

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
МЕТОДОВ
ТЕРМОБАРО-
ГЕОХИМИИ
ПРИ ПОИСКАХ
И ИЗУЧЕНИИ
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРО- ГЕОХИМИИ ПРИ ПОИСКАХ И ИЗУЧЕНИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Под редакцией члена-корреспондента АН СССР Н. П. Лаверова

3851

МОСКВА "НЕДРА" 1982



Библиотека



Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений/М-во геологии СССР, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т минер. сырья. Под ред Н.П. Лаверова. М., Недра, 1982, 240 с.

Дана характеристика современного состояния термобарогеохимических методов исследования минерального сырья. Рассмотрена принципиальная возможность применения конкретных методов в решении различных геолого-генетических задач. Показаны пути использования термобарогеохимических исследований при поисках, оценке и изучении разнообразных типов рудных месторождений.

Редакционная коллегия:

Н.П. Лаверов (гл. редактор, Мингео СССР), Д.Н. Хитаров (зам. гл. редактора, ВИМС), Н.П. Ермаков (МГУ), В.С. Балицкий (ВНИИСИМС), Г.Б. Наумов (ГЕОХИ), В.И. Рехарский (ИГЕМ), С.В. Соколов (ВИМС)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ПРИ ПОИСКАХ И ИЗУЧЕНИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Редактор издательства А.М. Поступова

Переплет художника К.В. Голикова

Художественный редактор Е.Л. Юрковская

Технический редактор Л.С. Гладкова

Корректор В.А. Бобринская

Оператор И.В. Севалкина

Н/К

Подписано в печать 16.04.82. Т-09701. Формат 60×90¹/16. Бумага офсетная №1
Набор выполнен на наборно-пишущей машине типа ИБМ "Композер". Печать
офсетная. Усл.печ.л. 15,0. Усл.кр.-отт. 15,0. Уч.-издл. 18,73. Тираж 1000 экз.
Заказ 739. /12536 – 14. Цена 3 р. 20 к. Заказное

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", 103633, Москва, К – 12,
Третьяковский проезд, 1/19

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
г. Тула, проспект Ленина, 109.

Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья.

И — 1904020000 — 477
043(01) — 82 Заказное

© Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС),
1982

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Проблема повышения эффективности поисков новых источников минерального сырья стала важнейшей задачей геологоразведочных работ в стране. Именно поэтому совершенствованию научных основ и внедрению новых методов поисков все большее внимание уделяют специалисты, занятые решением практических задач.

В изданных ранее работах, посвященных термобарогеохимическим исследованиям, основное внимание, как правило, уделялось вопросам расшифровки физико-химических условий рудообразования. Настоящая работа посвящена рассмотрению современного состояния методов термобарогеохимии и их использования при поисках и изучении месторождений полезных ископаемых. В ней освещаются новые методические разработки в области термобарогеохимии и на конкретных примерах показаны практические результаты их использования при поисках и изучении месторождений полезных ископаемых. Уделено внимание новым техническим средствам исследований, созданным в последние годы.

В решениях XXVI съезда КПСС поставлена задача в еще большей мере направить развитие науки и техники на повышение эффективности производства. Роль научных геологических исследований в развитии минерально-сырьевой базы страны в XI пятилетке, несомненно, возрастет. Именно поэтому потребуется поднять на новый, более высокий уровень фундаментальные геологические исследования, шире использовать их достижения для решения прикладных задач.

Естественно, что в предлагаемой работе не могли найти отражение все результаты выполненных в нашей стране исследований в рассматриваемой области. При ее составлении были в основном использованы материалы, рассмотренные на специальном семинаре, посвященном проблеме использования методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений, проведенном в 1981 г. Ознакомление с этой работой широкого круга специалистов, на наш взгляд, будет содействовать дальнейшему внедрению в производство достижений термобарогеохимии, поможет повысить научный уровень изучения условий формирования рудных месторождений и соответственно — эффективность геологоразведочных работ.

Н.П. ЛАВЕРОВ

УДК 550.84 + 548.4

В.С. СОБОЛЕВ

О СОСТОЯНИИ И ЗАДАЧАХ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Термобарогеохимические исследования, связанные с изучением включений минералообразующей среды, благодаря работам Н.П. Ермакова и его учеников несомненно занимают сейчас одно из ведущих мест в сфере геологических наук как в нашей стране, так и за рубежом. В отчетном докладе ЦК КПСС XXVI съезду КПСС Л.И. Брежнев указал, что наука должна быть постоянным возмутителем спокойствия. Поэтому необходимо постоянно отражать не только достигнутые успехи, но и недостатки, отмечая в особенности те области, где намечается отставание и где следует интенсифицировать свои усилия.

Не рассматривая подробно все методы термобарогеохимии, отметим лишь главные, новые моменты в их развитии и использовании. За последние годы особенно большие успехи были достигнуты в изучении расплавных включений в горных породах (как стекловатых, так и раскристаллизованных), которые мы теперь научились достаточно хорошо различать в полнокристаллических глубинных образованиях. Сделано очень много не только в области термометрии, но и в области изучения состава этих включений. Однако следует отметить, что несмотря на большую работу, проделанную советскими исследователями, именно в изучении состава расплавных включений мы начинаем отставать от зарубежных коллег по числу определений состава. За рубежом исследователи смогли успешно использовать возможности работы с микрозондами. Во Франции разработан специальный лазерный микроанализатор, который позволяет, не вскрывая включений, проводить газовый анализ, вплоть до анализа изотопов. Очень интересные исследования ведутся с помощью ионных микрозондов. Современная техника позволила зарубежным ученым выполнить ряд интересных исследований. В качестве примера можно привести опыты Р. Клокьянти по косвенному определению воды при раскристаллизации включений в липаритах, в ходе которой был получен биотит, а также исследования Э. Роддера, изучавшего включения углекислоты в магматических бомбах с высоким (до $5 \cdot 10^8$ Па) внутренним давлением. Очевидно, надо более эффективно бороться за внедрение самой передовой техники. Однако при этом не надо забывать и о теории, так как в последнее время выяснилось, что ряд вопросов являются гораздо более сложными, чем предполагалось ранее. По-видимому, при высоких температурах может происходить диффузия отдельных компонентов, а в некоторых случаях — образование водорода за счет реакции системы с железом.

Советские исследователи, не располагая достаточным количеством современной техники, непрестанно совершенствуют термометрические камеры для изучения включений, что позволяет вести термометрические исследования на более высоком уровне, чем за рубежом. Надо отметить также, что определение состава включений за рубежом часто ведется в отрыве от метода гомогенизации, что затрудняет полноценное использование полученных данных для теоретических построений, а в некоторых случаях приводит к неправильным заключениям.

Большие успехи достигнуты в определении флюидных составляющих. Прежде всего следует отметить, что в последнее время удалось некосвенно, а непосредственно диагностировать воду в составе расплавных включений. Это чрезвычайно важное достижение. Из индивидуальных включений удалось определить также некоторые газы. Но и здесь есть досадные упущения. В частности, метаморфогенные включения с углекислотой впервые исследовались советскими учеными, но дальнейшее их изучение более детально выполнено зарубежными учеными. Необходимо ликвидировать отставание в изучении газовой составляющей включений, потому что, вероятно, именно исследование газов как в магматических, так и в различных гидротермальных включениях имеет особенно большое значение для решения прикладных проблем.

Теперь уже ни у кого не вызывает сомнения, что методы термобарогеохимии и исследование включений приносят часто очень большую пользу для решения конкретных задач, связанных с изучением месторождений. Однако надо вести дальнейшие исследования, чтобы достичь такого уровня работ, когда можно было бы конкретно сказать: это крупное месторождение, или этот пегматитовый шток, или эта жила открыты только благодаря методам термобарогеохимии, а без них они не были бы открыты. Насколько известно автору, примеры таких открытых уже есть. И их следовало бы шире пропагандировать. Но на этом успокаиваться нельзя. Надо, чтобы таких примеров было больше. Надо, чтобы всем было ясно, что методы термобарогеохимии — это уникальные методы, которые дают непосредственные объективные ответы на многие вопросы. Надо работать, постоянно прибегая к новым методам, все время идти вперед, тесно увязывая решение сложных теоретических проблем с решением прикладных задач.

Помещенные в этом сбнике статьи очень полезны и нужны и будут способствовать дальнейшему продвижению по пути усовершенствования теории и ее приложения непосредственно к практическим задачам.

В заключение хочу упомянуть о тех критических замечаниях, которые были высказаны в наш адрес на Международном геологическом конгрессе в Париже в 1980 г. Президент Международной ассоциации исследователей включений Э. Роддер косвенно упомянул о не совсем точном и правильном применении советскими исследователями методов определения давления. Некоторые из его критических замечаний имеют под собой реальную основу. На эту критику советским ученым необходимо дать развернутый ответ в печати. Но для этого нашим исследователям необходимо работать еще более упорно, повышать технические возможности и теорети-

ческий уровень работ, шире использовать методы термобарогеохимии для решения практических задач.

Автор убежден, что советские исследователи в области термобарогеохимии по-прежнему будут находиться во главе этой развивающейся отрасли науки, будут постоянно повышать теоретический и прикладной уровень исследований, способствуя обнаружению новых запасов полезных ископаемых.

УДК 549.08 + 548.4

Т.М. СУЩЕВСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ К АНАЛИЗУ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Сравнительно недавно (примерно 20 лет назад) анализ природных и синтетических материалов осуществлялся в основном методами так называемой мокрой химии, которые, как подчеркивает У. Пиккеринг [7], ныне громко называются классическими. В век технической революции в аналитической химии при анализе микрообъектов и микроконцентраций произошла и происходит замена этих трудоемких, длительных и часто малочувствительных методов на инструментальные физические методы, оснащенные сложнейшей аппаратурой. Одновременно происходит вытеснение химиков-аналитиков физиками-прибористами, так что можно, очевидно, констатировать, что в настоящее время в рассматриваемом направлении наибольших успехов можно достигнуть, организуя работу геохимиков, петрологов и минералогов в тесном контакте с физиками, владеющими новейшими методами.

Аналитические методы, имеющие отношение к анализу природных микрообъектов, каковыми являются включения минералообразующей среды, представлены ниже.

Группа методов	Основные методы
A Основаны на реакциях в растворах	Кислотно-основное титрование Комплексометрическое титрование Нефелометрия
B Основаны на поглощении излучения	Атомно-абсорбционная спектрофотометрия ИК-спектрофотометрия
В Электроаналитические методы	Потенциометрия Полярография

Группа методов	Основные методы
Г Основаны на испускании излучения	Пламенная фотометрия Эмиссионная спектроскопия Электронный микропромежуток
Д Основаны на использовании магнитного поля	Масс-спектрометрия

Рассмотрим последовательно, какое применение находят различные методы в анализе состава включений, каковы перспективы их применения. Проиллюстрируем работу результатами наиболее интересных исследований, выполненных с помощью того или иного метода. Отметим, что число всех вышедших работ по составу включений, в которых использовались инструментальные методы анализа, достаточно велико. Однако обстоятельно обоснованных работ как по объекту, так и по методу сравнительно мало.

Группа А-методов, основанных на реакциях в растворах, собственно не относится к инструментальным методам. Однако при анализе состава растворов включений в минералах гидротермального генезиса методом водных вытяжек ряд методик еще широко применяется. Это определения сульфат-, бикарбонат- и карбонат-ионов [11], определение Ca и Mg [6], нефелометрическое определение хлорид-иона. Анализ требует значительных количеств раствора (а, следовательно, и содержащего включения минерала), малочувствителен, в некоторых случаях неспецифичен. В настоящее время происходит замена этих методов: Ca и Mg определяются в основном методом атомной абсорбции, Cl и S_{сульф} — потенциометрически. К сожалению, в серийном анализе растворенные ионные формы угольной кислоты не могут быть пока определены никаким другим методом.

Группа Б-методов, основанных на поглощении излучения, полностью может быть отнесена к инструментальным методам анализа. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (AAS) нашла широкое распространение в определении большого числа элементов в водных растворах. Метод характеризуется высокой чувствительностью и экспрессностью, описан во множестве руководств и публикаций специального характера, что позволяет нам здесь не останавливаться на его общих характеристиках. Применение AAS в анализе состава включений — это анализ водных вытяжек из газово-жидких включений на основные катионы (Na, K, Ca), на редкие и подчиненные элементы (Li, Rb, Cs, Mg и др.). Совершенно очевидно, что AAS является основным методом определения состава жидкой фазы включений при вскрытии, по водным вытяжкам, по всем основным и подчиненным компонентам, кроме анионогенных.

Применение ИК-спектрометрии к анализу вещества включений рассмотрено в работах некоторых советских [2] и французских авторов [13]. Однако каких-либо значительных исследований с помощью этого

метода не выполнено. В работах, которые мы упомянули выше, показано, что метод в принципе может быть использован для недеструктивного анализа основных компонентов флюидных включений, таких как углекислота, вода, различные органические соединения. Подчеркивается его специфичность, быстрота измерений.

Группа электроаналитических В-методов в настоящее время широко применяется для анализа состава включений. Область применения — состав жидкой фазы газово-жидких включений в минералах гидротермального генезиса. Потенциометрическое определение хлорид- и фторид-ионов (с ион-селективными электродами), несомненно, имеет преимущество перед остальными методами определения этих компонентов в растворах водных вытяжек из включений: высокая чувствительность, избирательность в случае применения микроячеек позволяет определять Cl^- и F^- из малых (до 1 мл) объемов раствора во всем интервале концентраций, реальных для растворов включений в минералах гидротермального генезиса.

Показана возможность и проведены первые измерения на природном материале: потенциометрическое определение сульфидной серы в водных вытяжках из включений при их вскрытии в инертной атмосфере [5]. Вполне понятно, что оценка концентрации сульфидной серы в рудообразующем процессе представляет большой интерес. В качестве примера изучался состав включений в кварце в пределах оловорудных месторождений, характеризующихся широким развитием сульфидной минерализации (арсенопирит — пиротин — халькопирит), сопровождающей формирование касситеритового оруденения. Установлен интервал концентраций $\text{S}_{\text{сульф}} : 10^{-3} - 10^{-4}$ М. Метод имеет неоспоримые преимущества по чувствительности перед остальными способами определения серы в растворах включений и, по-видимому, в будущем найдет более широкое применение при анализе состава водных вытяжек.

Полярография и метод инверсионной вольтамперометрии были применены в работах [12, 9] для определения концентрации ряда рудных элементов (Pb , Cu , Ag , Au). В обеих работах использовался ординарный гидротермальный рудоносный кварц; при этом были предприняты попытки оценить загрязнения и избежать их как за счет материала, так и в процессе работы. Анализ проводился из водных (Pb , Cu , Ag) и солянокислых вытяжек при вскрытии включений из навесок порядка 2 г. Данные этих работ свидетельствуют о возможности определения этими методами редких и рудных элементов рудоносных растворов, причем число измеряемых элементов может быть расширено (исключается группа элементов-гидролизаторов, выпадающих при вскрытии включений и приготовлении водных вытяжек Mn , Fe , Sn и др.). Необходимое условие такого рода исследований (использующих вскрытие включений) сводится к тому, чтобы измеряемое количество рудного элемента находилось именно в растворе включений. Другое условие предусматривает правильность определения воды включений, что часто представляет серьезную проблему для образцов рудоносного кварца из-за присутствия органического вещества [1].

В группе методов Г, основанных на измерении испускаемого излучения, наиболее простыми, широко доступными и общеизвестными являются пламенная фотометрия и эмиссионная спектроскопия. В настоящее время эти методы вытесняются более производительными, более чувствительными и универсальными, что не исключает возможности их использования для решения ряда ординарных задач при анализе состава включений (например, определение щелочных элементов в водных вытяжках).

Электронный микрозонд — один из наиболее успешно развивающихся современных физических методов анализа вещества, в том числе и включений. Область его применения — анализ твердых фаз включений, стекол и минералов-узников. В последнее время сделаны успешные попытки при определении концентрации ряда элементов в растворах флюидных включений. Отметим, что если сначала микрозонд использовали в целях диагностики твердых фаз включений, то теперь с его помощью решаются принципиальные вопросы геохимии и петрологии. Разнообразны работы, проводимые в этом направлении сибирской школой исследователей включений. В качестве примера сошлемся на работу [8], где решалась сложная петрологическая задача по определению состава включений расплавов в минералах-вкрапленниках гаюин-содалитового сиенит-порфира для выявления закономерностей и последовательности в изменениях состава кристаллизующейся среды. В результате сделано предположение о генезисе при смешении магм разного состава.

Широко известны результаты работ Э.Роддера в соавторстве с П.Уайбленом по анализу состава включений в лунном грунте. Проведены не только идентификация и определение состава фаз во включениях, но также рассмотрены такие генетические вопросы, как несмесимость лунных магм. Установлено, что две несмешивающиеся силикатные жидкости имеют различный состав: одна близка к калиевому граниту, другая — пироксениту [23].

Работа по термометрии и определению состава расплавных включений в магнезиальных оливинах из мономинеральной фракции реголита "Луны-24", парагенезис и происхождение которых ранее были не известны, проведена в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) АН СССР [26]. Полученные термометрические и микрозондовые результаты позволили установить, что исследованная группа магнезиальных оливинов кристаллизовалась при температуре 1300 — 1350 °С в условиях смешения ультраосновной и базальтовой магм.

Широкое применение электронного микрозонда при проведении петрологических работ, использующих расплавные включения, привело к появлению значительных результатов во Франции. Р. Клокъятти и др. опубликовали серию работ, в которых петрологические выводы построены на глубоком термометрическом, фазовом и химическом изучении вещества включений в минералах магматических пород. В работе Р. Клокъятти и Н. Красова [15] проведено исследование включений во вкрапленниках плагиоклазов лав вулкана Карымский.

Использование электронного микрозонда для анализа состава газово-жидких включений пока еще ограничено. В работах Е.И. Доломановой и др. [10] на материале оловорудных месторождений гидротермального генезиса показана возможность качественной идентификации состава, выявлены широкая гамма главных и второстепенных компонентов во включениях. Однако, к сожалению, в этих работах не было сделано попыток перехода к количественному определению компонентов в жидкой фазе. Такая работа была поставлена и выполнена в Гарвардском университете (США) и в Геологическом институте в Улан-Удэ. Их появление внесло существенный вклад в развитие техники измерения состава включений. В работе Т. Цуя и Х.Холланда [28] для крупных газово-жидких включений (~ 100 мкм) были измерены концентрации Na, Mg, Mn, Cu относительно концентрации Ca; кроме того, с учетом данных по криометрии были рассчитаны индивидуальные концентрации ионов. Для этих же образцов проводилось сравнение с результатами, полученными ранее при изучении состава по водным вытяжкам, а также установлена сходимость в пределах интервала концентраций по Ca и Na. В работе Ю.Н. Ишкова и Ф.Г. Рейфа [3] определялись Be, B, Cu, Zn, Fe, Al, Mn в жидкой фазе включений объемом $n \cdot 10^{-8}$ мл. Для кварца продуктивной стадии Джидинского месторождения путем сравнения с эталонными сериями на искусственных включениях оценена концентрация (в г/л): железа 30, марганца 40, бора 3, цинка 15.

К рассматриваемой группе методов примыкает метод нейтронной активации (в таблице не отражен) — наиболее перспективный в количественном элементном анализе состава газово-жидких включений на многие компоненты, включая металлы, редкие и рассеянные элементы. Среди работ по включениям, выполненных этим методом, можно выделить обзорные и методические [16, 18, 19, 29], а также работы, в которых решались отдельные конкретные генетические задачи. Эти работы появились уже давно, поскольку нейтронная активация — один из самых чувствительных методов для определения ряда элементов [16, 22]. В связи с высокой чувствительностью на элементы группы галогенов проведены работы с целью выявления роли и участия вод морского генезиса в минералообразовании [22]. В методическом плане показано, что из массы флюида порядка 10^{-3} г количественно могут быть легко определены TR, Na, K, Cl, Br, W, Ta, Co, As, Sb. Имеются принципиальные ограничения в определении Mg, Ca, Fe, F, SO_4 , HCO_3 , HBO_2 [29], некоторые из них могут быть преодолены. Успешные в целом попытки применить метод в недеструктивном варианте, без вскрытия включений, наталкиваются, однако, на необходимость учитывать влияние состава матрицы, т.е. минерала-хозяина. Это часто трудно преодолимое препятствие, особенно если в анализе используется кварц рудных месторождений.

