пород, расплавных включений в оливине и матричных стекол для извержений 1867, 1971, 1992 гг. магматической серии вулкана Сьерро-Негро, Никарагуа по [Portnyagin et al., 2012]

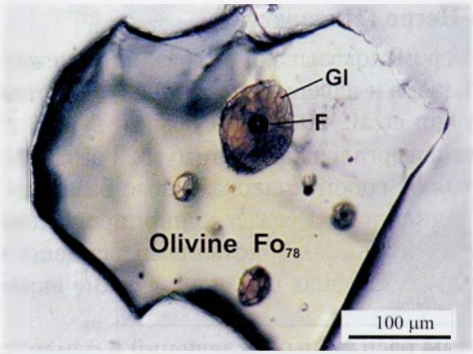


Рис. 8.17. Стекловатые расплавные включения в оливине. Извержение 1995 г. вулкана Сьерро-Негро, Никарагуа [Portnyagin et al., 2012]: Gl – стекло; F – газовый пузырек во включении

отобраны монофракции оливина, в которых изучались крупные стекловатые расплавные включения (рис. 8.17). Какие-либо процессы, кроме кристаллизации оливина на стенки, в таких включениях предположить сложно.

Рисунок 8.18 показывает оценку количества оливина, кристаллизовавшегося на стенки включений, для различных извержений вулкана Сьерро-Негро. Для извержения 1867 г. хорошо видна зависимость количества кристаллизовавшегося на стенки оливина от состава оливина-хозяина. В ранних включениях (с более магнезиальным минералом-хозяином) кристаллизация оливина на стенки включения прошла более полно, чем в поздних включениях. В большинстве включений, даже ранних, на стенки кристаллизовалось не более 5% расплава включения, т. е. этот процесс не мог кардинально поменять их состав.

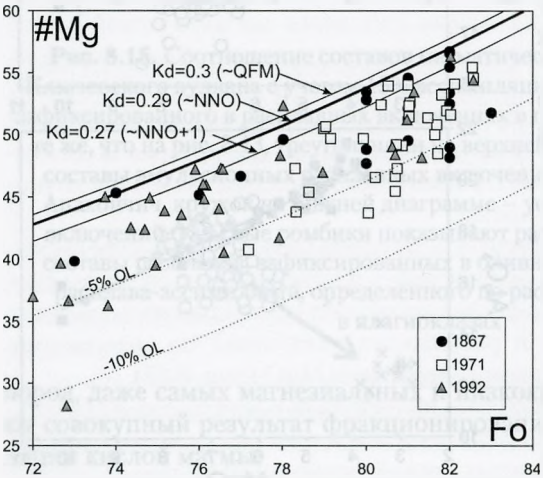
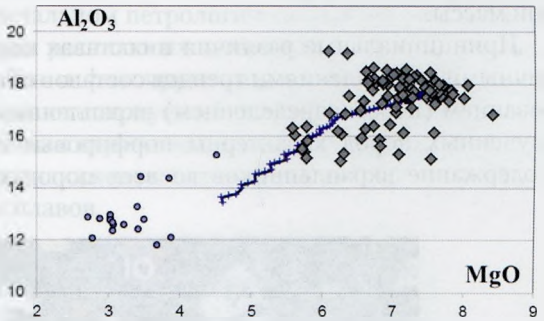


Рис. 8.18. Связь магнезиальности стекол в расплавных включениях и оливина-хозяина. Сплошной черной линией показано равновесие между расплавом и оливином при Kd = 0,29, примерно соответствующему фугитивности кислорода на уровне буфера NNO [Portnyagin et al., 2012]

Зная составы расплавных включений можно, легко реконструировать составы захваченных расплавов (например, используя Petrolog3).