Из методов, основанных на использовании магнитного поля (группа Д), в анализе состава включений достаточно широко и давно применяется масс-спектрометрия. Имеются два аспекта в использовании метода: 1) для установления газового состава и 2) для измерения изотопных соотношений углерода, водорода, кислорода в жидкой фазе включений

в минералах гидротермального генезиса. Работы первого направления давно уже ведутся в ИГиГИ АН УССР (Львов) под руководством В.А. Калюжного [4] на примере магматических и пегматитовых образований Украины. Отметим также исследования Д.Музнова, Дж. Делани и др. (Гавайский университет США), использовавших этот метод для оценки роли летучих в образовании базальтовых расплавов различного типа [20]. Эта интересная в методическом и в генетическом плане работа позволила впервые оценить количество воды в разных типах базальтов и прийти к выводу о принципиальных различиях в условиях кристаллизации рифтогенных и островодужных толеитовых базальтов.

Анализ изотопных отношений для вещества включений проведен во многих работах, выполненных в США с участием Х.Омото и Р.Рая. Для примера сошлемся на работу по олово-вольфрамовому месторождению [21], где авторами получена обобщенная генетическая диаграмма зависимости стадийности процесса от изотопного соотношения водорода и соотношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Работы этого направления в настоящее время интенсивно развиваются.

Развитие аналитического приборостроения привело к созданию комплексных высокочувствительных быстрых методов на основе сложнейших аналитических машин, использующих и совмещающих принципы нескольких методов. Рассмотрим некоторые из них в дополнение к тем более простым методам, которые суммированы в приведенной выше таблице. Выделяются три таких метода, для которых опубликованы результаты первых работ по их использованию для анализа включений.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением выполнены две серии работ: Е.Роддером и Г.Росаско [24, 25] (Геологическая служба США, Вашингтон) и М.Делайе, Ф. Дамеленкуром и др. (Франция) [17], где приборы такого типа сконструированы и выпускаются серийно фирмой "Жобэн Ивонн". Показано, что метод позволяет проводить недеструктивный анализ отдельных включений и получать количественные данные по концентрации ионных и молекулярных форм элементов в веществе включений. Практически это единственный метод, позволяющий анализировать в точке одновременно различные формы углерода и серы в жидкой фазе включений и тем самым проводить оценку кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий минералообразующей среды. Ограничения метода выражаются в невозможности анализировать простые ионы в растворе, такие как K, Na, Ca, Cl.

Ионный зонд — один из новейших и, возможно, один из наиболее мощных аналитических приборов. Он позволяет проводить непосредственный анализ по массам из микрообъема твердого образца и является исключительно мощным методом в дополнение к рентгеновскому микронализму. Область его применения в анализе включений по существу та же, что и у обычного зонда, т.е. твердые фазы включений, стекло, минералы-узники. К факторам, которые отличают ионный зонд от электронного (или рентгеновского), относятся:

- 1) лучшая чувствительность обнаружения, типичное значение которой может быть менее одной миллионной доли;

2) более высокая чувствительность к легким элементам, таким как бор, углерод кислород и даже водород;

3) возможность получения профиля по глубине распределения элементов;

4) возможность использования для изотопного анализа.

В отличие от прибора с электронным зондом, который не разрушает образца, прибор с ионным зондом разрушает объект, что отражается на выборе образца и обращении с ним. Серийные приборы этого типа изготавливаются фирмами "Хитачи", "Камека". Первые исследования по включениям на приборе этого типа выполнены группой французских исследователей [14]. Ими изучались включения стекла в кварце латеритов и стекловатые включения в битовнатах. Измерены количественные соотношения основных компонентов в стекле включений, минеральных фаз самих пород и проведены сопоставления для выяснения закономерностей кристаллизации и генерации магм.

Эмиссионная спектроскопия с применением индукционной плазмы – один из наиболее новых методов, представляющий развитие эмиссионного спектрального анализа. Применительно к включениям метод использован в работе [27]. Авторами разработана специальная система ввода вещества газово-жидких включений в плазму. Используется декрепитационный способ вскрытия включений. Показана возможность одновременного определения до 40 элементов при декрепитации образца массой ~0,5 г гидротермального кварца или других минералов. Для одинаковых образцов проведено сравнение получаемых данных с результатами анализов, выполненных методом водной вытяжки. Величины такого анализа относительные, рассчитываются по отношению к натрию. Данный метод экспрессен и может быть использован при поисково-оценочных работах на рудоносных площадях.

Краткое рассмотрение методов исследования состава включений приводит к следующему. Наиболее перспективными в анализе твердых составляющих включений (стекол, минералов-узников, образований на стенках) являются методы микрозондирования с применением электронного и ионного микрозондов. В анализе газовой фазы включений для специальных исследований перспективно использование масс-спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением. Это не исключает развития и широкого использования при серийных определениях в поисково-оценочных работах метода газовой хроматографии.

В анализе жидкой фазы газово-жидких включений также следует выделить серийные измерения состава по водным вытяжкам. Здесь наиболее перспективно использование метода атомно-абсорбционной спектроскопии для определения катионогенных элементов и потенциометрии – для анионогенных. В специальных исследованиях возможно использование микрозонда, нейтронной активации. Для определения состава по отдельным включениям перспективно использование спектроскопии комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением и нейтронной активации.

В заключение необходимо подчеркнуть, что при определении состава включений никакой самый совершенный метод не может исключить ошиб-

ки и устранить сложности, связанные с подготовкой и извлечением вещества для анализа, равно как не исключаются ошибки, связанные с интерпретацией получаемых результатов. В то же время сложность и высокая цена современных аналитических машин требуют продуманной организации таких работ и четкой постановки научных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Э.С., Банникова Л.А., Сущевская Т.М. О некоторых ошибках анализа газов при термическом вскрытии включений в минералах. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1710 — 1716.
2. Бархударян Н.Б. Ик-спектральный метод определения содержаний углекислоты, углеводородов и воды в кварце. — В кн.: Теория и практика в термобарогеохимии. М., 1978, с. 218 — 221.
3. Ишков Ю.Н., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный микронализ жидкой фазы индивидуальных включений. — Геохимия, 1980, № 9, с. 1407 — 1411.
4. Калюжный В.А. Стадийность пегматитового процесса и вопросы генезиса акцессорных редкометальных минералов. — Геологический журнал, 1976, т. 36, вып. 1, с. 71 — 81.
5. Колпакова Н.Н., Миронова Г.Д. Возможности использования сульфидсеребряного электрода в геохимических исследованиях. — Геохимия, 1978, № 12, с. 1873 — 1876.
6. Москалюк А.А. Исследования включений растворов в минералах и породах. — Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1961, № 50, с. 117 — 129.
7. Пиккеринг У. Современная аналитическая химия. — Химия, 1977.
8. Результаты определения составов включений расплавов во вкраепленниках сиенит-порфира/В.С. Соболев, В.П. Костюк, Т.Ю. Базарова, Л.Н. Поспелова. — Докл. АН СССР, 1980, 251, № 2, с. 439 — 442.
9. Сущевская Т.М., Синякова С.И., Маркова И.В. Экспериментальные данные о концентрации некоторых рудных элементов в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1970, № 6, с. 603 — 700.
10. Физические методы исследования включений минералообразующей среды/ Е.И. Доломанова, С.Е. Борисовский, Р.В. Боярская, А.И. Цепин. — В кн.: Аппаратура и методы для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 135 — 154.
11. Хитаров Д.Н., Сущевская Т.М. Анализ состава газово-жидких включений в минералах гидротермального генезиса. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред., М., 1980, с. 80 — 109.
12. Экспериментальные данные о концентрации золота и серебра в гидротермальных растворах /Н.Н. Баранова, С.В. Козеренко, С.С. Григорян, Т.Г. Дарьина, Б.В. Савельев. — Геохимия, 1980, № 8, с. 1146 — 1158.
13. Calas G., Huc A., Pajot B. Utilisation de la spectrometrie infrarouge pour l'étude des unclusions fluides des mineraux: interêts et limites. — Bull. Soc. Franc. mineral. cristal., 99, 153 — 161, 1976.
14. Castaing R., Bizuart H., Clochiatte R., Harvette A. Quelques applications de la microsonde electronique et de l'analyseur ionique en mineralogie. — Bull. mineral., 101, 1978, 245 — 262.
15. Clochiatte R., Krasov N. Cristallisation fractionnée et immiscibilités dans les liquides silicates calco-alcalins piégés dans les phénocristaux de plagioclases des laves du volcan Karimski. — C. R. Acad. sci., 289, N 1, 1979, 1 — 5.
16. Czamanske G., Roedder E., Burns F. Neutron activation analyses of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. — Science, v. 140, 1963, 401 — 403.
17. Delhay M., Dhamelencourt F., Wallart. Analysis of particulates by Raman microprobe. Toxicological and environmental chem. reviews, v. 3, 1979, 73 — 83.

18. Deschamps N., Sabouraud C., Bourrelly J. Analysis of chemical compounds of fluid inclusions by neutron activation. — J. Radioanal. Chem., v. 18 , 1 – 2, 1973, 45 – 48.
19. Grappin C., Saliot P., Sabouraud C., Touray J. C. Les varifitjns des rapports Cl/Br, Na/Br, K/Br dans les inclusions fluides des quartz de la cicatrice évaporitive. — Chem. geol., 25, 1/2, 1979, 41 – 52.
20. Muenow D., Delaney J., Graham D. Abundance and distribution of water, carbon and sulfur in glassy rims of submarine pillow basalts. — Earth a. Plan sci. letters, v.42, N 6, 1978, 581 – 594.
21. Kelly W. C., Rye R.O. Geologic, fluid inclusions, stable isotopic studies of the tin – tungsten deposits of Panasqueira, Portugal, Econ. geol., v. 74, 1979, 1721 – 1819.
22. Puchner H., Holland H. Neutron activation analysis of fluid inclusions from Noche Bueno. — Econ. geol., v. 61, 1966, 1390 – 1398.
23. Roedder E., Wieblen P. W. Silicate liquid immiscibility in lunar magmas, evidenced by melt inclusions in lunar rocks. — Science, v. 167, 1970, 641 – 644.
24. Rosasco G., Roedder E., Simmons J.H. Laser – excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. — Science, 190, 1975, 557 – 560.
25. Rosasco G., Roedder E. Application or a new Raman microprobe spectrometry to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phases in fluid inclusions in minerals. — Geochem. et cosmochem. acta, v. 43, 1979, 1907 – 1915.
26. Sobolev A. V., Dmitriev L.V., Barsukov V.L., Nevorov V.N., Slutsky A.B. The formation conditions of high – magnesium olivines from monomineralic fraction of Luna 24 regolith. Proc. Lunar Planet. Sci. Conference, 11th, 1980, pp 105 – 116.
27. Thompson M., Rankin A., Walton S., Halls C., Foo B. The analysis of fluid inclusion decrepitates by inductively – coupled plasma atomic emission spectroscopy. — Chem. geol., 30, 1980, 121 – 133.
28. Tien Fung Tsui, Holland H. The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. — Econ. geol., 74, 7, 1979, 1647 – 1653.
29. Tourey J.C. Activation analysis for liquid inclusion studies brief review. — Bull. Soc. Franc. minér. crist., v. 99, 1973, 162 – 164.

УДК 553.1:423:548.4

Ф.Г. РЕЙФ, Ю.М. ИШКОВ

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛАЗЕРНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

По мере расширения и углубления термобарогеохимических исследований все более очевидным становится тот факт, что почти каждый естественный кристалл и даже его небольшие фрагменты содержат, как правило, несколько поколений (генераций) включений, нередко существенно различающихся физическими и химическими свойствами законсервированной среды. Отсюда ясно, что эффективность методов термобарогеохимии и ценность получаемой с их помощью информации в значительной мере определяются тем, в какой мере эти методы применимы к единичным (индивидуальным) включениям. В настоящее время этим требованиям в полной мере удовлетворяют методы гомогенизации и криометрии, а также волюметрический метод анализа газовой фазы единичных включений. Значительно сложнее обстоит дело с анализом жидкой фазы. Ультрамикрохимический метод применим лишь к аномально крупным включениям, встречающимся исключительно редко, а различные модификации метода водных вытяжек характеризуют валовой состав содержа-

мого многих тысяч включений, причем никогда нет полной гарантии, что все они принадлежат к одной генерации.

Указанные обстоятельства побудили многих исследователей искать иные подходы к решению проблемы анализа жидкой фазы единичных включений, в том числе и на основе лазерно-спектрального метода анализа. В диссертационной работе В.А. Симонова и в монографии В.Н. Труфanova [8] указывается на использование лазерно-спектрального метода, но отсутствуют описание методики и ее метрологическая характеристика, поэтому трудно судить о том, в какой стадии находятся эти исследования в настоящее время. Из краткой заметки Т. Цуя, Х.Холланда и К. Снетсингера [10] следует, что использованный ими лазерный микроанализатор откалиброван по искусственным включениям растворов известного состава, законсервированным в плавленом силикатном стекле. Установлены следующие пределы обнаружения: для Cu, Mn, Ca, Mg — 3×10^{-10} г, для Fe — 1×10^{-9} г, для Na — 3×10^{-8} г. Абсолютные количества указанных элементов в природных включениях установлены ими с фактором неопределенности $f \geq 5$, однако весовые отношения элементов могут определяться с большей точностью ($f = 2$).

В конце 1979 г. появилось достаточно полное описание этой методики и первых результатов ее применения [11]. Основной методической особенностью работы является то, что лазерно-спектральным методом в растворе включений определяются весовые отношения элементов, а расчет их концентраций ведется с учетом солености раствора, установленной криометрически. По данным авторов, истинные значения концентрации элементов в анализированных включениях не должны отличаться от аналитических оценок более чем в 2 — 7 раз с вероятностью 67 % ($f = 2 — 7$). Методика рассчитана на анализ довольно крупных (не менее 100 мкм в поперечнике) включений, а мощность использованной лазерной установки достаточна для испарения прозрачных минералов, в том числе и кварца. Благодаря этому вскрываются включения, расположенные на глубине до 500 мкм.

В Геологическом институте Бурятского филиала СО АН СССР разработка методики лазерно-спектрального анализа жидкой фазы индивидуальных включений ведется с 1976 г. В отличие от американских исследователей, авторы статьи ориентировались на анализ наиболее часто встречающихся включений размером около 20 мкм в поперечнике, причем в первую очередь изучались не петрогенные, а рудообразующие компоненты, такие как W, Mo, Be, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, В. По иному решалась нами проблема стандартных образцов (эталонов), о чём будет сказано ниже. Наконец, нами использован достаточно распространенный серийный лазерный микроанализатор LMA-1, не способный испарять прозрачные материалы [6].

УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ВСКРЫТИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

При вскрытии включений оптический квантовый генератор работал в режиме свободной генерации; применявшаяся при этом активный элемент — стекло с примесью Na^{+3} . Регистрация спектров — фотографическая

при помощи дифракционного спектрографа PGS-2 с решеткой 650 шт/мм, угол блеска в области 300 нм. Фотоматериал — пленка РФ-3 чувствительностью 1100 — 1500 ед. ГОСТ, коэффициент контрастности 2,5. Проявили стандартные.

Работая в режиме свободной генерации, даже при максимальной выходной мощности прибор не в состоянии анализировать прозрачные минералы. Однако если, например, в кварце имеется флюидное включение, то при фокусировке на него лазерного луча происходит выкалывание "пробки" над вакуолью, а находящаяся во включении жидкость выбрасывается в межэлектродную зону в виде плазмы, вызывая довозбуждающий искровой разряд.

Условия и техника вскрытия включений достаточно подробно охарактеризованы ранее [4], поэтому здесь лишь отметим, что для обеспечения наиболее полного извлечения жидкой фазы в межэлектродную зону анализируемые включения должны располагаться не глубже 25 — 30 мкм от верхней поверхности пластины.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ (ЭТАЛОННОВ)

Создание стандартных образцов с заданной концентрацией элементов явилось одной из наиболее сложных задач, поскольку в качестве эталонов должны использоваться газово-жидкие или жидкые включения, механизм вскрытия которых аналогичен вышеописанному. Выращивание искусственных кристаллов с включениями растворов требуемого состава связано со значительными трудностями, поэтому нами испытан и использован следующий способ.

Из реагентов марки ХЧ, ЧДА для каждого интересующего нас элемента готовились растворы определенной концентрации (от 3 до 220 г на 1 л раствора). Капля такого раствора вносилась в подготовленную на предметном стекле эпоксидную композицию и сразу же диспергировалась тщательным перемешиванием. Через некоторое время образовавшаяся эмульсия застывала (полимеризовалась), сохраняя прозрачность, а раствор консервировался в виде жидких включений сферической формы. Последнее обстоятельство весьма существенно, ибо позволяет с высокой точностью определять объем эталонных включений. Эпоксидная композиция состояла из смолы ЭД-5 и отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин) с объемным соотношением компонентов 10:1 и перед внесением в нее рабочего раствора выдерживалась при температуре 60 — 80° до начала полимеризации (обычно на это уходит 3 — 5 мин). Внесение раствора задолго до начала полимеризации нежелательно, так как в этом случае проявляется взаимодействие ПЭПА с раствором. Полученные описанным способом искусственные включения под действием лазерного луча вскрываются аналогично природным включениям в кварце, т.е. путем выкалывания "пробки" над вакуолью. Поэтому можно заключить, что физические условия анализа эталонных и природных включений идентичны.

До завершения первого этапа исследований не было оснований считать, что консервированные в полимере растворы меняют концентрацию и

состав. Это объясняется тем, что для приготовления эталонов использовались в основном растворы хлоридов, характеризующиеся низкой температурой эвтектики ($T_{\text{эвт}}$). А поскольку после консервации в эпоксидной смоле любые растворы замерзают только в результате глубокого переохлаждения, нам не удавалось систематически контролировать состав включений криометрическим методом. Лишь после введения постоянного криометрического контроля (это потребовало использования уже других солей, с более высокой $T_{\text{эвт}}$) и проведения систематических наблюдений за сохранностью размера и формы искусственных включений выяснилось, что между полимером и консервируемым в нем раствором происходит взаимодействие. Так, многосуточные наблюдения за искусственными включениями показали, что со временем их размеры уменьшаются.

Для того чтобы выяснить, связано ли уменьшение объема включений с поглощением только растворителя или из них диффундируют также солевые компоненты, были изготовлены крупные (до 2–3 мм в диаметре) включения раствора вольфрамата натрия с изотопом ^{185}W (период полураспада 73 сут). Методом авторадиографии (экспозиция 51 сут) установлено отсутствие сколько-нибудь заметной диффузии ^{185}W из вакуолей в полимер*. Следовательно, наблюдавшееся уменьшение размеров эталонных включений обусловлено в основном поглощением растворителя. Об этом же свидетельствует и тот факт, что по мере уменьшения объема включений в некоторых из них выпадают кристаллики солей.

Различные меры, принимавшиеся для полного подавления поглощения растворителя из включений, не дали ожидаемого результата. Тем не менее, мы сочли возможным использовать включения в эпоксидном полимере в качестве эталонов. При этом исходили из того, что гомогенные (без твердых фаз) включения содержат раствор, концентрация которого колеблется в строго ограниченных пределах: нижний предел задается концентрацией рабочего раствора ($C_{\text{раб}}$), а верхний соответствует концентрации насыщения при комнатной температуре ($C_{\text{нас}}$). Следовательно задача сводится к подбору таких соединений, которые позволяли бы получить приемлемую ширину интervaла $C_{\text{раб}} - C_{\text{нас}}$.

Поскольку независимое определение концентрации растворов в эталонных включениях может быть осуществлено только криометрическим методом, применяемое соединение должно иметь не слишком низкую температуру эвтектики (желательно не ниже -10°). В противном случае большинство включений может не замерзнуть даже при -150° . Необходимо, чтобы выбранное соединение не реагировало с компонентами эпоксидной композиции, как это, например, происходит с сульфатами цинка и меди. Такое взаимодействие проявляется в изменении $T_{\text{эвт}}$ раствора после его консервации в полимере. В подобных случаях определение концентрации раствора во включениях невозможно.

* Эти работы проведены под руководством и при участии канд. геол.-минер. наук А.Г. Миронова, за что авторы выражают ему искреннюю признательность.

Таблица 1

Металл	Концентрация металлов, г/л			Максимальное относительное отклонение, %
	$C_{раб}$	$C_{нас}$	$C_{мед}$	
W	220	347	$283,5 \pm 63,5$	22
Mo	93	217	155 ± 62	40
Mn	84	167	$125,5 \pm 41,5$	33
Fe	39	60	$49,5 \pm 10,5$	21
B	6,2	10	$8,1 \pm 1,9$	23

В настоящее время мы подобрали и всесторонне апробировали только пять соединений, вполне удовлетворяющих указанным требованиям. Это — Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , MnSO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, H_3BO_3 . Однако есть основания полагать, что со временем этот перечень будет значительно расширен. Теоретически возможные интервалы концентрации металлов в растворах включений и медианные значения (C_{med}), соответствующие середине этих интервалов, приведены в табл. 1.

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИКИ

Изготовленные вышеописанным способом эталоны использовались для метрологической характеристики разрабатываемой методики. Анализу подвергались включения разного размера, поэтому при статистических расчетах оценивались средние значения x и среднеквадратическое отклонение (\hat{S}) этой величины, именуемой далее "удельным почернением" и представляющей собой измеренное почернение линии, отнесенное к объему проанализированной жидкости (эталонного включения). Статистические характеристики, а также оценки асимметрии (A) и эксцесса (E), свидетельствующие о нормальном распределении полученных величин "удельного почернения", приведены в табл. 2.

Приведенным в табл. 2 значениям относительного среднеквадратического отклонения удельного почернения соответствуют определенные среднеквадратические отклонения логарифмов масс. При этом воспроизводимость методики по массам оценивается фактором неопределенности f (см. табл. 4). Если, например, $f = 2$, то в итоге проведения серии анализов одинаковых включений с содержанием металла $m = 3,3 \cdot 10^{-10}$ г около 68% результатов должны уложиться в интервал от $m/2$ до $2m$, т.е. от $1,6 \cdot 10^{-10}$ до $6,6 \cdot 10^{-10}$ г.

Посредством анализа эталонных включений установлены пределы обнаружения ($M_{\text{пред}}$) вольфрама, молибдена, железа и марганца (см. табл. 2). Значения $M_{\text{пред}}$ для бора и ряда других элементов, определенные ранее по включениям, не прошедшим криометрический контроль [4], требуют перепроверки и уточнения.

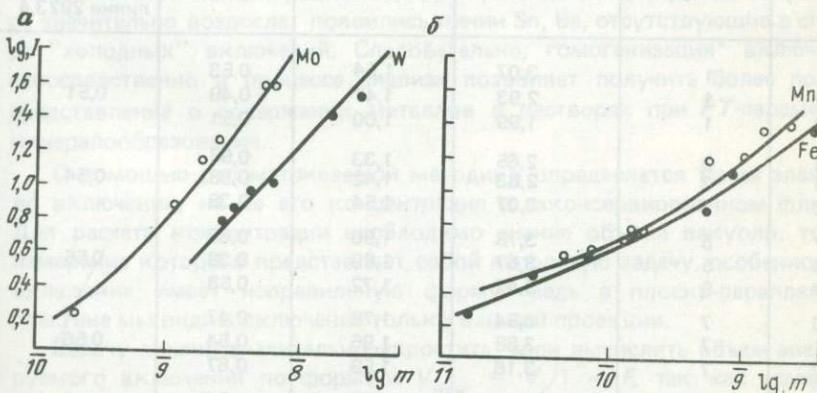
Анализы эталонных включений, содержащих растворы W, Mo, Mn, Ge, послужили исходными данными для построения градуировочных графи-

$$\lg I - \lg m,$$

где I — интенсивность аналитической линии, определяемая по характеристической кривой фотопленки; m — масса определяемого элемента в анализируемом эталонном включении (см. рисунок *a, б*).

При анализе единичных природных включений размером около 20 мкм в поперечнике объем анализируемой жидкости ($5 \cdot 10^{-9}$ мл) обычно оказывается недостаточным для регистрации растворенных в ней металлов. Поэтому мы получали результатирующий спектр путем наложения спектров нескольких единичных включений, доводя суммарный объем анализируемой жидкости до $10^{-8} - 10^{-7}$ мл. Для выяснения правомерности использования этого приема проведен многократный анализ искусственных включений рабочего раствора молибдата натрия. Как видно из табл. 3, в каждом из шестнадцати опытов объем анализируемой жидкости был примерно одинаков. Но если в первой серии (анализы 1, 2, 3) такой объем анализировался за один прием (т.е. путем вскрытия одного эталонного включения), то в последующих сериях — за 3, 5, 7, 9, 14 приемов. Так, например, анализ 15 проведен путем последовательного вскрытия и регистрации на один спектр девяти единичных эталонных включений, суммарный объем которых составил $3,32 \cdot 10^{-8}$ мл.

Как видно из табл. 3, разброс средних значений удельного почернения спектральной линии незначителен и не превышает установленной ранее величины относительного стандартного отклонения (для молибдена $V = 48\%$). Следовательно, имеются основания для вывода о правомерности образования результатирующего спектра путем наложения до 9 спектров единичных включений, что значительно расширяет область эффективного применения предлагаемой методики.



Зависимость логарифма интенсивности аналитических линий от логарифма массы:

a — для молибдена и вольфрама; *б* — для марганца и железа

Статистические характеристики включений

Таблица 2

	W	Mo	Fe	Mn	V
Длина волны аналитической линии, нм	400,87	317,03	259,94	259,37	249,68
Среднее значение удельного почернения x	0,08	0,026	0,0078	0,20	0,067
Среднеквадратическое отклонение S	0,042	0,0125	0,0036	0,105	0,040
Относительное среднеквадратическое отклонение					
$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \%$	52,5	48	46	52,6	60
Стандартное отклонение асимметрии					
$A : \sqrt{\frac{\delta}{n}}$	1,9	1,86	1,12	0,09	0,91
Стандартное отклонение эксцесса $E : 2\sqrt{\frac{\delta}{n}}$	1,96	0,17	0,93	1,80	1,15
Объем выборки (n)	27,4	40	27	32	27
Предел обнаружения $M_{\text{пред}}$, г	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$

Результаты анализа искусственных включений

Таблица 3

Nº анализа	Количество включений на одном спектре	Суммарный объем включений $n \cdot 10^{-8}$ мл	Приведенный объем включений	Удельное почернение линии 2923,4	Среднее значение удельного почернения линии 2923,4
1	1	3,07	1,54	0,53	
2	1	2,93	1,47	0,49	0,51
3	1	1,99	1,00	0,51	
4	3	2,65	1,33	0,58	
5	3	2,83	1,42	0,68	0,54
6	3	3,07	1,54	0,38	
7	5	3,78	1,90	0,69	
8	5	3,67	1,89	0,38	0,55
9	5	3,42	1,72	0,58	
10	7	3,54	1,78	0,47	
11	7	3,88	1,95	0,54	0,56
12	7	3,16	1,59	0,67	
13	9	3,08	1,55	0,54	
14	9	3,33	1,67	0,41	0,47
15	9	3,32	1,67	0,47	
16	14	5,98	2,65	0,32	

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Для проверки предлагаемой методики проанализированы включения рудоносных растворов, законсервированных в жильном кварце Джидинского молибден-вольфрамового месторождения и Мариктиканского вольфрамового рудопроявления. На первом этапе работ важно было выяснить, достаточно ли велика в растворах концентрация металлов, чтобы они фиксировались при анализе включений суммарным объемом $\text{l} \cdot 10^{-8}$ — $\text{l} \cdot 10^{-7}$ мл. В результате проведенных исследований в растворах разных включений обнаружены следующие элементы: Fe, Mn, Ti, Cu, Zn, Be, В, Al, Ca, Mg. При этом обратил на себя внимание факт, что при вскрытии многофазовых включений в остатках вакуолей нередко сохранялись кристаллики солей. По-видимому, длительность лазерного импульса (500 мкс) слишком мала, чтобы за это время успела раствориться даже такая легкорастворимая фаза, как галит. Кроме того, по данным [2], даже в двухфазовых включениях обычно присутствует оптически неразличимый микроосадок.

Учитывая это, мы провели опыты, в которых одна серия включений растворов молибденового этапа (Джидинское месторождение) анализировалась без предварительного нагрева, а другая — с нагревом в процессе анализа. Суммарный объем жидкости в первом и втором случаях был одинаков ($6,01 \cdot 10^{-9}$ и $5,99 \cdot 10^{-9}$ мл соответственно), а анализируемые включения принадлежали к одной генерации и подбирались в одном зерне кварца. Во всех включениях этой генерации, кроме жидкости и газа, содержится по два микроскопических кристаллика (прозрачный и непрозрачный), не растворяющихся при частичной гомогенизации ($T_{\text{гом}} = 215 - 220^\circ$) и остающихся в вакуоли после вскрытия включения лазерным лучом. Как видно из табл. 4 (анализы 1 и 2), в результате нагревания включений концентрация Mo, Fe, Mn, В в законсервированном растворе значительно возросла; появились линии Sn, Be, отсутствующие в спектре "холодных" включений. Следовательно, гомогенизация* включений непосредственно в процессе анализа позволяет получить более полное представление о содержании металлов в растворах при РТ-параметрах минералообразования.

С помощью рассматриваемой методики определяется масса элемента во включении, но не его концентрация в законсервированном флюиде. Для расчета концентрации необходимо знание объема вакуоли, точное измерение которого представляет собой непростую задачу, особенно если включение имеет неправильную форму: ведь в плоско-параллельной пластине мы видим включение только в одной проекции.

Задачу можно значительно упростить, если вычислить объем анализируемого включения по формуле $V_{\text{вак}} = V_{\text{г}}/1 - F$, так как измерение

*В данном случае под гомогенизацией имеется в виду полное растворение газового пузырька независимо от того, имеются ли во включениях твердые фазы и когда они растворяются.

Таблица 4

Результаты анализа жидкой фазы включений в минералах

№ анали- за	№ образца	Характер законсервирован- ных растворов	Усло- вия анали- за, °С	$V_{\text{вак}}'$ $\text{l} \cdot 10^{-9}$ мл	Количественные данные								Элементы, присутству- ние которых установлено качественно	
					Масса металла в пробе, $n \cdot 10^{-10}$ г				концентрация в растворе, г/л					
					W	Mo	Fe	Mn	W	Mo	Fe	Mn		
1	ПМ-30	Молибденоносные растворы продуктивной стадии	20	6	н/о	3,3 [2]	1,7 [2]	н/о	н/о (333)	55	28	н/о (0,8)	Mg, Ca, Al	
2	АМ-30		230	6	н/о	5,2 [2]	5,2 [2]	2,3 [2]	н/о (333)	87	87	38	Sn, Be, B, Mg, Ca, Al	
3	Д-33	Вольфрамоносные растворы продуктивной стадии	220	51	27 [1,7]	н/о	н/о	39 [2,3]	53	н/о (4)	н/о (0,2)	76	Cu, Mg, Ca, Al	
4	Д-33		20	70	21 [1,4]	н/о	4,8 [1,7]	33 [2,3]	30	н/о (3)	7	47	Cu, Mg	
5	Д-33		220	80	100 [1,9]	н/о	8,7 [2,2]	90 [4,4]	125	н/о (3)	11	112	Be, Mg, Cu, Ca, Al, B	
			20	77	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о (26)	н/о (3)	н/о (0,2)	н/о (0,1)	Cu, Ti, Al, B	
6	ПМ-91		220	32	н/о	н/о	1,8 [1,9]	4,5 [3]	н/о (62)	н/о (7)	6	14	Be, Cu, Ti, B, Ca, Mg; Al	
7	ПМ-91		500	270	н/о	н/о	260 [3]	500 [?]	н/о (7)	н/о (0,8)	96	185	Sn, Cu, Zn, Ti, Ca, Mg, Al	
8	611-а	Магматический дистиллят												

Примечание. $V_{\text{вак}}$ — объем проанализированных включений; н/о — элемент не обнаружен; в круглых скобках указана минимальная расчетная концентрация не обнаруженного анализом элемента, при которой он был бы зафиксирован в указанном объеме флюида; в квадратных скобках — фактор неопределенности аналитической оценки массы металла.

диаметра газового пузырька сложности не представляет. В этом случае необходимо среди включений, сингенетических анализируемому, подобрать такие, объем и коэффициент наполнения которых может быть вычислен с минимальными погрешностями. Если эти включения имеют правильную огранку, то, согласно нашим расчетам, максимальная относительная погрешность единичного определения $V_{\text{вак}}$ и F может достигать 42 %. Вычисление величины F для нескольких включений, расположенных в зернах кварца различной оптической ориентировки, позволяет значительно уменьшить погрешность измерения. Нередко включения негативной или трубчатой формы в препарате отсутствуют. В таких случаях из пластины выкалывался обломок призматической формы, приклеивался затем к концу врачающейся иглы и изучался в иммерсии, что позволяло определить размеры вакуолей в разных проекциях. Таким путем можно вычислить объем анализируемых включений с относительной погрешностью, не превышающей, по-видимому, 10 – 20 %. В то же время практика показала, что при расчете объема включений по замерам, выполненным только в одной проекции, относительная погрешность может достигать 200 – 400 %.

Первые пока еще весьма немногочисленные результаты лазерно-спектрального анализа жидкой фазы включений представлены в табл. 4. В анализах 1 – 7 исследовались включения растворов из рудных прожилков Джидинского месторождения (молибденовый и вольфрамовый этапы). Для анализа подбирались включения, захваченные на стадии массового рудоотложения. Все они содержат 1 – 2 мельчайшие твердые фазы, сохраняющиеся в вакуоли при температуре полного растворения газового пузырька ($220 – 235^\circ$). Анализ 8 характеризует состав содержащих магнетит кристаллофлюидных включений из гранитов Мариктиканского массива. К моменту растворения газового пузырька (500°) в вакуолях еще остаются небольшие анизотропные кристаллы и уменьшившиеся в размерах выделения магнетита.

Всесторонний анализ данных, представленных в табл. 4, не входит в задачу настоящего сообщения, однако один вопрос требует специального рассмотрения. Дело в том что установленные значения концентрации вольфрама и молибдена многократно превышают максимальные оценки этого параметра, основанные на косвенных данных и результатах анализа водных вытяжек [1, 3, 5] и поэтому могут вызывать сомнения.

В этом отношении значительный интерес представляют данные Дж. Н. Беннетта и Дж. Н. Гранта [9], установивших качественным лазерно-спектральным методом присутствие вольфрама во флюидных включениях. Поскольку эти исследователи также использовали серийный анализатор LMA-1, можно полагать, что в их опытах предел обнаружения вольфрама близок к установленному нами ($2 \cdot 10^{-9}$ г). Тогда, в зависимости от размеров анализированных Дж.Н. Беннеттом и Дж. Н. Грантом включений, содержание вольфрама в литре раствора оценивается в граммы – десятки граммов, что сопоставимо с нашими данными.

Удовлетворительную сходимость обнаруживают также результаты лазерно-спектрального определения концентрации железа в кристалло-

флюидных включениях, содержащих твердую фазу магнетита (96 г/л), с расчетными данными для подобных включений (73 ± 21 г/кг), выполненными В.Б. Наумовым и В.В. Шапенко [7]. Все вышеизложенное с точки зрения авторов свидетельствует о достоверности полученных результатов. Однако надо принять во внимание, что анализировались включения растворов, захваченных в период массового рудоотложения, когда концентрация рудных компонентов достигала максимальных значений.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Выше рассматривались в основном аналитические возможности разрабатываемой методики. В заключение следует остановиться хотя бы на части геологических проблем, для решения которых применение лазерно-спектрального анализа жидкой фазы единичных включений может оказаться эффективным уже при достигнутых пределах обнаружения и вопроизводимости методики. Одним из узловых вопросов теории рудообразования, как известно, является вопрос о формах переноса металлов в гидротермальных растворах. На основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов обосновывается возможность различных форм миграции, однако в большинстве случаев остается неясным, какие из них реализуются в природных процессах. Количественные данные о концентрации и соотношении металлов в растворах дают возможность более обоснованно судить как о формах переноса, так и факторах рудоотложения.

Данные об уровне содержаний рудных компонентов в гидротермальных растворах помогут осветить проблему гидродинамической открытости трещинных систем, что позволит оценить влияние этого фактора на интенсивность оруденения.

Вплоть до настоящего времени не потеряла своей остроты проблема соотношений окорудных метасоматитов с рудными телами. В частности, отсутствуют однозначные данные для решения вопроса, образуются ли околовильные грейзыны рудоносными растворами, еще не сбросившими свою рудную нагрузку, или "грейзенирующие растворы" не металлоносны, и рудные компоненты поступают с более поздними порциями гидротерм. Очевидно, необходимы данные, которые позволили бы определенно решить, образуются ли окорудные метасоматиты и рудные тела на разных стадиях эволюции единого рудоносного раствора или являются производными разных по металлоносности порций гидротерм. Обнаружение повышенных концентраций металлов в растворах, законсервированных в минералах предпродуктивных стадий, может существенно облегчить решение этого вопроса.

Значительный интерес представляет анализ сопутствующих флюидных включений в кварце магматических пород, поскольку такие данные нужны не только для изучения связи оруденения с магматизмом, но и могут явиться основой для прогнозирования масштабов и качественного состава оруденения, ожидаемого в связи с конкретными интрузивными телами.

Дальнейшее совершенствование разрабатываемой методики несомненно расширит область ее применения, хотя и в настоящее время она не ограничивается лишь упомянутыми проблемами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брызгалин О.В. Геохимия вольфрама в гидротермальном процессе. М., Наука, 1976.
2. Доломанова Е.И., Посеева Т.И., Цепин А.И. Химический состав осадков в газово-жидких включениях по данным рентгеноспектрального анализа. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов, 1976, с. 110 — 117.
3. Иванова Г.Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруденения Монголии. М., Наука, 1976.
4. Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный микронализ жидкой фазы индивидуальных включений. — Геохимия, 1980, № 9, с. 1407 — 1412.
5. Медно-молибденовая рудная формация /В.И. Сотников, А.П. Берзина, Е.И. Никитина, А.А. Проскуряков, В.А. Скуридин. Новосибирск, Наука, 1977.
6. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М., Мир, 1968.
7. Наумов В.Б., Шапенко В.В. Концентрация железа в высокотемпературных хлоридных растворах по данным изучения флюидных включений. — Геохимия, 1980, № 2, с. 231 — 238.
8. Труфанов В.Н. Минералообразующие флюиды рудных месторождений Большого Кавказа. Ростов, Изд-во Ростовск. ун-та, 1979. 272 с.
9. Bennett J.N., Grant J.N. Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe. — Mineral. Mag., 1980, v. 43, N 331, p. 945 — 947.
10. Tsui T.F., Holland H.D., Snetsinger K.G. Laser microprobe analysis of fluid inclusions. — Econ. Geol., 1975, v. 70, N 7, p. 1331.
11. Tsui T.F., Holland H.D. The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. — Econ. Geol., 1979, v. 74, N 7, p. 1647 — 1653.

УДК 550.84

Д.Н. ХИТАРОВ

ЗНАЧЕНИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВАЛОВОГО СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВКЛЮЧЕНИЙ

Значение методов анализа валового состава жидкой фазы включений может быть оценено при рассмотрении двух аспектов этой проблемы: с общих позиций значения данных о составе минералообразующих растворов для теории и практики геологических исследований и с точки зрения возможностей этих методов по сравнению с другими методами, применяющимися для аналогичных целей.