Для реконструкции состава родоначального расплава обычно усредняются составы расплавов в наиболее ранних вкрапленниках. В данном случае это вкрапленники оливина Fo_{82-83}. Оценка давления проводилась по содержанию в расплаве H_2O и CO_2. Измеренные содержания воды в расплавных включениях в оливине Fo_{82-83} составляют 4,3–4,7 мас.%, содержания CO_2 – около 700 ppm, что соответствует давлению 250–300 МПа [Portnyagin et al., 2012]. Оценка равновесия минералов с родоначальным расплавом при этих условиях с помощью программы Petrolog3 показывает, что этот расплав был близок к оливин-плагиоклаз-клинопироксеновой котектике. Другими словами, оценка родоначального расплава по расплавным включениям находится практически в идеальном соответствии с данными петрографического изучения образца.

Зная состав родоначального расплава, имея оценки давления, содержаний воды и фугитивности кислорода, мы можем промоделировать кристаллизацию этого родоначального расплава. На рис. 8.19 показаны результаты такого моделирования.



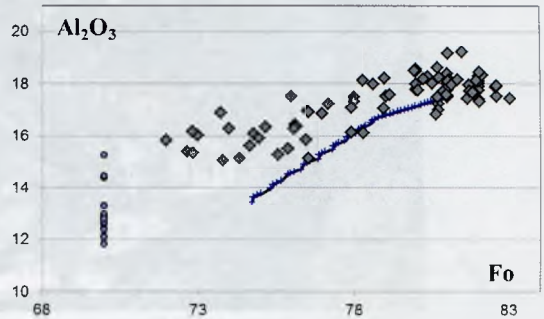


Рис. 8.19. Сравнение составов магматических расплавов с результатами моделирования полибарической фракционной кристаллизации в Petrolog3 для магматической системы вулкана Сьерро-Негро, Никарагуа

Для оливина, клинопироксена и плагиоклаза были выбраны модели [Danyushevsky, 2001], так как они учитывают влияние воды на температуры кристаллизации. Была задана фугитивность кислорода на уровне кислородного буфера NNO, начальные содержания воды 4,3 мас.%, стартовое давление 2,5 кбар и режим полибарической кристаллизации с уменьшением давления на 40 бар при падении температуры кристаллизации на 1 градус.

На рис. 8.19 линией показаны рассчитанные составы расплавов при моделировании полностью фракционной кристаллизации 60% родоначального расплава. При этом образовалось 7,15; 33,4; 18,1 % масс. оливина, плагиоклаза и клинопироксена соответственно. Моделирование удовлетворительно описывает тренды кристаллизации, зафиксированные в расплавных включениях и составе стекла основной массы.

Принципиальные различия в составах пород и расплавов с различными направлениями трендов составов объясняются фракционированием (перераспределением) вкрапленников в магмах. Для всех изученных пород характерны порфировые структуры (рис. 8.20). Содержание вкрапленников во всех породах примерно постоянно

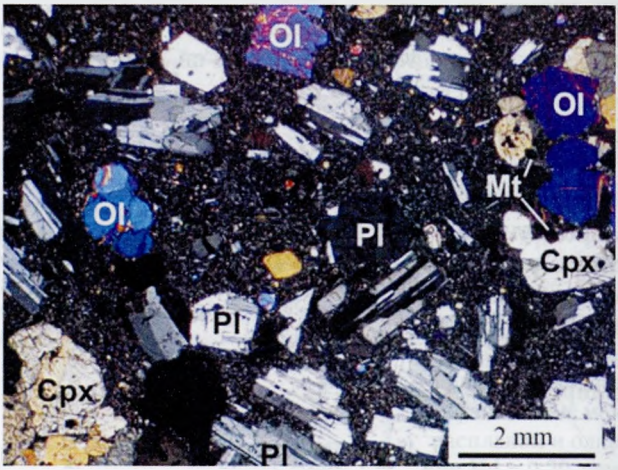


Рис. 8.20. Характерная структура базальтов вулкана Сьерро-Негро, Никарагуа [Portnyagin et al., 2012]: Pl – плагиоклаз; Ol – оливин; CPx – клинопироксен; Mt – титаномагнетит

(около 35 % об.). При рассчитанной степени кристаллизации родоначального расплава не менее 60% это означает, что существенная часть вкрапленников фракционировала и их количество в каждой отдельной породе отражает степень кумуляции вкрапленников, а не степень кристаллизации магмы. Получается, что обратная корреляция содержаний алюминия и магния в породах является лишь отражением относительного содержания вкрапленников плагиоклаза и железомагнезиальных минералов, а высокоглиноземистые составы пород (> 18,20 % мас.) объясняются накоплением вкрапленников плагиоклаза в данных породах по отношению к фракционировавшим вкрапленникам оливина и клинопироксена.