Данные о составе минералообразующих растворов имеют чрезвычайно важное значение для теории и практики геологических исследований. Интенсивное развитие буквально всех отраслей промышленности, характерное для эпохи научно-технической революции и для периода, предшествовавшего ей, требовало и требует все возрастающих количеств различных видов минерального сырья. Чтобы обеспечивать нужды производства,

геологам необходимо постоянно увеличивать добычу полезных ископаемых, что должно осуществляться не только за счет совершенствования и интенсификации самого процесса добычи, но прежде всего за счет выявления новых запасов сырья. Как известно, это оказывается все более и более трудной задачей, так как месторождения, легко обнаруживаемые с поверхности, к настоящему времени практически выявлены. Поэтому для увеличения запасов сырья необходима разработка научно обоснованных методов его поисков и разведки. Однако разработка этих методов не может быть достаточно эффективной, пока она проводится без всестороннего изучения условий протекания различных геологических процессов, т.е. возникает необходимость создания теории рудообразования.

Теория рудообразования должна прежде всего освещать такие вопросы, как возможные источники рудного вещества, закономерности его выделения из этих источников, условия, формы и пути переноса рудных компонентов, причины их отложения, закономерности, приводящие к формированию промышленных концентраций полезных ископаемых, и т.д. Совершенно очевидно, что полноценное освещение этих вопросов невозможно без знания состава среды протекания геологических процессов и его эволюции в пространстве и времени. Только знание состава среды минералообразования дает возможность оценить концентрации в ней различных компонентов, ее pH и Eh, а отсюда — возможные формы переноса вещества и условия их отложения в виде месторождений полезных ископаемых. Знание состава среды позволяет также судить о возможном источнике рудного вещества и о наличии генетической связи между различными геологическими образованиями. Таким образом, информация, полученная на основании данных о составе среды минералообразования, наряду с геологическими, тектоническими, геолого-минералого-геохимическими и другими ставшими уже традиционными методами исследования, позволяет значительно повысить достоверность геологических прогнозов и эффективность поисково-разведочных работ, а также является необходимой основой для создания теории рудообразования.

Важное практическое значение данных о составе среды минералообразования заключается также в возможности проведения на их основе типизации различных природных минералообразующих растворов с выделением из них тех, которые ответственны за формирование того или иного вида полезных ископаемых. Такого рода исследования не только позволяют оценить условия переноса и отложения рудного вещества, но и дают возможность оконтуривать рудносные участки, конкретизируя направления поисково-разведочных работ.

Наконец, особое значение данных о составе минералообразующих растворов заключается в получении возможности количественного описания геологических процессов, что является весьма важным, так как способствует удовлетворению современных требований о переводе геологии из науки описательной в разряд точных наук.

До середины текущего столетия пути познания состава среды минералообразования были весьма ограничены. Для этой цели существовало только две возможности. Первая — это реконструкция состава минерало-

образующей среды по косвенным данным, прежде всего по составу сохранившихся до наших дней пород и минералов. Однако такой подход позволял в лучшем случае установить только самые общие, качественные черты состава среды. Вторая возможность заключалась в попытках определить состав среды, формы переноса элементов, условия их концентрации и т.д. с помощью экспериментальных исследований. Этот путь, широко используемый и в настоящее время, также оказывается в значительной степени малоэффективным, так как в каждом случае остается неясной степень соответствия условий лабораторного эксперимента сложной обстановке природного минералообразования.

Благодаря усилиям Н.П. Ермакова и его школы исследователей, к 50-м годам нашего века было показано, что включения минералообразующих сред в минералах являются уникальными объектами, сохраняющими до наших дней в своих полостях микропорции минералообразующей среды. Возможность определения состава среды путем изучения состава включений открыла новый, единственный в своем роде, прямой путь получения объективных количественных данных о химической обстановке природного минералообразования.

Однако для того чтобы реализовать эту возможность, необходимо было разработать методы определения состава включений. При этом особое значение имела разработка методов анализа состава жидкой фазы включений, так как большое число важнейших полезных ископаемых формировалось в ходе гидротермальных процессов и в связи с этим включения в их минералах в значительной степени заполнены жидкостью.

Состав жидкой фазы включений в настоящее время может быть изучен различными методами. Используя методы криометрии [2, 3] и рефрактометрии [1, 6], можно, не вскрывая полостей включений, получить информацию об общей концентрации растворов, а также качественные сведения об их составе.

В шестидесятые годы И.Н. Масловой развивался метод ультрамикрохимического анализа жидкой фазы индивидуальных включений. Однако этому методу оказались присущи существенные принципиальные ограничения: применимость только к достаточно крупным включениям, отсутствующим большей частью в исследуемом материале; применимость только к прозрачным минералам; чрезвычайно высокая трудоемкость; большая сложность аналитических операций; отсутствие разработанных методик анализа ряда ионов, входящих в число главных компонентов минералообразующих растворов. Кроме того, данные этого анализа характеризовали лишь ту зону минерала, в которой находилось исследуемое включение. Для получения более широкой картины требовалось проведение большого числа анализов, что при присущей этому методу трудоемкости неизбежно привело бы к слишком большим затратам времени. Поэтому метод ультрамикрохимического анализа не получил развития. В последнее время для полуколичественного определения некоторых компонентов в составе жидкой фазы индивидуальных включений стал успешно применяться метод лазерного микроанализа [5].

Однако получение полных количественных данных о составе жидкой фазы включений на протяжении всего времени изучения включений и до настоящего времени оказывалось возможным лишь с помощью их валового анализа, выполняемого методом водных вытяжек. Несмотря на известные недостатки этого метода, он объективно стал реальным "рабочим" методом исследования состава жидкой фазы включений, и с его помощью за последние 25 лет проведено большое количество исследований химического состава гидротермальных растворов, действовавших на месторождениях различных типов. Значение этого реального на сегодняшний день метода познания химической обстановки гидротермального минералообразования справедливо оценено пионерами и лидерами советской школы исследователей включений Н.П. Ермаковым и Ю.А. Долговым в их книге "Термобарогеохимия", где они отметили следующее: "Метод водных вытяжек необходимо совершенствовать, поскольку именно он дает нам наибольшую часть сведений о составе растворов во включениях" [4].

Развитие современных инструментальных методов анализа позволяет надеяться, что в будущем проблема исследования состава жидкой фазы включений будет наиболее рационально решена именно с их помощью. Мы не будем останавливаться здесь на возможностях и перспективах развития этих методов, так как они хорошо показаны в помещенной в этой книге статье Т.М. Сущевской. Однако совершенно очевидно, что обеспечение исследовательских групп сложной аппаратурой, разработка и освоение ими необходимых методик и переход таким образом перспективных инструментальных методов в состояние общедоступных и широкоспособляемых вряд ли осуществляется в ближайшие 10 – 15 лет. Именно поэтому остается актуальным приведенное выше заявление о необходимости совершенствования метода водных вытяжек. Его чрезвычайно важное значение заключается в том, что он и в настоящее время, и в обозримом будущем оказывается единственным методом, позволяющим определять полный количественный состав жидкой фазы включений.

Метод водных вытяжек может быть использован для решения целого ряда задач. Их можно объединить в четыре основные группы.

1. Проведение типизации различных геологических объектов по данным анализа водных вытяжек.

2. Выяснение характера эволюции минералообразующих растворов в пространстве и времени.

3. Определение строгих количественных характеристик состава минералообразующей среды для теоретических построений, освещающих величины различных термодинамических параметров среды минералообразования, а также для возможные формы переноса и условия отложения рудных компонентов.

4. Определение поисковых критериев по одному или нескольким компонентам состава растворов водных вытяжек.

В связи с возросшими требованиями метрологии особенно большое значение придается точности и степени достоверности результатов изучения состава включений. Однако эти вопросы применительно к нашим це-

лям исследований требуют более конкретной постановки. Существует несколько этапов в проведении исследований и интерпретации получаемых результатов: анализ растворов водных вытяжек, пересчет полученных результатов на состав растворов включений и оценка на основании этих расчетов состава минералообразующих растворов.

Количественное определение точности данных анализа истинных водных растворов солей (т.е. растворов водных вытяжек) достаточно легко выполнимо, так как, во-первых, точность использованных аналитических методик всегда известна, а во-вторых, ошибка анализа оценивается и по степени удовлетворения полученными результатами закона электронейтральности растворов.

Решение задач первой и четвертой групп (проведение типизации объектов и определение поискового значения компонентов) вполне удовлетворительно может проводиться непосредственно по результатам анализа водных вытяжек. В большинстве случаев задачи второй группы (характер эволюции) также могут решаться на этом уровне точности.

Практически только в тех случаях, когда ставится задача строгого определения количественных характеристик состава минералообразующей среды (задачи третьей группы), возникает необходимость в пересчете результатов анализов водных вытяжек на состав растворов включений и в оценке на основании проведенного пересчета состава минералообразующих растворов. При этом оценка точности и достоверности получаемых результатов оказывается гораздо более сложной, так как возникает необходимость учета погрешностей, возникающих в ходе проведения водных вытяжек. Основные возможные источники этих погрешностей следующие:

- 1) особенности строения и состава исследуемого минерала;
- 2) смешение растворов исследуемой генерации включений с растворами включений других генераций;
- 3) используемый способ вскрытия включений.

Для того чтобы оценить и учесть погрешности, вносимые в анализ за счет этих источников, необходимо проведение специальных исследований, о чем достаточно подробно сказано в статье автора с Т.М. Сущевской [7].

В настоящее время вопрос об оптимальном способе вскрытия включений наиболее спорный. Автор полагает, что механическое вскрытие включений более предпочтительно по сравнению с термическим, так как в ходе последнего содержащиеся во включениях растворы не вымываются (при проведении водных вытяжек) из-за плотного закрывания возникших при нагревании трещин при последующем охлаждении навески до комнатной температуры. Об этом свидетельствуют результаты исследований, опубликованных нами совместно с Н.Е. Учамейшили [8]; к такому же мнению пришел Э.Роддер еще в 1958 г. [9]. Еще одно существенное обстоятельство заставляет нас отдавать предпочтение механическому способу вскрытия. Учет связанных с ним погрешностей, вызванных влиянием состава самого минерала-хозяина и возможной сорбцией ионов, можно провести с определенной степенью точности. Погрешности же, возникающие при термическом вскрытии, количественно оценить невозможно,

так как в каждом случае нельзя определить, какая часть солей включений осталась не вымытой раствором вытяжки.

Таким образом, хотя количественный учет погрешностей, возникающих при вскрытии включений, — дело сложное, но вполне выполнимое при систематическом, комплексном исследовании включений.

Оценив величину погрешностей при определении состава за счет влияния всех указанных причин, исследователь может в итоге подразделить найденные содержания различных компонентов по степени точности и, проводя дальнейшие расчеты, обосновывать их достоверные границы результатами этой работы. При оценке состава минералообразующих растворов по данным состава включений следует помнить, что результаты анализа водных вытяжек не несут достоверной информации в отношении компонентов, входящих в состав минерала-хозяина, а также в отношении тех компонентов, которые в ходе проведения водной вытяжки гидратируются и выпадают в осадок (железо, алюминий).

У некоторых исследователей бытует мнение, что результаты анализов водных вытяжек можно использовать только как типоморфный признак минералов, а пытаться с их помощью оценивать физико-химические условия минералообразования неправомерно. Такие суждения не только неверны, они отбрасывают нас назад по сравнению с достигнутым уровнем исследований. В развитие метода водных вытяжек вложено много усилий, он освоен многими исследовательскими группами в Советском Союзе, накоплен опыт использования его результатов для характеристики условий минералообразования. Было бы неправильным лишить исследователей возможности предпринимать попытки оценивать физико-химические параметры минералообразования по результатам единственного пока метода, позволяющего получать полные количественные данные о составе минералообразующих растворов. Однако при этом необходимо всегда оценивать степень достоверности этих результатов.

Как о температуре кристаллизации можно судить, прибавляя к температуре гомогенизации поправку, так и полученные результаты водной вытяжки могут соотноситься с составом минералообразующих растворов. Однако при этом необходимо вводить определенные поправки, величина которых оценивается в свою очередь с той или иной степенью точности. Отрицать это — значит, закрывать путь к знанию, так как с общефилософских позиций все наши знания относительны, а любые измерения имеют погрешности.

Таким образом, дальнейшее развитие и использование метода водных вытяжек имеет в настоящее время важное значение для теории и практики геологоразведочных работ. Одновременно следует приветствовать все методические разработки по непосредственному анализу состава включений, проводящиеся на основе современных инструментальных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакуменко И.Т. К определению показателей преломления содержимого включений в минералах на Федоровском столике. — Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1964, вып. 30, с. 297 — 314.
2. Борисенко А.С. Определение карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газово-жидких включений методом криометрии. — В кн.: Минералогия эндогенных образований (по включениям в минералах). Новосибирск, 1975, с. 98 — 104.
3. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии. — Геология и геофизика, 1977, № 8, с. 16 — 27.
4. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979.
5. Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный микронализ жидкой фазы индивидуальных включений. — Геохимия, 1980, № 9, с. 1407 — 1412.
6. Калюжный В.А. Измерение показателей преломления свободных жидкостей и маточных растворов, заключенных в минералах, на столике Федорова. Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, с. 315 — 344.
7. Хитаров Д.Н., Сущевская Т.М. Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., Наука, 1980, с. 80 — 109.
8. Хитаров Д.Н., Учамейшвили Н.Е. Исследование ошибок, связанных с разными способами приготовления водных вытяжек. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., Наука, 1978, с. 229 — 236.
9. Roedder E. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid — filled inclusions from minerals. Econ. Geol., 1958, v.53, N 3, p. 235 — 269.

УДК 550.84

Ф.П. МЕЛЬНИКОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КРИОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Криометрия как метод исследования включений минералообразующих растворов стал использоваться сравнительно недавно. Но уже полученные данные и проведенные исследования включений в области отрицательных температур свидетельствуют о том, что криометрия является одним из важных методов термобарогеохимии [1 — 6]. Рассмотрение методических особенностей криометрии несомненно представит как научный, так и практический интерес.

К настоящему времени разработаны несколько конструктивных вариантов как криокамер для исследования в области отрицательных температур, так и криокамер, имеющих нагревательное устройство. Хотя криокамеры, предложенные разными авторами, и отличаются некоторыми интересными конструктивными решениями, но у них есть и общее. Это способ получения низких температур — охлаждение жидким азотом. Действительно, жидкий азот по сравнению с другими способами охлаждения оказался наиболее удобным для криометрии. Термоэлектрическое охлаждение предусматривает сложные приборные разработки; кроме

того, используя эффект Пельтье, невозможно достичь температур ниже -30° . Таким образом, к настоящему времени конструктивные решения криокамер, исходя из принципа охлаждения жидким азотом и измерения низких температур являются оптимальными и вполне удовлетворяющими современные потребности термобарогеохимиков. Задача заключается в том, чтобы организовать серийное производство одного-двух вариантов криокамер. Принцип охлаждения жидким азотом останется, по-видимому, основным на ближайшее будущее, и конструкция криокамеры вряд ли будет принципиально меняться. Несомненно будут совершенствоваться способы подачи азота в криокамеру и обеспечиваться герметичность рабочего пространства. Очень важное условие — обеспечение прозрачности объектива на все времена проведения опыта. Понижение температуры замерзания растворов было выявлено еще в начале прошлого столетия, но понадобились десятки лет настойчивых усилий исследователей, чтобы открыть закон прямой зависимости температуры замерзания растворов от их концентраций.

При замораживании газово-жидких включений вскрываются такие особенности, которые недоступны аналитическим методам. Глубокое охлаждение включений приводит к выявлению особых свойств компонентов этих включений. Криометрия включений — это фактически экспериментальная физическая химия минералообразующих растворов, позволяющая качественно разделять целое на составные части. Охлаждение включений имеет свои особенности по сравнению с их нагреванием.

Если нагревание двухфазового включения приводит практически только к его гомогенизации, то охлаждение и замораживание этого же включения вызывает целый спектр фазовых изменений внутри включения. Получив температуру гомогенизации включений из разных зон кристалла, можно построить график изменения температуры кристаллообразования и обоснованно судить об изменении температурного режима минералообразования; при этом полученные криогидратные точки включений из тех же зон кристалла не дают оснований однозначно судить именно об изменении концентрации растворов, так как на температуру замерзания раствора оказывает влияние не только его концентрация, но и солевой состав. И это в определенной степени создает некоторые трудности и для интерпретации полученных результатов, и при использовании криометрии как метода.

Криометрические исследования включений можно разделить на четыре части: 1) криометрия слабоконцентрированных растворов, 2) криометрия высококонцентрированных растворов, 3) криометрия газов, 4) криометрия углеводородов во включениях.

При охлаждении включений, содержащих слабоконцентрированные растворы, наблюдается изменение плотности раствора по изменению объема газовой фазы, а замерзание практически происходит мгновенно. Структура образовавшегося криогидрата обычно мелкозернистая, однако при повышении температуры происходит перекристаллизация, зерна криогидрата до определенного момента увеличиваются в размерах, а при дальнейшем повышении температуры наступает растворение криогидрата.

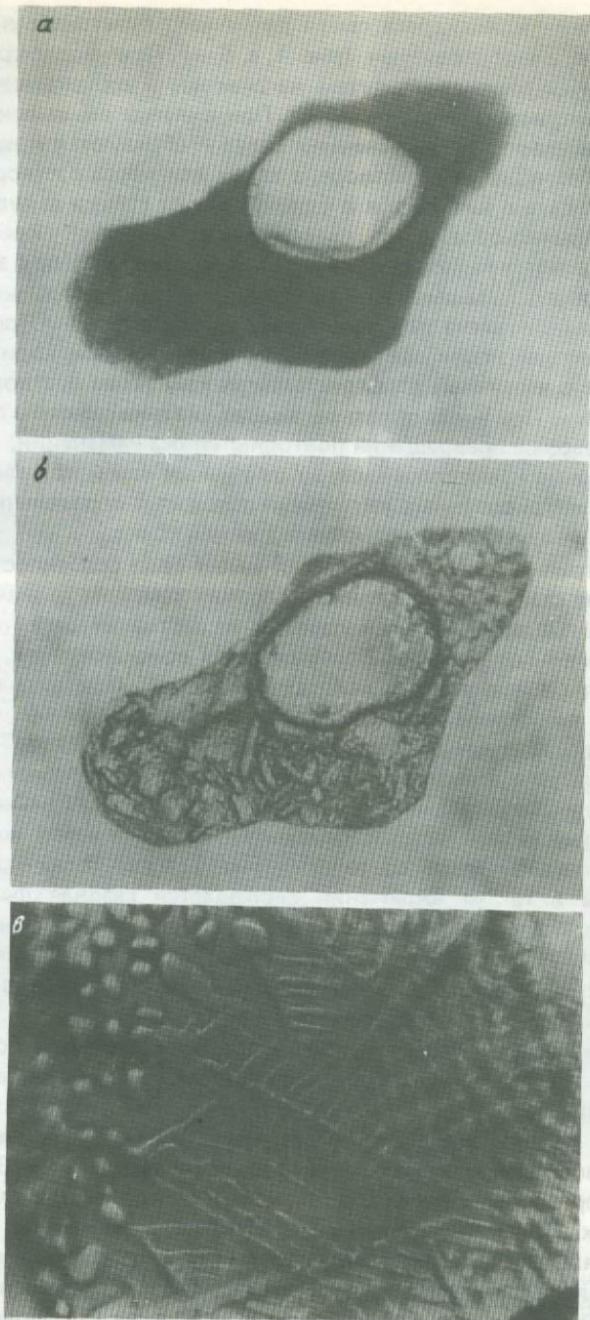


Рис. 1. Морфология кристаллогидратов.

a — двухфазовые включения во флюорите при температуре -35°C . Ув. 150; *б* — морфология кристаллогидратов различных солей. Ув. 150; *в* — дендритовидная и изометрическая форма кристаллогидратов. Ув. 500

Морфология криогидрата самая различная: пластинчатая, игольчатая, изометрическая, дендритовидная (рис. 1, а, б, в). При неоднократной перекристаллизации криогидрата путем нагревания и охлаждения включений морфология кристаллов сохраняется. При охлаждении высококонцентрированных растворов во включениях вначале образуются кристаллогидраты солей, находящихся в растворе, а затем вся масса раствора замерзает. Замерзание обычно начинается в одной точке от стенки вакуоли. Кристаллогидраты обычно образуются во многих центрах кристаллизации. Часто наблюдается вымораживание газов из раствора, при этом в пространстве газового пузыря на границе с замерзшей жидкой фазой видны кристаллические или жидкокристаллические образования. При нагревании таких включений после замораживания вначале происходит оттаивание криогидрата с частичной перекристаллизацией, затем растворяются кристаллогидраты. При неоднократном замораживании одного и того же включения все фазовые превращения повторяются без изменений.