Мы рассмотрели два примера вулканических серий, в которых составы расплавных включений не соответствуют составам пород. В обоих случаях при детальном петрологическом изучении выяснилось, что именно составы расплавных включений отражают составы магматических расплавов и фиксируют ход кристаллизации, тогда как составы пород отражают совокупный результат смешения, селективного фракционирования вкрапленников, ассимиляции и многого другого, что дает крайне искаженные представления о составе реальных магматических расплавов.

Использованная литература

1. *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.
2. *Миронов Н.Л.* Происхождение и эволюция магм Ключевского вулкана, Камчатка, по данным изучения расплавных включений в оливине: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 2009. 24 с.
3. *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. № 1. С. 51–69.
4. *Плечов П.Ю., Миронов Н.Л., Плечова А.А., Хубуная С.А.* Особенности химического состава и образования расплавных включений в плагиоклазах потока Апахончич, влк. Ключевской (Камчатка) // Геохимия. 2000. № 1. С. 39–47.
5. *Тетроева С.А., Плечов П.Ю.* Петрология пород Камбального вулкана по данным изучения расплавных включений // Труды ВНИИСИМС.

Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. 2000. Вып. XVI. С. 313–321.

6. *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 (H_2O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. // Earth and Planetary Science Letters. 2007. № 255. P. 53–69.
7. *Portnyagin M.V., Hoernle K., Mironov N.L.* Contrasting compositional trends of rocks and olivine-hosted melt inclusions from Cerro Negro volcano (Central America): implications for decompression-driven fractionation of hydrous magmas // Int J Earth Sci (Geol Rundsch). 2012. doi:10.1007/s00531-012-0810-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Лекция 1. История развития методов изучения флюидных и расплавных включений 6

Лекция 2. Базовые определения, рост кристаллов и механизмы образования включений 28

Лекция 3. Морфология включений. Обратимые изменения во включениях после захвата 64

Лекция 4. Типизация эффектов, влияющих на состав расплавных включений 105

Лекция 5. Аналитические методы, используемые при изучении расплавных и флюидных включений 147

Лекция 6. Аппаратура для проведения экспериментов с включениями и поведение включений при эксперименте 189

Лекция 7. Расчетные методы оценки условий существования магматических расплавов 222

Лекция 8. Применение методов изучения включений для исследования магматических процессов 242

Павел Юрьевич Плечов

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Книга издана в авторской редакции.

Оригинал-макет подготовлен в Издательстве «КДУ».

Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная
Объем 17 печ. л. Печать цифровая
Тираж по требованию

«Издательство „КДУ“», 119234, Москва а/я 587.
тел./факс: (495) 638-57-34
e-mail: kdu@kdu.ru, http://www.kdu.ru

Отпечатано в типографии Издательства «КДУ»
тел./факс: (495) 638-57-34
e-mail: press@kdu.ru

П. Ю. ПЛЕЧОВ

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

В представленной книге впервые за последние 20 лет систематически рассматриваются методы изучения флюидных и расплавных включений.

Первые главы вводят читателя в удивительный мир флюидных и расплавных включений, затем последовательно излагаются базовые методики их изучения и определения важнейших характеристик минералообразующих процессов. В заключительной части приведен ряд примеров применения описанных методов, демонстрирующих петрологическое значение данных, полученных с помощью флюидных и расплавных включений.

Книга адресована студентам высших учебных заведений, обучающихся по направлениям петрология, минералогия, месторождения полезных ископаемых, но будет интересна и широкому кругу специалистов в области геологии и материаловедения.

ISBN 978-5-906226-70-9

9 785906 226709 >