Образование кристаллогидратов различных солей при замораживании высококонцентрированных включений осложняет определение концентрации раствора во включении по криогидратной точке.

Криометрия газов во включениях имеет свои особенности. Известно, что реальные газы в определенных условиях температур и давлений превращаются в жидкость. Такой переход вещества из одного агрегатного состояния в другое хорошо прослеживается во включениях, где в составе газовой фазы имеется углекислота (рис. 2, а): При охлаждении таких включений понижение температуры вызывает ожигание углекислоты. Во включении на границе "газовая фаза — водный раствор" при минусовых температурах появляется очень тонкая каемка конденсирующейся жидкости, не смешивающейся с водным раствором. Дальнейшее охлаждение включения приводит к переходу образовавшейся жидкой CO_2 в твердое кристаллическое состояние (рис. 2, б, в). Если при комнатной температуре в таком включении наблюдается газовая фаза, о составе и плотности которой нельзя сказать что-либо определенное, то после эксперимента с охлаждением можно судить о количестве газовой фазы во включении. Причем по температурам фазовых переходов можно определенно утверждать, что это вещество — углекислота.

При повышении температуры во включении происходит сублимация — переход твердой CO_2 в газообразное состояние. Можно видеть как постепенно уменьшаются кристаллы CO_2 , затем при достижении критического давления и плотности мгновенно появляется жидкая углекислота, переходящая в газообразное состояние уже при температуре $-5 - 3^\circ\text{C}$.

Характер фазовых переходов зависит и от количества углекислоты во включениях. При незначительном количестве углекислоты она практически вся связывается в кристаллогидраты CO_2 с образованием твердой фазы кристаллогидрата (рис. 2, г). В этом случае при повышении температуры обычной сублимации не наблюдается, а жидкая CO_2 появляется после разложения и плавления кристаллогидрата CO_2 уже при температуре выше нуля. При дальнейшем повышении температуры жидкая CO_2 переходит в газовую фазу, и включение приобретает исходное фазовое состояние.

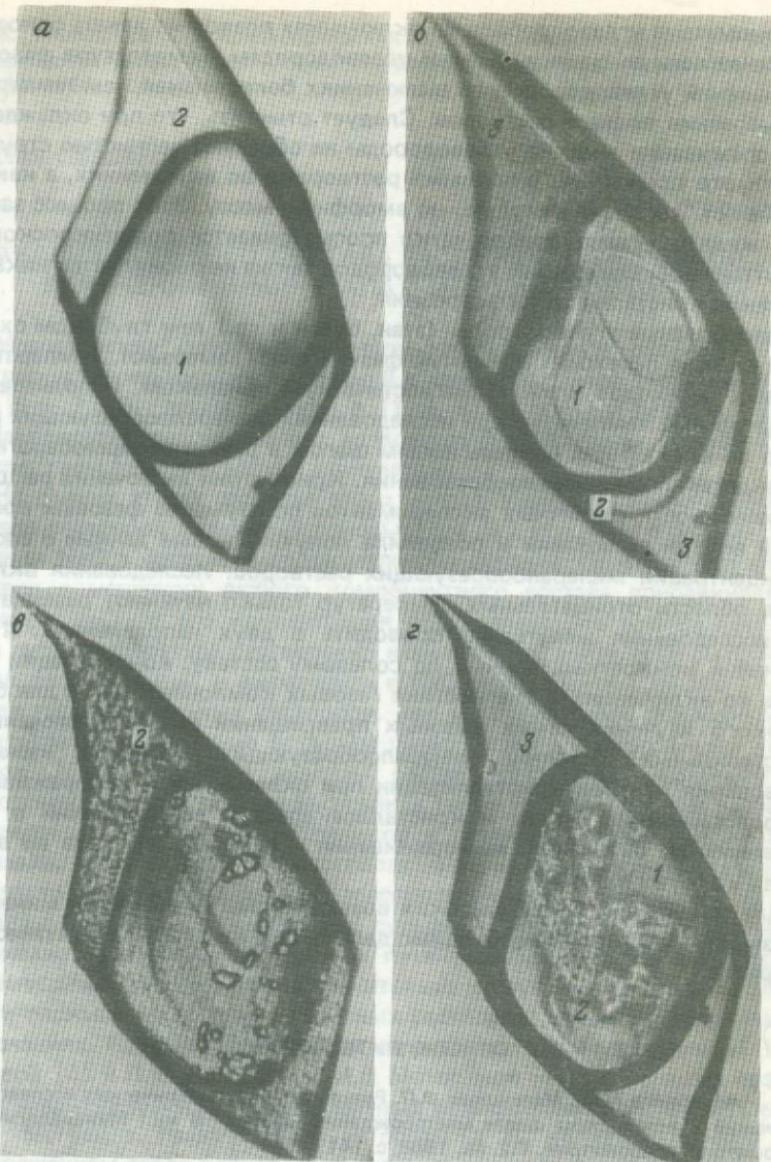


Рис. 2. Процесс охлаждения, замораживания и оттаивания существенно газового включения в топазе из пегматитов Волыни. Ув. 250.

a — газовая фаза (1), водный раствор (2) при температуре 25 °С; *б* — газовая фаза (1), жидкая фаза CO_2 (2), водный раствор (3) при температуре −30 °С; *в* — кристаллы CO_2 (1), кристаллогидрат (2) при температуре −60 °С; *г* — газовая фаза (1), кристаллогидрат CO_2 (2), водный раствор (3) при температуре 5 °С

Криометрия углеводородов во включениях позволяет давать однозначную качественную оценку жидким углеводородам. Температура фазовых превращений углеводородов во включениях более низкая, чем температура замерзания водных растворов. Следует отметить, что при охлаждении и замораживании жидкие углеводороды не образуют зернистую структуру, как это происходит с водными растворами во включениях, а как бы "застыгают", образуя твердую, но аморфную массу. Этот процесс замерзания жидких углеводородов четко просматривается под микроскопом. При оттаивании замерзших углеводородов также не проявляется никаких признаков кристаллического строения.

Газообразные углеводороды (этан, бутан и др.) при глубоком охлаждении вначале переходят в жидкую fazу, а затем замерзают. Температуры фазовых переходов служат диагностическим признаком. Использование отрицательных температур при исследованиях минералообразующих растворов во включениях явилось новым шагом в развитии термобарогеохимии эндогенного минералообразования. Криометрия включений расширила возможности различных экспериментов по изучению фазовых превращений внутри включений и позволила получить новые данные о составе и концентрации минералообразующих растворов. Исследования включений в области отрицательных температур только начинают развиваться. Эти исследования желательно проводить в двух направлениях: 1) для получения конкретных данных по солевому составу, концентрации растворов во включениях и диагностике газовых компонентов и 2) для более широкого изучения самих фазовых превращений внутри включений — метастабильных состояний минералообразующих растворов, кинетики образования центров кристаллизации при охлаждении и замораживании, морфологии криогидрата и кристаллогидрата и ее изменений в ходе эксперимента, охижения, вымораживания и сублимации газов во включениях и других явлений.

Для выявления более широких возможностей криометрии минералообразующих растворов необходимо дальнейшее накопление фактического материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрусенко Н.И., Мельников Ф.П. Результаты криометрических исследований включений в исландском шпате месторождений СССР. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т.2. М., 1968, с. 141 — 148.
2. Базаров Л.Ш. Установка для замораживания включений в минералах. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т.4, Новосибирск, 1966, с. 231 — 234.
3. Борисенко А.С. О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газово-жидких включений в минералах. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 917 — 920.
4. Добрецова И.Л. Определение солевого состава жидкых включений методом криометрии. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2, 1968, с. 64 — 70.
5. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Изд. Харьковск. ун-та, 1950.

6. Мельников Ф.П. Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 56 — 61.

УДК 549.1:536.421.4

А.С. БОРИСЕНКО

АНАЛИЗ СОЛЕВОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ МЕТОДОМ КРИОМЕТРИИ

Методические основы криометрического анализа солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах были заложены в работах [5 — 7, 10], затем развиты в [1, 4, 8], а также в работах других исследователей, разработавших аппаратуру и показавших возможности и перспективы развития метода криометрии.

На ранних этапах развития этого метода подход к изучению солевого состава растворов включений основывался на допущении о резком преобладании NaCl в составе гидротермального флюида. Поэтому при анализе растворов практически любого компонентного состава приравнивался к раствору NaCl и его концентрация определялась по точкам плавления льда либо температуре растворения кристаллика галита, если он присутствовал во включении, и выражалась в NaCl-эквиваленте. Однако солевой состав гидротермальных растворов, как и других типов природных вод, определяется значительно большим разнообразием растворенных компонентов. Многочисленные анализы состава растворов индивидуальных включений, анализы водных вытяжек, а также изучение состава растворов современных термальных источников и различных типов водозных вод показали, что в природных растворах в значительных количествах могут присутствовать, кроме широко распространенных хлоридов Na и K, хлориды Ca, Mg, Fe, карбонаты, сульфаты, бораты и другие соли. Это и привело к поискам возможных путей усовершенствования методики криометрического анализа применительно к изучению состава и концентрации сложных многокомпонентных растворов, законсервированных во включениях. Первые работы в этом направлении были проведены И.П. Добрецовой [4] и Л.Ш. Базаровым, И.В. Моториной [1], показавших возможность анализа двух- и трехкомпонентных водно-солевых систем во включениях. Методика, разработанная автором [2, 3], является, по сути дела, продолжением этого направления и применима для определения преобладающих солевых компонентов в растворах включений. Она основана на определении при охлаждении характерных признаков и свойств растворов, законсервированных во включениях, по которым можно было бы установить тип водно-солевой системы, а по точкам плавления твердых фаз — и концентрацию.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Имеющихся данные по составу природных растворов (исследования газово-жидких включений, современных термальных источников и различ-

ных типов водозных вод) показывают, что несмотря на большое разнообразие растворенных в них солей, в каждом конкретном растворе резко преобладает одна или две соли, а остальные присутствуют в них в количествах на порядок ниже. Таким образом, большинство природных растворов по сути дела и соответствует двух- и трехкомпонентным водно-солевым системам. Наиболее распространенными солевыми компонентами природных растворов являются хлориды Na, K, Ca, Mg, Fe, карбонаты и бикарбонаты Na и реже в ощущимых количествах отмечаются сульфаты, бораты, бромиды и др. Среди катионов резко преобладают Na, Ca и K, за ними следуют Mg, Fe. Среди анионов наиболее распространены Cl^- и HCO_3^- , в меньших количествах и значительно реже отмечаются F^- , SO_4^{2-} , HBO_3^- , Br^- и HSiO_3^- .

Наиболее сложный состав имеют флюиды во включениях в минералах пегматитов, карбонатитов, грейзенов и жильных минералах различных высокотемпературных месторождений. В минералах средне- и низкотемпературных месторождений обычно устанавливаются растворы, характеризующиеся преобладанием одного или двух солевых компонентов.

Все многообразие таких растворов может быть охвачено четырьмя десятками их разновидностей (табл. 1), обладающих целым рядом индивидуальных признаков, на основании которых эти растворы можно достаточно уверенно определить во включениях при замораживании.

Для разработки приемов анализа различных водно-солевых систем было изучено поведение растворов различного состава при охлаждении, в результате чего установлен ряд диагностических признаков, позволяющих отнести исследуемый раствор к той или иной водно-солевой системе. К таким признакам относятся прежде всего различные температурные точки, при которых происходят те или иные фазовые преобразования раствора (температура эвтектики, температура плавления или появления твердых фаз), свойства твердых фаз, возникающих при охлаждении раствора или существовавших в нем при комнатной температуре, поведение раствора при замораживании и т.д. Кроме того эксперименты по замораживанию искусственно приготовленных растворов позволили выработать наиболее оптимальные методические приемы криометрического анализа состава и концентрации растворов и сделать необходимые усовершенствования в применяемой аппаратуре.

ЭВТЕКТИКА РАСТВОРОВ

Раствор конкретного компонентного состава характеризуется соответствующей эвтектикой, кристаллизующейся при строго определенной температуре. Следовательно, температура кристаллизации эвтектики индивидуальна для каждой водно-солевой системы (см. табл. 1) и может служить одним из наиболее важных критериев при их диагностике. При охлаждении из раствора (если он не соответствует эвтектическому) выпадают в виде твердых фаз (лед, соли) компоненты, находящиеся в избыточном количестве по отношению к их эвтектической концентрации. В результате этого остаточный раствор постепенно приближается к

Таблица 1

Фазовый состав и температура кристаллизации эвтектики некоторых водно-солевых систем

Компонентный состав водно-солевых систем	Температура эвтектики, °C	Фазовый состав эвтектической смеси
$\text{CaBr}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 83,0	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{LiCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 74,8	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{LiCl} \text{ - MgCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 78,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{двойная соль} + \text{лед}$
$\text{LiCl} \text{ - CaCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 78,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{LiCl} \text{ - NaCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 77,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{LiCl} \text{ - KCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 78,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{лед}$
$\text{CaCl}_2 \text{ - NaCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 55,0	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{CaCl}_2 \text{ - MgCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 52,2	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{CaCl}_2 \text{ - KCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 50,5	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{CaCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 49,8	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{MgCl}_2 \text{ - KCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 37,8	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{MgCl}_2 \text{ - NaCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 35,0	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{MgCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 33,6	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ - K}_2\text{CO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 37,0	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - FeCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 37,0	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{FeCl}_2 \text{ - H}_2\text{O}$	- 35,5	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{FeCl}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 36,5	$\text{FeCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - KCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 23,5	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - Na}_2\text{B}_5\text{O}_8 \text{ - H}_2\text{O}$	- 22,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - Na}_2\text{SO}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - KF} \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{KF} \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,5	$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - NaHCO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,8	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - Na}_2\text{CO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,4	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - NaF} \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,2	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{лед}$
$\text{NaCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 21,2	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{KCl} \text{ - H}_2\text{O}$	- 10,6	$\text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{KHCO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 6,0	$\text{KHCO}_3 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ - MgSO}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 5,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{MgSO}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 4,8	$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaF} \text{ - H}_2\text{O}$	- 3,5	$\text{NaF} + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ - NaHCO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 3,3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ - NaHCO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 3,1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ - K}_2\text{SO}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 3,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 2,7	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{NaHCO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 2,3	$\text{NaHCO}_3 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ - H}_2\text{O}$	- 2,1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
$\text{K}_2\text{SD}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 1,6	$\text{K}_2\text{SD}_4 + \text{лед}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ - H}_2\text{O}$	- 1,2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$

эвтектическому, и при достижении температуры эвтектики кристаллизуется как эвтектическая смесь. Растворы одинакового компонентного состава, но разной концентрации характеризуются одной и той же температурой эвтектики, на основании чего их можно отличить от растворов другого состава. Это свойство растворов позволяет использовать температуру кристаллизации эвтектики для определения типа водно-солевой системы при криометрическом анализе.

Приемы определения этого параметра растворов газово-жидких включений достаточно детально описаны в работе [1]. Они сводятся к определению температуры, при которой в предварительно замерзшем (раскристаллизованном) после переохлаждения растворе при нагревании появится первое минимальное количество жидкой фазы и произойдет просветление замерзшего включения. Однако определение температуры эвтектики таким способом возможно лишь во включениях, благоприятных по форме и размерам. К тому же достаточно точно определить этот параметр для разбавленных или сложных многокомпонентных растворов не всегда удается.

При глубоком охлаждении из растворов включения выпадает большое количество мелких кристалликов твердых фаз (соль, лед), образующих непросвечивающий темный агрегат, создающий впечатление полной раскристаллизации раствора. Однако эвтектика в большинстве случаев, как показывают детальные наблюдения, остается не раскристаллизованной. При нагревании такого "замерзшего" включения за счет постепенного плавления твердых фаз начинается его просветление и появление все больших количеств жидкости. Этот процесс растянут во времени и поэтому точно определить температуру просветления замерзшего агрегата включения не всегда удается. К тому же температура просветления включения чаще всего не отвечает температуре эвтектики. Поэтому автор предлагает пользоваться несколько иным способом определения температуры эвтектической кристаллизации. Этот способ заключается в определении температуры протаивания эвтектики, обособленной от других фаз кристаллизационным разделением раствора при замораживании. Например, кристаллизационное разделение трехкомпонентного раствора, концентрация которого ниже эвтектической, происходит следующим образом. Глубокое охлаждение раствора приводит к его раскристаллизации, которая происходит, как правило, в метастабильной области, при температурах ниже эвтектической. Последующее медленное повышение температуры в криокамере приводит к постепенному протаиванию раствора, укрупнению твердых фаз и их последующему растворению. В момент, когда во включении остается последний кристаллик растворяющейся твердой фазы, например льда, включение следует снова охладить. Твердая фаза начинает расти, занимая все больший объем, и при некоторой температуре рост ее прекращается. Остаточный раствор вновь раскристаллизовывается после глубокого переохлаждения.

Повторное медленное повышение температуры в криокамере приводит к его протаиванию, и если после этого появится новая твердая фаза, ее следует также выкристаллизовать в один кристаллик, как и предыду-

щую. При дальнейшем понижении температуры и раскристаллизации раствора во включении обособляются две твердые фазы и раскристаллизованный остаточный раствор — эвтектика. Процесс протаивания эвтектики обособленной в одном участке, легко наблюдать и при медленном повышении температуры в криокамере, где можно достаточно точно зафиксировать температуру таяния эвтектической смеси. Иногда эвтектический раствор, обособившийся после образования твердых фаз, не раскристаллизовывается даже при охлаждении включения до температуры жидкого азота и многочасовой выдержки его в этих условиях. В таких случаях температура эвтектики раствора устанавливается по началу растворения твердых фаз, обособленных при кристаллизационном разделении раствора. Твердые фазы при повышении температуры в криокамере от значений ниже эвтектических не растворяются вплоть до температуры эвтектики; при достижении этой температуры происходит резкое "оплавление" кристалликов льда или соли, а при дальнейшем повышении температуры — медленное их растворение. На этом принципе и основано определение температуры эвтектики растворов включений, остаточный раствор (эвтектика) которых не раскристаллизовывается даже при глубоком охлаждении.

Температура эвтектики растворов различного состава отличается на несколько девятков градусов. Наиболее низкие температуры эвтектики имеют растворы, содержащие LiCl и CaBr_2 , наиболее высокие — сульфатные и карбонатные растворы (см. табл. 1). По температурам эвтектики растворы можно разделить на пять групп: 1) растворы, содержащие LiCl и CaBr_2 ($t_{\text{евт}}^{\circ} - 83,0 \div -74,8^{\circ}\text{C}$); 2) растворы, содержащие CaCl_2 , но не содержащие LiCl и CaBr_2 ($t_{\text{евт}}^{\circ} - 49,8 \div -55,0^{\circ}\text{C}$); 3) растворы, содержащие MgCl_2 , FeCl_3 , FeCl_3 , но не содержащие солей первых двух групп растворов ($t_{\text{евт}}^{\circ} - 33 \div -38^{\circ}\text{C}$); 4) растворы NaCl ($t_{\text{евт}}^{\circ} - 21,2 \div -23,5^{\circ}\text{C}$); 5) сульфатные и карбонатные растворы ($t_{\text{евт}}^{\circ} - 1,2 \div -5,0^{\circ}\text{C}$). Довольно индивидуальны температуры эвтектики для растворов KCl и KHCO_3 . Внутри каждой из выделенных групп растворов температуры эвтектики отличаются менее резко, не более чем на $3 - 5^{\circ}\text{C}$, и поэтому для их точной диагностики необходимо иметь аппаратуру, позволяющую производить измерения с точностью до $0,2 - 0,3^{\circ}$. Но и при этом условии не всегда можно надежно определить тип водно-солевой системы по температуре их эвтектики, поскольку некоторые из них отличаются на несколько десятых градуса. В целом же температура эвтектики позволяет выделить среди всего многообразия растворов конкретную водно-солевую систему или определенную их группу, к которой принадлежит исследуемый раствор.

Не менее важным диагностическим признаком растворов газово-жидких включений могут служить твердые фазы, существующие или возникающие при охлаждении. Твердые фазы могут, с одной стороны, указывать на принадлежность растворов к той или иной водно-солевой системе, а с другой — по температурам их плавления (растворения) можно судить о концентрации растворенных компонентов. Изучать твердые фазы лучше всего в процессе кристаллизационного разделения раствора включения,

Таблица 2

Свойства твердых фаз

Соль	$N_g - N_p$	N_g	N_m	N_p	Форма кристаллов	Температурный коэффициент растворимости соли	Температурный интервал существования соли, °C
Галит (NaCl)	—	—	1,544	—	Куб	0,015	≤ 0
Сильвин (KCl)	—	—	1,490	—	"	0,16	$\geq -6,3$
Кароббинит (KF)	—	—	1,362	—	"	0,013	$\leq +4,0$
Виллиомит (NaF)	—	—	1,328	—	"	0,007 – 0,015	–
Лед (H_2O)	0,001	1,310	—	1,309	Гексагональные пластинки	Очень высокий	≤ 0
Гидрогалит ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,005	1,461	—	—	То же	0,14	0
Мирализит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0,004	1,398	1,396	1,394	Изометрические кристаллы моноклинной сингонии	1,6	$\leq +33$
Сульфат калия (K_2SO_4)	0,004	1,497	1,495	1,493	То же	0,13	–
$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,009	1,432	1,427	1,423	Кристаллы моноклинной сингонии	2,2	$\leq -33 \div -16$
Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0,025	1,472	1,470	1,447	Короткопризматические кристаллы	0,2 – 0,5	$\leq +60$
Бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,034	1,528	—	1,494	То же	0,2	$+3 \div +116$
Сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0,035	1,440	1,425	1,405	Ромбовидные пластинки	1,7	$-21 \div +32$
Трона ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,128	1,540	—	1,412	Изометрические кристаллы	0,14	$\geq +21,8$
Нахколит (Na HCO_3)	0,206	1,538	1,502	1,477	Игольчатые кристаллы	0,14	–

обособив каждую из твердых фаз отдельно в один кристаллик. Основными свойствами твердых фаз, по которым может быть произведена их диагностика во включении, являются следующие (табл. 2):

- 1) оптические свойства (показатели преломления и двупреломления, цвет, изменение окраски под воздействием рентгеновских лучей и т.д.);
- 2) форма кристаллов;
- 3) температурный коэффициент растворимости;
- 4) объемное соотношение фаз в раскристаллизованных включениях;
- 5) температурные рамки существования твердых фаз.

Кроме перечисленных выше признаков, при проведении криометрического анализа растворов полезно знать состав газовой фазы включений (особенно наличие CO_2 , O_2 , H_2S) или же состав водных вытяжек. Дополнительные данные для диагностики растворов могут дать наблюдения за их поведением при замораживании. Установлено, что различные по составу и концентрации растворы замерзают по-разному (потемнение, характер раскристаллизации и т.д.).

Таким образом, существует целый ряд признаков, по которым можно при замораживании установить принадлежность растворов газово-жидких включений к той или иной водно-солевой системе и в дальнейшем по точкам плавления твердых фаз установить концентрацию растворенных в них компонентов. Эксперименты с искусственно приготовленными растворами показали, что в процессе криометрических исследований удается практически во всех случаях установить тип двух- или трехфазовой водно-солевой системы и вычислить концентрацию растворенных компонентов с точностью от 0,2 до 1 – 2 вес. % (в зависимости от типа раствора).

Таковы теоретические возможности метода криометрии при анализе двух- и трехкомпонентных водно-солевых систем. Однако современное состояние метода криометрии пока еще не позволяет в полной мере реализовать эти возможности при изучении растворов природных включений, поскольку существует целый ряд ограничений и трудностей, возникающих при проведении криометрического анализа.

НЕДОСТАТКИ МЕТОДА, ТРУДНОСТИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КРИОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наряду с известными достоинствами метода криометрии, он не лишен и целого ряда недостатков, ограничивающих его потенциальные возможности. Это относится к несовершенству аппаратуры, применяемой при проведении криометрического анализа, во многом определяющей точность измерения температур фазовых превращений, происходящих при замораживании раствора. К недостаткам аппаратурного характера относятся: 1) несовершенство конструкции криокамер, 2) точность регистрирующей аппаратуры, 3) наличие температурных градиентов в криокамере, 4) малая точность эталонирования криокамеры, 5) отсутствие терmostатирования внешних электрических цепей, 6) влияние теплового излучения осветительной системы. Большинство из них уже рассматрива-

лось ранее, поэтому остановимся лишь на одном — влиянии теплового излучения осветительной системы микроскопа. Находящийся в криокамере препарат, как и термопара, находится под воздействием теплового излучения инфракрасной части спектра осветительной системы микроскопа. Как известно, различные вещества по-разному поглощают тепловые лучи, поэтому материал термопары и препарат, будучи глубоко охлажденными, поглощая ИК-излучение, нагреваются по-разному, что неизбежно сказывается на точности измерения температур. Особенно высок коэффициент поглощения ИК-лучей у углекислоты. Проведенные эксперименты по изучению температур фазовых переходов CO_2 и CH_4 во включениях в нефильтрованном и фильтрованном (в отношении ИК-части спектра) свете осветительной системы микроскопа показали, что различия в температурах гомогенизации CO_2 и CH_4 при нефильтрованном и фильтрованном освещении достигают $0,2 - 0,3^\circ\text{C}$ в интервале температур $+10 \div -10^\circ\text{C}$ и $1 - 5^\circ\text{C}$ в интервале температур $-100 \div -120^\circ\text{C}$. Это указывает на необходимость применения инфракрасных фильтров в осветительной системе микроскопа при проведении криометрических исследований. Большинство недостатков аппаратурного характера удается преодолеть путем хорошей отладки конструкции криокамеры, точной ее эталонировки, применения ИК-фильтров, выбора оптимального режима проведения экспериментов и т.д. В итоге это позволяет измерять температуру в криокамере с точностью до $0,2 - 0,3^\circ\text{C}$.

Трудности другого рода связаны с природой самого раствора, законсервированного во включении. Прежде всего это относится к явлениям метастабильности, влияющим на различные фазовые переходы, происходящие в растворе при охлаждении. В первую очередь это сказывается на понижении температуры замерзания растворов. Так, дистиллированная вода замерзает только после глубокого переохлаждения в метастабильной области при температурах от -10 до -20°C . В некоторых случаях растворы включений вообще не замерзают даже после многочасовой выдержки при температуре жидкого азота. Явлениями метастабильности во многом объясняется задержка фазовых переходов галита в гидрогалите, и наоборот. Чтобы точно определить истинную температуру перехода NaCl в $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходима длительная выдержка при переменной температуре сосуществующих галита и гидрогалита, в результате чего необходимо установить температуру постепенного равновесного перехода NaCl в $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или наоборот. Явлениями метастабильности объясняются длительное существование растворов в пересыщенном состоянии. Поэтому образование твердых фаз при охлаждении раствора происходит при более низкой температуре, чем температура их растворения.

Определенное влияние на температуру замерзания растворов оказывает давление, развивающееся внутри вакуоли. Повышение давления снижает температуру замерзания водных растворов. Особенно чувствительно это начинает сказываться при высоких давлениях — выше $2 \cdot 10^8$ Па. Давление внутри вакуоли определяется в основном присутствием газовых компонентов, давление которых резко снижается в области отрицатель-

ных температур и, как правило, не превышает $5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$ Па. В таких условиях поправка на давление к температуре замерзания раствора будет незначительной (не выше $0,1 - 0,15$ °С) и поэтому ее можно пренебречь.

Наиболее сложнопреодолимое препятствие при исследовании состава растворов природных газово-жидких включений методом криометрии — это невозможность учета влияния второстепенных компонентов на температуру фазовых переходов. Поскольку природные растворы более сложные, нежели наши эталонные двух- или трехкомпонентные водно-солевые системы, то и температура их эвтектики будет несколько отличаться. Экспериментально установлено, что присутствие в водно-солевой системе, приравненной к трехкомпонентной, четвертого компонента в количествах не более $0,5 - 1$ вес. %, практически не сказывается на точности определения температуры эвтектики способом, предложенным автором. Такую систему можно анализировать как трехкомпонентную в пределах точности, допустимой при криометрическом анализе. Если четвертый компонент присутствует в количествах, больших 1 вес. %, то к анализу такой системы необходимо подходить, как к четырехкомпонентной, что при криометрических исследованиях осуществить очень трудно. Поэтому прежде чем приступить к изучению состава раствора конкретного газово-жидкого включения, необходимо установить количество преобладающих в нем растворенных компонентов. Для этого необходимо провести кристаллизационное разделение раствора включения. Если в процессе кристаллизационного разделения во включении обособится одна твердая фаза и остаточный раствор (эвтектика) или две твердые фазы и остаточный раствор, то такие системы можно рассматривать соответственно как двух- или трехкомпонентные. Если при кристаллизационном разделении во включении обособится более двух твердых фаз, то такой раствор окажется более чем трехкомпонентным, и к его анализу необходимо подходить с соответствующими оговорками. Таким образом, с помощью метода криометрии можно получить наиболее удовлетворительные определения состава и концентрации солей только лишь при исследовании растворов включений, в которых резко преобладают один или два солевых компонента. При криометрическом анализе четырехкомпонентных и более растворов можно получить лишь ориентировочные данные об их составе и концентрации.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КРИОМЕТРИИ

В результате многочисленных экспериментов по изучению солевого состава растворов искусственных и природных включений автором была выработана такая последовательность проведения операций при криометрическом анализе растворов.

1. Кристаллизационное разделение раствора. Этот процесс включает ряд последовательных операций по неоднократному замерзанию и оттаиванию раствора включения, приводящих в конечном итоге к полной раскристаллизации его содержимого на твердые фазы и эвтектику. Этот этап крио-

метрического анализа — один из наиболее важных и трудоемких. От тщательности и полноты его проведения во многом зависят достоверность и полнота полученной информации.

2. Следующий этап криометрического анализа заключается в определении температур фазовых превращений, наблюдаемых в растворе при охлаждении. Эта операция производится при медленном повышении температуры в криокамере. Скорость нагрева раствора включения должна быть соизмерима со скоростью выравнивания концентрации по объему включения. При высокой скорости нагрева препарата температуры растворения твердых фаз получаются несколько завышенными. Экспериментально установлено, что скорость нагрева при определении температур растворения твердых фаз не должна превышать 1—1,5 °С/мин. Поэтому достоверную информацию для расчета состава и концентраций растворов дают лишь температуры плавления и растворения твердых фаз и таяния эвтектики. Фазовые переходы, связанные с появлением твердых фаз (в том числе замерзание раствора, кристаллизация эвтектики и т.д.) или переходом одной твердой фазы в другую, осложнены, как правило, явлениями метастабильности. Поэтому температуры таких переходов являются заниженными относительно их истинных значений и не могут быть использованы в дальнейших расчетах.

3. В ходе проведенных экспериментов необходимо установить следующие параметры анализируемого раствора: температуру эвтектики, температуры плавления твердых фаз, свойства твердых фаз и их объемное соотношение. На основании этих данных с помощью соответствующих таблиц и диаграмм [3, 9] можно установить принадлежность исследуемого раствора к той или иной водно-солевой системе и определить концентрацию растворенных в нем компонентов. При этом полученные результаты необходимо по возможности увязать со всей имеющейся информацией по составу газово-жидких включений в исследуемом минерале (данные газового анализа, водные вытяжки и т.п.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров П.Ш., Моторина И.В. Изучение включений в минералах методом замораживания. — В кн.: Пробл. петрологии и генетич. минералогии. М., 1970, с. 282—292.
2. Борисенко А.С. О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газово-жидких включений в минералах. — Докл. АН СССР, 1974, т.214, № 4, с. 917—920.
3. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии. — Геология и геофизика, 1977, № 8, с. 16—27.
4. Добрецова И.П. Определение солевого состава жидких включений методом криометрии. — В кн.: Минералог. термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 64—69.
5. Долгов Ю.А. Минералообразование в камерных пегматитах. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 1, с. 41—48.
6. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Изд-во Харьковск. гос. ун-та, 1950, 460 с.
7. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. Физико-химический анализ жидких включений

в кварце, содержащих кристаллики галита и сильвина. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1955, общ. сер. 2, ч. 84, вып. 1, с. 47 — 52.

8. Мельников Ф.П. Предварительные результаты криометрических исследований минералообразующих растворов во включениях. — В кн.: Минералог. термометрия и барометрия. М., 1965, Наука, с. 129 — 134.

9. Справочник по растворимости. Т.3, кн. 2, Л., Наука, 1969.

10. Roedder E. Studies of fluid inclusions. Econ. Geol., 1963, v. 58, N 2, p. 167 — 211.

УДК 548.4:533.12

В.А. КАЛЮЖНЫЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РН ЖИДКОЙ ФАЗЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ВОПРОСЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большие трудности возникают при изучении состава водного раствора индивидуальных включений в основном из-за его микроскопического количества и изолированного состояния внутри кристаллов. Решение этой задачи, следовательно, лимитируется степенью чувствительности аналитического метода и возможностями надежного извлечения раствора из вакуоли. Учитывая острую необходимость установления компонентного состава содержимого включений (т.е. исходного параметра в природе эндогенных флюидов), исследователи продолжали развивать ультрамикрометоды анализа и специальные приемы микроманипулирования. К ним следует отнести: исследование веществ без извлечения их из вакуолей (косвенные методы) и определение состава и физико-химических свойств извлеченных из включений твердых или жидких фаз (прямые методы).

Получить полные данные о составе водного раствора включений косвенными методами невозможно. Они применяются для определения общей (суммарной) концентрации (рефрактометрия, криометрия и др.) или содержания отдельных соединений раствора (спектроскопия в ИК-области, раман-спектрометрия и др.). Прямые методы позволяют изучать состав минералов-узников или осадки, образующиеся при испарении раствора вскрытых включений, измерять pH раствора, производить качественный и количественный химические ультрамикроанализы жидкой фазы.

К числу косвенных методов определения общей концентрации растворов включений относится предложенный нами [5, 6] метод измерения показателей преломления с помощью столика Федорова. Показатель преломления раствора находится в прямой зависимости от его концентрации. Такая зависимость при наличии в растворе лишь одного известного компонента позволяет по светопреломлению определять концентрацию с большой точностью. Растворы, находящиеся во включениях, — многокомпонентные системы. Поэтому по показателю преломления может определяться только общая (суммарная) концентрация их раствора, выраженная в единицах светопреломления или в эквивалентных преобладающему соединению количествах (например, NaCl).

При разработке метода нам пришлось изменить конструкцию установки и методику измерений. Усложнение конструкции установки потребовало нового теоретического обоснования метода, с тем чтобы учесть физические свойства и геометрию всех оптических объектов, находящихся на пути прохождения светового пучка.

Зависимость между оптическими и линейными характеристиками прибора выражается системой из семи уравнений. Система уравнений оказалась практически неразрешимой обычными математическими методами. Поэтому светопреломление раствора, по данным измерения угла полного отражения, находилось по таблицам или графикам, данные для составления которых получены с помощью указанных уравнений. И.Т. Бакуменко [2] с помощью ЭВМ рассчитал по нашим формулам [5, 6] таблицы для других значений оптических констант минералов и элементов столика Федорова. Им также унифицирован рассматривавшийся нами ранее упрощенный вариант измерений светопреломления наклонно расположенного объекта (на клиновидной пластинке). Детально практические приемы измерения показателей преломления растворов включений освещены в упомянутых публикациях.

Метод микрорефрактометрии включений до сих пор редко применялся на практике. Однако можно констатировать, что по точности получаемых результатов он не уступает широко применяемому криометрическому. По существу, как один, так и другой методы дают приближенные значения общей минерализации растворов. Учитывая сложность прямых ультрамикрохимических определений и недостаточную точность метода вытяжки, получаемые результаты имеют важное значение для решения многих вопросов о химическом составе и физико-химическом состоянии включений.

Известно, что концентрация отдельных компонентов в растворе включений может определяться по данным анализа водных вытяжек, если известно суммарное содержание воды включений в исследуемых пробах. Существуют два способа расчета количественного состава компонентов включений (в том числе и воды) по значению общей концентрации, найденной рефрактометрическим или криометрическим методами. Согласно первому — определенная непрямым методом концентрация (Na Cl — эквивалент) распределяется пропорционально процентному соотношению компонентов в вытяжке. Таким способом фактически не учитываются влияние газовых составляющих и многокомпонентность содержимого включений. Второй, более точный способ применялся нами для количественного определения состава раствора однотипных включений заключительного (III периода) минералообразования в гидротермальных полиметаллических жилах Донбасса [10]. Готовился стандартный раствор, соотношение компонентов в котором соответствовало результатам анализа вытяжки. С помощью обычного рефрактометра измерялось светопреломление стандартного раствора при разных степенях его разбавления (т.е. при разной концентрации и постоянном соотношении компонентов). По некоторым таким измерениям строился эталонный график, при помощи которого определялась концентрация и затем рассчитывалась ко-

личественный состав водного флюида включения. Если измерять свето-преломление раствора не в закрытой вакуоли, а после извлечения его в среду инертной жидкости, то достигается более высокая точность определений.

Наглядно надежность способов определения концентрации была проиллюстрирована примером исследования "сотовых" включений в кварце из пегматитов Волыни [3]. Было показано, что разные способы определения концентраций дают неравнозначные данные, хотя в общем использование стандартов и измерение растворов включений в свободном состоянии позволяют правильно оценивать величины насыщения их солевыми компонентами.

Рефрактометрическим методом, кроме общей концентрации растворов во включениях без их вскрытия, могут определяться показатели преломления внутривакуольных минералов. Таким способом подтверждена правильность идентификации низкопреломляющих минералов-узников во включениях в топазе — криолита и эльпасолита. С помощью рефрактометрии нами впервые измерены при разных температурах показатели преломления жидкой углекислоты во включениях.

Прямыми методами определения состава включений предусматривается непосредственный доступ к раствору аналитической аппаратуры и соответствующих реактивов. Это возможно только при вскрытии вакуолей и извлечении их содержимого. Решение такой задачи связано с определенными трудностями. Вскрывание микроскопических включений в обычных условиях приводит к мгновенному высыханию раствора и впитыванию его измельченным материалом минерала. Для устранения этого препятствия предложено вскрывать включения в закрытом пространстве влажной камеры. Кроме того, применен специальный способ извлечения жидкости из вакуолей за счет повышенного внутреннего давления в них [6]. Применяются и другие способы извлечения растворимых компонентов отдельных включений.

Минералогический метод используется для анализа состава твердых фаз. Количество содержание основных компонентов включений отображается вещественным составом твердых фаз, возникающих из раствора при его пересыщении. Это так называемые минералы-узники, находящиеся внутри включений, или кристаллические фазы, выпавшие после высыхания раствора вскрытого включения. Минералы-узники, извлеченные из включений, исследуются кристаллооптическими, микроспектральными, микрорентгенометрическими и другими методами. Состав осадка, выпадающего из раствора, извлеченного из вакуоли, исследуется разными методами с использованием высокочувствительных физических приборов. Эти перспективные методы пока применяются ограниченно и недостаточно разработаны для практического использования применительно к микровключениям в минералах. Известны примеры изучения состава включений с помощью электронографии [9], электрономикроскопии [17], микрорентгеновского [8] (микрозондового [11]) анализа.

Для измерения pH растворов включений используется микроколориметрический метод. Показатель водородных ионов (pH) зависит от состава и концентрации раствора относительно солевых и газовых компонентов. Нарушение соотношения компонентов при вскрытии включений с целью измерения pH в большинстве случаев имеет незначительное влияние*. Поэтому измеренный при нормальных условиях атмосферного давления и температуры водородный показатель представляет собой определенную физико-химическую характеристику состояния раствора включения; он может служить основой для сравнения исследованных флюидов и для экстраполяции полученных данных в область высоких термодинамических параметров.

Микроколориметрический буферный метод, разработанный нами, позволяет измерять pH растворов объемом до 0,0001 мм³ с точностью ± 0,1 единицы [6]. Основное препятствие для колориметрирования ультрамалых объемов — незаметность изменений окраски раствора в тонком слое жидкости — устранено путем использования специальных пленок, насыщенных кислотно-щелочными индикаторами. Из всех испытанных веществ яичная пленка, насыщенная универсальным индикатором ЗИВ-1, показывает наилучшие результаты. Наиболее результативной областью применения ее является интервал pH от 5 до 8. Практически pH в растворах включений измеряется с использованием яичной индикаторной пленки. Другие вещества, такие как кератин, натуральный шелк, целлофан, чаще применяются лишь для контроля, особенно при таких значениях pH, где возможности первого индикатора недостаточны.

В качестве адсорбента могут использоваться обе подскорлупные яичные оболочки, однако внутренняя показывает намного лучшие результаты, особенно тогда, когда для наблюдения выбирается мелковолокнистая поверхность, примыкающая непосредственно к белковому веществу. Пленка после отделения ее от скорлупы сырого яйца хорошо промывается в холодной дистиллированной воде; потом на протяжении 6—8 ч она кипятится в бидистиллированной воде (последняя все время меняется). Пленка погружается на 1—2 сут в раствор универсального индикатора, промывается водой и сушится. Раствор кислотно-щелочного индикатора должен иметь концентрацию в 5—10 раз выше по сравнению с рекомендованной для макроизмерений. После высушивания пленка с помощью лезвия под бинокулярным микроскопом разрезается на мелкие части.

Буферные растворы приготавливаются обычным способом. Включение, выбранное для измерения, шлифованием препарата выводится к поверхности пластинки на расстояние не более 10—20 мкм. Влажная камера изготавливается из прозрачного оргстекла (рис. 1).

* Это утверждение в каждом случае требует специального обоснования. Очевидно, значения pH растворов вскрытых включений прежде всего показывают положение этой величины минералообразующего раствора по отношению к нейтральной точке и могут использоваться как относительные данные при сравнительных оценках.

Измерения pH производятся в такой последовательности. Тщательно промытый водой и очищенный спиртом препарат закрепляется пластилином в центре влажной камеры. Внутреннее пространство камеры герметизируется запусканием в щели дистиллированной воды. Водой также смачиваются комочки ваты или фильтровальной бумаги, помещаемой по ободу цилиндрической части корпуса. При закрытых шторках камера выдерживается 10 – 15 мин для насыщения парами воды пространства над препаратом. Слегка раздвинув шторки, победитовой иглой вскрывается включение, подобно тому как описывалось выше. В каплю выжатого на поверхность пластинки раствора погружается отрезок индикаторной пленки. Отдельные отрезки пленки также помещаются в капли стандартных буферных растворов, предварительно нанесенных рядом с включением. Сравнивая окраску пленок, определяется pH раствора включения.

Рекомендуется фиксировать pH после установления цвета индикатора на протяжении 15 – 30 с, иногда 60 с после вскрытия включения. Учитывая возможное влияние испарения или конденсации воды, надо следить за размерами выжатой капли раствора, объем которой не должен значительно отклоняться от начально-го объема жидкой фазы во включении.

Принимая во внимание неодинаковые условия существования раствора во включении и после извлечения его из вакуоли, возникает вопрос, насколько соответствует замер pH значению этого показателя растворов, находящихся в условиях закрытой вакуоли, а также какова возможность результата. Имеется в виду главным образом влияние непостоянства концентрации углекислоты в растворе.

Известно, что возрастание концентрации CO_2 в воде при постоянной температуре приводит к снижению pH, т.е. к увеличению кислотности раствора. Например, при 25°C pH может снизиться до 5,5, если содержание углекислоты в воде достигнет 8,8 вес. % [15]. Однако для создания такой концентрации необходимо давление углекислоты, равное приблизительно $6 \cdot 10^7$ Па [16]. В преобладающем большинстве включений при нормальной температуре давление на два или полтора порядка ниже

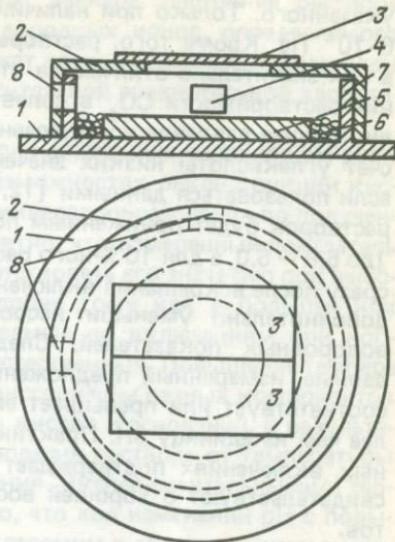


Рис. 1. Влажная микрокамера для вскрытия включений и ультрамикрохимического анализа содержимого вакуолей.

1, 7 – основа и цилиндрическая часть; 2 – крышка; 3 – стеклянные шторки; 4 – препарат, 5 – возвышение для установки объекта исследования; 6 – комочки увлажненной ваты; 8 – открывающееся окно для введения микроинструмента

указанного. Только при наличии жидкой CO_2 оно будет равно $5 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6$ Па. Кроме того, растворы во включениях по концентрации солей в них значительно отличаются от чистой воды; поэтому, учитывая снижение растворимости CO_2 в солевых растворах и относительно невысокое внутреннее давление во включениях, не следует ожидать возникающих за счет углекислоты низких значений pH в закрытых вакуолях. Вероятно, если пользоваться данными [12, 15], то pH для слабоконцентрированных растворов будет пониженным по сравнению с его нейтральной величиной (до 5,8 – 6,0, а для 10 %-ного раствора NaCl – до 6,2). Измерение же pH сразу после вскрытия включений в условиях неполного удаления CO_2 дополнительно уменьшит несоответствие измеренных в разных условиях водородных показателей. Следовательно, учитывая вышеприведенные данные, измеренный предложенным методом pH в большинстве случаев соответствует или превышает его значение в закрытом включении не более чем на единицу pH. Практика измерений pH растворов в многочисленных включениях подтверждает этот вывод; получаемые данные также свидетельствуют о хорошей воспроизводимости аналитических результатов.

Например, водородные показатели основных типов включений, которые обычно приводятся в наших публикациях, получены в разное время и разными исследователями, но их значения не отличались между собой более чем на 0,1 – 0,2 единицы. Правда, характер действия на индикатор растворов включений определенного типа имеет свою специфику. Так, под действием концентрированных растворов включений с минералами-узниками в кварце цвет индикаторной пленки устанавливается сразу после вскрытия включения и сохраняется без изменения на протяжении многих часов (в зависимости от исследуемого пегматитового тела водородный показатель их находится в пределах 5,2 – 5,4). Устойчивой является величина pH газово-жидких включений, колеблющаяся на разных пегматитах от 7,8 до 8,2. Подобным образом ведут себя многофазовые включения в топазе, флюорите, а также газово-жидкие включения без твердых фаз в различных минералах из многих других месторождений.

Растворы включений с невысокой концентрацией солей или насыщенные CO_2 показывают постепенное закономерное изменение pH во времени. Жидко-газовые включения в топазе из занорышевых пегматитов в момент вскрытия имеют pH 5,2, а через 1 мин – 5,5; последнее значение потом сохраняется без изменений продолжительное время. Большее отклонение замечено в сложных включениях CO_2 в топазе, где водородный показатель увеличивается от 6,0 в момент вскрытия до 7,0 через 5–10 мин; затем он остается без изменений на протяжении многих часов. Включения с жидкой углекислотой в морионе также показывают заметное изменение показателя водородных ионов. Через 20 – 30 с после их вскрытия pH устанавливается равным 7,2 – 7,4, а через 2 – 3 мин равным 8,2; того же типа включения в кварце из другого пегматитового тела имеют пределы изменения pH, соответственно, 8,2 и 9,2.

Следовательно, судя по приведенным данным, состояние раствора включений относительно показателя водородных ионов, определяемого микроколориметрическим методом, может служить важным показателем для целей типизации включений и относительной сравнительной характеристики их.

При оценке значения, измеряемого при нормальных условиях pH раствора включения, возникает вопрос о возможностях реконструкции кислотно-щелочных условий естественного минералообразования по полученным аналитическим данным. Вполне понятно, что измеренный показатель в условиях поверхности не может соответствовать его значению при высоких РТ-параметрах минералогенеза, подобно тому как в большей или меньшей степени отклоняются определяемые по включениям при нормальных условиях РТХ-параметры от естественных. Повышение температуры в разной степени влияет на степень диссоциации разных компонентов раствора, изменяет константы гидролиза кислот и оснований. В результате зависимость кислотно-щелочного равновесия раствора от температуры не имеет прямого закономерного изменения. Экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено, что ход изменений pH с повышением температуры происходит через экстремум в области низких значений pH. По Г.Б. Наумову и В.А. Дорофеевой [15], точка перегиба кривой изменения pH в зависимости от состава раствора может проявиться при низкой температуре (около 60 °C для существенно углекислотных растворов) или же при относительно высокой (250 – 300 °C для хлоридного состава раствора) температуре. Наличие перегиба в ходе кривой зависимости pH-температура не позволяет в полной мере использовать измеренные при нормальных условиях pH для восстановления эволюции кислотно-щелочного состояния флюида в относительных единицах pH. Тем не менее такое восстановление возможно в некоторых узких (для хлоридных растворов) или более широких (для CO₂-флюидов) пределах, учитывая одностороннее отклонение pH.

Измеряемая величина pH в отдельных включениях отображает реакцию раствора, насыщенного летучими (CO₂ и др.) при нормальном атмосферном давлении, непосредственно после вскрытия вакуоли. Она так же, как и косвенно определяемые характеристики минералообразующего флюида (например, суммарная концентрация, определяемая криометрией или рефрактометрией, температурный режим, получаемый с помощью гомогенизации включений), может быть использована (с определенной степенью осторожности) для характеристики относительного (иногда действительного) изменения pH флюида среды минералообразования. Это подтверждается результатами детального исследования условий генезиса конкретных месторождений.

В кристаллах разных генераций кварца и других минералов из занорышеных пегматитов Волыни установлено несколько типов включений [7]. Измеренные водородные показатели 10 типов включений нанесены на диаграмму (рис. 2, линия Д). Анализируя график и полученные данные о связи измеренных непосредственно во включениях водородных показателей и типоморфных признаков минералов, был сделан вывод [7], что

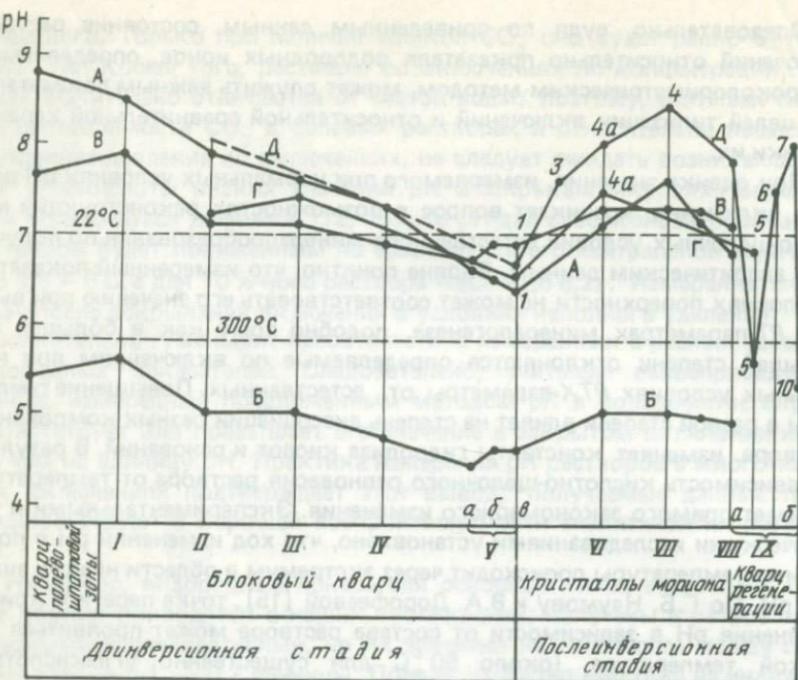


Рис. 2. Диаграмма pH водных вытяжек и растворов определенных возрастных типов включений в кварце занорышевых пегматитов.

А – усредненные pH водных вытяжек из проб кварца трех пегматитовых тел, измеренные при 25 °C; Б – pH тех же вытяжек, рассчитанные по методу Б.Н. Рыженко для температуры 25 °C; В – то же, для 300 °C; Г – pH водных вытяжек проб, содержащих только включения определенного типа при 300 °C; Д – pH растворов включений определенного возрастного типа, измеренное при вскрытии отдельных вакуолей 1–10 – типов включений. I – IV – последовательно расположенные в разрезе блоковой зоны разновидности кварца. V – блоковый кварц: дымчатый (а), морион (б), сотовый (в). Зоны кристаллов кварца: VI – центральная (ледянопрозрачная); VII – промежуточная; VIII – внешняя (морион). IX – кварц регенерации: дымчатый, пятнистый (а); прозрачный бесцветный (б). Горизонтальными пунктирными линиями обозначены pH нейтральной среды при температурах 22 и 300 °C

режим изменения pH со снижением температуры имеет черты аналогии с установленными закономерностями кислотно-щелочной эволюции постмагматических флюидов [15]; усложнение направленного процесса изменений повторным минимумом pH подчеркивает влияние контракционно-тектонических факторов на процесс формирования пегматитов.

Автор сделал попытку сравнить характер изменения кислотно-щелочных условий, определенных путем измерения pH отдельных включений (также частично вытяжек) и согласно расчетам по методу Б.Н. Рыженко. Полученные результаты показаны графически (см. рис. 2).

Точки линии А показывают pH водных вытяжек, приготовленных из проб кварца, отобранных по зонам блокового кварца и отдельных кристаллов от более ранних к более поздним образованиям. Вытяжки

приготавливались из проб минерала массой 0,5 – 1,0 кг; путем упаривания их объем доводился до 20 мл; таким способом концентрация, pH и другие свойства вытяжек в какой-то степени приближались к свойствам растворов включений. Кривая Г отвечает вытяжкам из специально отобранных проб с включениями только определенного типа. На диаграмме показаны также значения pH, вычисленные методом Б.Н. Рыженко для 25 °C (линия Б) и 300 °C (линия В) с использованием анализов химического состава водных вытяжек.

Не останавливаясь на некоторых проблематических вопросах надежности данного способа построений, можно констатировать, что характер хода кривых для pH, измеренных и рассчитанных, – аналогичный, хотя контрастность изменений более четкая для первых. Таким образом, приведенные фактические данные показывают целесообразность измерения pH включений не только с целью правильной их систематизации, но и для восстановления условий эндогенного минералообразования. Последнее, как уже указывалось, следует делать осторожно, с учетом особенностей хронологической последовательности кристаллизации минеральных ассоциаций, их типоморфных признаков. Интерпретация результатов, в отличие от фактов, установленных с помощью точных, проверенных на практике методов, может осуществляться в определенных пределах произвольно и, в зависимости от добросовестности исследователя, может быть больше или меньше объективной.

В настоящее время имеются хорошо разработанные методы ультрамикрохимического анализа вещества массой $n \cdot 10^{-6}$ – 10^{-12} г и растворов объемом $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мл. Исследования таких микроскопических объектов осуществляются с помощью особых приемов проведения под микроскопом аналитических реакций, специальной аппаратуры и необычных приспособлений для микроманипулирования и выполнения экспериментов. Эти методы вполне применимы для анализа содержимого включений среднего размера (0,001 – 0,0001 мм³).

В практике исследования включений наиболее результативными оказались два способа выполнения ультрамикрохимических анализов: 1) качественный и полуколичественный анализы на адсорбционных индикаторных пленках; 2) качественный и количественный анализы с помощью обычных классических методов, модифицированных согласно условиям эксперимента с ультрамальыми объемами раствора обычной концентрации.

Первый способ применим для более мелких объектов, хотя его точность сравнительно невелика. В качестве адсорбента окрашенных соединений, характерных для открытия определенного иона, используется специально обработанная органическая (яичная) пленка, которая уже описывалась выше. Принципиально анализ имеет черты сходства с капельным методом на фильтровальной бумаге. Однако фильтровальная бумага для растворов объемом менее 1 мм³ оказалась непригодной из-за своей сравнительно грубоволокнистой структуры. Совместно с инженером-химиком З.С. Грынькив [4] нами разработан способ определения во включениях следующих ионов: Fe⁺², Fe⁺³, Pb⁺², Mg⁺², Mn⁺², Cu⁺², BO₃⁻³, S⁻², SiO₂.

Эти компоненты систематически определялись во включениях

в минералах волынских пегматитов и гидротермальных жил Донбасса.

Второй способ, включающий использование обычных микрометодов неорганического химического анализа для изучения состава включений размером в несколько десятков кубических миллиметров, впервые осуществлен в лаборатории магматогенных процессов Института геохимии и аналитической химии АН СССР под руководством Н.И. Хитарова [18]. Материалом для исследования служили большие (объемом 7 – 89 мм³) включения в исландском шпата. Концентрация раствора рассчитывалась на соответствующий объем вакуоли с учетом степени ее наполнения.

И.Н. Маслова [13, 14] применила разработанные И.П. Алимариным и М.М. Петриковой [1] методы и технические приемы химического анализа к микровключениям. Ею сделан ряд новых технических приспособлений для микроманипулирования, подготовки и проведения анализов. Для выполнения ультрамикрохимических анализов применялась специальная аппаратура. Большинство операций производилось под микроскопом, в поле зрения которого наблюдаемые предметы передвигались с помощью микроманипулятора. На столике микроскопа устанавливались исследуемый объект и приспособления для закрепления и сохранения его; в держателях микроманипулятора – инструмент для манипулирования.

В качестве емкостей для раствора использовались стеклянные капиллярные микрососуды диаметром 0,5 – 1,5 мм и примерно такой же длины. Использовались также цилиндрической формы мерные капилляры. Перенос исследуемого раствора или жидких реагентов осуществлялся с помощью микропипетки с оттянутым кончиком диаметром 20–40 мкм. Микропипетка монтировалась в специальном поршневом приспособлении, предназначенном для плавного всасывания или выталкивания раствора через Пипетку. С помощью микрометра подача поршня (а следовательно, и дозировка раствора) регулировалась отсчетом по нониусу. Сосуды с растворами, закрепленными в держателе, помещались во влажную камеру. Все операции на столике микроскопа выполнялись во влажной атмосфере камеры, предохраняющей растворы от испарения. Смена реагентов и раствора производилась через временно открывающееся окошко во влажной камере.

Методы качественного и количественного ультрамикрохимических анализов детально описаны в руководстве И.П. Алимарина и М.М. Петриковой [1]. В частности, ими предложены методы качественного обнаружения веществ осаждением и колориметрией в капиллярах; разделение веществ сублимацией, перегонкой и электролизом. Количественные определения осуществлялись титрометрическим и фотометрическим методами. Методы количественного ультрамикрохимического анализа в применении к включениям практически использовались лишь для количества заключенных в вакуолях растворов не ниже нескольких кубических миллиметров; обычно же доступными для анализа были включения размером в десятки кубических миллиметров. Качественные определения иногда проводились с объемами в десятие доли кубических миллиметров.

Применимость методов анализа в более широких масштабах, кроме прочих препятствий, ограничивалась трудностями извлечения содержимого из вакуолей. И.Н. Маслова использовала два способа вскрытия включений: рассверливание (для крупных вакуолей) и раздавливание препаратов между стеклянными линзами. Во втором способе применявшееся вымывание водой содержимого включений не отвечает требованиям прямых методов анализа. К сожалению, способ извлечения раствора скальванием минерала над включением, детально описанный автором [6], не нашел применения в рассматриваемом аналитическом методе.

И.Н. Масловой, кроме того [14], предложено несколько вариантов технических приспособлений для измерения водородного показателя растворов электрометрическим методом со стеклянным электродом. Минимальные объемы измеряемых растворов, однако, не выходили за пределы 1 мм³. Ею же изучены составы включений в исландском шпате из месторождений разного типа, в кристаллах кварца из жил Западного Памира и Дальнего Востока, в морионе из Волыни и во флюорите из пегматитов Средней Азии. Для этой цели проведены соответствующие контрольные исследования, согласно существующим аналитическим методикам, и разработаны приемы проведения экспериментов для следующих компонентов: Na⁺¹, Ca⁺², Fe⁺², Fe⁺³, Mg⁺², Al₂O₃, K⁺¹, Cl⁻¹, CO₃⁻², HCO₃⁻¹, SO₄⁻², F⁻¹, SiO₂.

Таким образом, из охарактеризованных выше прямых методов исследования состава раствора включений даже наиболее полный — ультрамикрохимический — реализован не полностью вследствие объективных технических затруднений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимарин И.П., Петрикова М.М. Качественный и количественный ультрамикрохимический анализ. М., Химия, 1974.
2. Бакуменко И.Т. К определению показателей преломления содержимого включений в минералах на федоровском столике. — В кн.: Материалы по генетич. и эксперимент. минералогии. Т. 2, Новосибирск, 1964, вып. 30, с. 297 — 314. (Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР).
3. Гигашвили Г.М. Определение концентрации растворов "сотовых" включений в кварце пегматитов Украины криометрическим, рефрактометрическим и расчетным методами. — В кн.: Тез. докл. IV регионального совещ. по термобарогеохимии. Ростов, 1973, с. 159 — 160.
4. Грыньков З.С., Калюжный В.А. Некоторые методы химического анализа жидкых включений в минералах. — Тр. ВНИИСИМС, 1966, т. 9, с. 27 — 37.
5. Калюжный В.А. Изучение показателей преломления свободных жидкостей и маточных растворов, заключенных в минералах, на столике Федорова. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, с. 315 — 344.
6. Калюжный В.А. Методы выявления багатофазовых включений у минералах. Киев. Видавн. АН УССР, 1960, 168 с.
7. Калюжный В.А. Генезис пегматитов занорышевого типа, критерии их поисков и оценки. — Геол. журнал, 1975, т. 35, вып. 5, с. 48 — 57.
8. Калюжный В.А., Йорыш З.И. О рентгенометрическом исследовании микроКличеств минералов. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1962, № 16, с. 403 — 407.
9. Калюжный В.А., Миколайчук Н.А. Определение содержания твердых фаз

солей в сухом остатке раствора микровключений с помощью электронографии. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 72 — 75.

10. Калюжный В.А., Ширица О.С. До фізико-химичної характеристики флюїді в $H_2O + CO_2$ — середовища мінералоутворення поліметалічних жил Нагольного Кряжу (Донбас). — Геол. журнал, 1962, т. 22, вып. 2, с. 29 — 41.

11. К вопросу о физико-химических условиях формирования месторождений кассiterит-кварцевой формации по данным газово-жидких включений в минералах/Е.И. Доломанова, И.В. Богоявленская, Р.В. Боярская, Т.И. Лосева. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, М., 1979, с. 58 — 78.

12. Малинин С.Д., Савельева Н.И. Экспериментальное исследование растворимости CO_2 в растворах $NaCl$ и $CaCl_2$ при температурах 25, 50 и 75°. — Геохимия, 1972, № 6, с. 643 — 653.

13. Маслова И.Н. Применение ультрамикрохимического анализа к исследованию состава растворов газово-жидких включений в минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1965, с. 204 — 211.

14. Маслова И.Н., Есиков А.Д. К технике электрометрических методов в ультрамикрохимическом анализе. — Заводская лаборатория, 1965, № 10, с. 1270 — 1273.

15. Наумов Г.Б., Дорофеева В.А. Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. — Геохимия, 1975, № 2, с. 248 — 258.

16. Справочник физических констант горных пород. М., Мир, 1969.

17. Труфанов В.Н., Куршев С.А. Определение вещественного состава включений на электронном микроскопе. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 70 — 71.

18. Хитаров Н.И., Ренгартен Е.В., Лебедева Н.Е. Химический состав жидкости включений исландского шпата и вопросы генезиса. — Геохимия, 1958, № 3, с. 214 — 221.

УДК 543.27

О.Ф. МИРОНОВА

СОСТОЯНИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВАЛОВОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ВКЛЮЧЕНИЙ

Анализ газовой фазы включений позволяет получать содержание газовых компонентов и прослеживать изменение их во времени и пространстве. От концентрации отдельных газов можно с помощью термодинамических расчетов перейти к важнейшим параметрам минералообразующих флюидов, которые пока непосредственно не могут быть измерены. Кроме того, результаты газового анализа широко используются при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых. Все это диктует особые требования, предъявляемые к методам, применяемым в газовом анализе, и к интерпретации получаемых результатов.

Валовые методы привлекли большое число исследователей и стали массовыми, так как позволяют анализировать непрозрачные минералы с любым размером включений, отличаются доступностью оборудования, высокой скоростью и простотой выполнения анализа. Несмотря на большое число публикаций, методические работы по этому вопросу появляются редко, и эта сторона разработана слабо.

Рассматриваемый анализ включает предварительные исследования ма-

териала, вскрытие включений и собственно анализ выделенной газовой фазы.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализу должно предшествовать предварительное изучение образца, желательно микроскопическое, однако можно ограничиться снятием декрептограмм. С их помощью можно получить первые очень важные характеристики образца, позволяющие выбрать оптимальные условия анализа.

По декрептограммам прежде всего можно судить о температурных интервалах вскрытия включений. Использование вакуумных декрептографов позволяет получать важнейшую информацию о температурах протекания в ходе анализа побочных процессов, искажающих результаты исследования. К таким процессам, которые могут иметь место и при сравнительно низких температурах, относятся явления термического разложения исследуемого минерала и примесей в нем. Поэтому очевидно, насколько важно при термическом вскрытии включений не перегреть образец до разложения твердых примесей. Следовательно, рекомендация [13], что для извлечения всех флюидов минералы гидротермального генезиса необходимо перегревать вплоть до 700 – 800 °С, неверна. Такой перегрев ведет к появлению в газовой фазе компонентов, не имеющих никакого отношения к условиям минералообразования [10].

Предварительное изучение образца должно стать полноправной составной частью газового анализа включений, и его результаты должны быть приведены в каждой работе, посвященной этому вопросу.

ВСКРЫТИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ

Любой метод вскрытия включений ведет к нарушению его равновесного состояния за счет резкого перепада давления. Кроме того, температурные условия при вскрытии могут не соответствовать таковым в момент минералообразования. Это также приведет к нарушению равновесия как между газовыми компонентами, так и между газовой и жидкой фазами включения. При анализе индивидуальных включений флюид извлекается путем высверливания или прокалывания включения, путем раздавливания пластиинки или тонкого скола минерала. Эти методы практически не ведут к дополнительным ошибкам. При валовом анализе вопрос извлечения газовой фазы ставится особенно остро. Каждый из применяемых здесь методов – механический или термический – вносит свои искажения. Ошибки, присущие этим методам, позволяют сомневаться во многих уже опубликованных в литературе результатах и правомочности применения предложенных ранее расчетов.

Механический метод вскрытия включений предъявляет особые требования к материалу применяемых шаровых мельниц или других устройств, так как при работе вскрываются включения не только минерала, но и корпуса истирателя, что может привести к существенному искажению газового состава. Дополнительные механохимические реакции, проис-

ходящие при истирании минералов, могут вызвать появление газообразного водорода, количество которого намного превышает его содержание в газово-жидких включениях. Авторы работы [23] наблюдали зависимость количества высвобождаемого водорода от присутствия воды при растирании минерала. Последняя может быть источником водорода при восстановлении на растертом материале или на стали мельницы. В работе [9] авторы также относили это явление за счет влияния металла ступки, так как применение фарфорового вкладыша в несколько раз уменьшало содержание водорода. В последующей работе авторы пришли к заключению, что основное влияние на результаты газового состава происходит за счет выделения водорода из ультрамикропор в минералах [8]. Вопрос об источнике водорода остается пока открытым, однако нельзя не согласиться с рекомендацией авторов исключать водород из результатов валового анализа, если контрольными анализами отдельных включений он не обнаружен.

В работах [7, 22, 23] описано явление, возникающее при истирании, которое не только уменьшает абсолютные количества газов, но и нарушает соотношение между ними. Речь идет о сорбции газовых компонентов активированной и сильно увеличенной в результате истирания поверхностью минерала. Проведенные опыты показали, что для алланита, кварца и базальта величина сорбции воды и углекислоты соизмерима с содержанием в газово-жидких включениях этих основных компонентов. Показано [22], что при повышении температуры от 25 до 110 °С эта величина в случае кварца и базальта несколько уменьшается, но остается значительной. В меньшей степени явление сорбции влияет на результаты по CH_4 и CO и совсем не влияет на азот. По данным [18], сорбция CO_2 активной поверхностью кварца уменьшает его исходное содержание в среднем на 30 %.

Вопрос о количественной зависимости величины сорбции от температуры, давления, площади поверхности для различных минералов и газовых компонентов требует неотложного и самого тщательного изучения.

Термический метод вскрытия включений наиболее широко используется в практике газового анализа. Основное достоинство этого метода заключается в том, что вместе с другими газами он способствует количественному выделению воды для аналитических определений. Только этот метод приближает исследователей к проведению термодинамических расчетов, что может оказать значительную помощь в оценке надежности результатов и расширении информации. Кроме того, метод не требует специальной аппаратуры и позволяет, ведя поинтервальный нагрев, проводить соответственно анализ разных групп включений.

В последнее время появились публикации, в которых указывается, что при термической дегазации горных пород и минералов с повышением температуры в газовой смеси растет содержание углекислоты и появляются новые компоненты, в первую очередь метан [19, 20]. Это объясняется вскрытием при повышении температуры более мелких включений иного состава. Но есть и другая интерпретация. Тщательные анализы минералов различного генезиса, качественные люминесцентно-битуминологические

определения, опыты с растертыми образцами и прогреванием их в атмосфере кислорода [15, 17] позволили установить широкое распространение вслед за углекислотой других соединений углерода. Углеродистое вещество часто присутствует в таких количествах, что визуальными и простыми микроскопическими наблюдениями установлено быть не может. Трудно сказать, всегда ли эти вещества имеют отношение к газово-жидким включениям. Так, в работах [21, 24] при изучении образцов низкотемпературного жильного кварца экстракция летучих компонентов в вакууме и их последующий спектрометрический анализ показали высокое содержание органической составляющей, которая не могла быть обнаружена при изучении видимых включений. Предполагается, что органические вещества концентрируются в инфраструктурных кварцах.

Независимо от того, где находится углеродистое вещество, термическое вскрытие включений ведет к его деструкции с выделением CO_2 , H_2O , CH_4 [1] и целого ряда других метастабильных соединений, чем и объясняется изменение состава газовой фазы в зависимости от температуры и времени прогрева [15].

Наибольшие сомнения вызывают результаты газового анализа пород, так как анализируются газы самого разного происхождения. Источником основной массы воды и углекислоты будут минералы, включающие эти летучие в свой состав — кальциты, цеолиты, биотиты и т.д. [10]. Самые разные газовые компоненты будут поступать в результате реакций выделившихся газов между собой и с компонентами пород [23]. Поэтому результаты газового анализа пород можно использовать только как самостоятельную характеристику, ни в коем случае не приписывая их составу флюида.

Из приведенного обзора различных методов по вскрытию включений видно, что нельзя пока предложить одного универсального метода. Каждый из них имеет свои преимущества, ограничения и недостатки. При выборе того или иного пути следует исходить из поставленной задачи; оптимальным будет их сочетание с последующим сопоставлением и увязкой результатов или сопоставлением результатов индивидуального и валового анализов. Этот путь необходим, несмотря на его трудоемкость, если поставлена задача охарактеризовать состав минералообразующего флюида. И только в том случае, когда прослеживается изменение отдельных компонентов, ход анализа можно упростить. Так, в работе [12] при оценке эрозионного среза рудных месторождений показано, что наиболее информативным является отношение углекислоты к сумме углеводородов (УВ) и водорода: $\text{CO}_2/\text{УВ} + \text{H}_2$.

Значительное расширение информации дает сочетание анализа и термодинамического расчета. Так, по какой-либо паре газовых компонентов, где один и тот же элемент находится в разновалентных формах, можно рассчитать окислительно-восстановительный потенциал. Чаще берется пара $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ [16]. Следы углеродистого вещества при термическом методе вскрытия могут существенно исказить содержание CO_2 и явиться единственным источником других углеродсодержащих компонентов. Поэтому если включения вскрываются термически, исходный материал

обязательно должен быть проверен на углеродистое вещество, и только в случае его отсутствия результаты газового анализа можно использовать для термодинамических расчетов.

АНАЛИЗ

До недавнего времени единственным методом анализа был волюметрический. Для анализа индивидуальных включений он и сейчас остается пока основным, но при валовом анализе использование этого метода [11] уже крайне ограничено. Из-за ограниченной скорости и точности, из-за субъективности и невозможности получения концентраций метод не смог стать массовым и постепенно вытесняется более совершенными методами.

Масс-спектрометрический метод [9], имеющий несомненные преимущества в отношении чувствительности, не может получить широкого распространения из-за аппаратурной сложности и трудоемкости анализа. К ограничениям метода относится трудность разделения газов с близкими массами (например, CO и N₂) и определения воды.

Наиболее массовым распространением пользуется метод газовой хроматографии [6]. Особенно широко он стал применяться с появлением полимерных сорбентов, что дало возможность определять компоненты газовой смеси одновременно с водой. Метод, безусловно, перспективен, так как практически любые газовые смеси могут быть разделены при оптимально подобранных условиях, а появление новых детекторов постоянно ведет к повышению порога чувствительности. Для основных компонентов газовой фазы включений наиболее удобен детектор по теплопроводности — катарометр. Для углеводородных компонентов гораздо более чувствителен пламенно-ионизационный, детектор, основанный на изменении электропроводности пламени водородной горелки. Большой выбор сорбентов открывает много путей для их комбинации [4, 14, 3] и разделения практически любой газовой смеси.

На характер хроматограмм, а соответственно и на точность определения газовых компонентов, большое влияние оказывает способ ввода газа в хроматограф. Почти все применяемые схемы имеют те или иные погрешности. Применение стеклянных ампул [16] гарантирует количественное определение воды, но усложняет метод и затрудняет использование навески для дальнейшего анализа. При вскрытии включений в системах различных конструкций с последующим отбором и вводом в хроматограф газовой пробы при помощи шприца существует опасность потери легких газов и невозможность прямого определения воды [13]. Применение стеклянных приставок с кранами [5, 14] может вызвать конденсацию воды в холодных частях системы, прежде всего в кранах, прогревание которых может загрязнить систему углеродистым веществом вакуумной смазки. В работе [2] эта опасность сведена к минимуму, но рабочая емкость не продувается газом-носителем, и перевод газа от места выделения к крану-дозатору происходит только в результате диффузии при повышенном давлении газа-носителя.

При разработке новых систем надо учитывать недостатки описанных конструкций; кроме того, следует располагать систему как можно ближе к хроматографической колонке, избегая "мертвых" объемов. В предлагаемой конструкции необходимо показать отсутствие потерь воды по результатам анализа химически чистых солей. При расширении выпуска отечественных хроматографов марки Цвет-100 М появится возможность использовать создаваемые для них пиролитические приставки, криогенные и обогатительные устройства, что облегчит задачу как ввода газов в хроматограф, так и разделения сложных газовых смесей.

Повышение чувствительности и точности применяемых методов анализа поможет исследователям со временем перейти от валового анализа к анализу отдельных групп включений. В этом случае применение методов вскрытия, используемых для индивидуальных включений, позволит избежать ошибок, сопутствующих извлечению газов при валовом анализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Э.С., Банникова Л.А., Сущевская Т.М. О некоторых ошибках анализа газов при термическом вскрытии включений в минералах. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1710 — 1716.
2. Александрова Э.С., Игнатьева И.Б., Пашков Ю.Н. Вопросы методики изучения состава газово-жидких включений в минералах. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978, с. 214 — 217.
3. Александрова Э.С., Миронова О.Ф. Газохроматографический анализ газов, характерных для включений в природных минералах. — Журнал аналит. химии, 1978, XXXIII, вып. 5, с. 981 — 984.
4. Арман О.П. Хроматографическое количественное определение основных компонентов газовой фазы включений. — В кн.: Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Т. 1, Владивосток, 1978, с. 159 — 160.
5. Дубански Алоиз. Аппаратура для хроматографического определения газов в минералах. — Геохимия, 1972, № 4, с. 494 — 496.
6. Игнатьева И.Б., Миронова О.Ф., Пашков Ю.Н. Методы изучения газовой фазы включений минералообразующих сред. — В кн.: Методы и аппаратура для исследований включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 118 — 135.
7. Икорский С.В., Евцкая Е.А. О сорбции CO₂ при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице. — Геохимия, 1975, № 11, с. 1712 — 1719.
8. Калюжный В.А., Сверень И.М. Основы рационального применения методов анализа газовых компонентов флюидных включений (проблема определения водорода). — Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1979, № 33, вып. 1, с. 35 — 40.
9. Калюжный В.А., Сверень И.М., Платонова Э.Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). — Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 4, с. 973 — 976.
10. Конев А.А., Бекман И.К. О природе газов, выделяющихся при прокаливании горных пород (на примере нефелиновых сиенитов Прибайкалья). — Геохимия, 1978, № 3, с. 390 — 397.
11. Кормушин В.А. Методика исследования газово-жидких включений в минералах. Алма-Ата, Наука, 1981.
12. Левицкий В.В., Демин Б.Г., Бабурин Л.М. Физико-химические критерии оценки эрозионного среза рудных месторождений. — Разведка и охрана недр, 1979, № 11, с. 16 — 19.
13. Летников Ф.А., Шкарупа Т.А. Методическое руководство по хроматографическому анализу воды и газов в горных породах и минералах. — Иркутск, Ин-т земной коры СО АН СССР, 1977.

14. Малахов В.В. Исследование газово-жидких включений в минералах методом газовой хроматографии. — Геохимия, 1977, № 8, с. 1192 — 1199.
15. Миронова О.Ф., Наумов Г.Б. Источники метана и других углеводородов при анализе газово-жидких включений. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978, с. 241 — 243.
16. Миронова О.Ф., Наумов Г.Б., Фролов Е.В. Хроматографическое определение концентрации во включениях минералообразующих сред. — Геохимия, 1973, № 10, с. 1514 — 1521.
17. Наумов Г.Б., Миронова О.Ф., Наумов В.Б. Соединения углерода во включениях гидротермальных кварцев. — Геохимия, 1976, № 8, с. 1514 — 1521.
18. Носик Л.П. Использование масс-спектрометрического метода для изучения включений минералообразующих сред. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 155 — 178.
19. О составе газовой фазы рудообразующей среды сульфидных проявлений Горного Дагестана/М.И. Кучер, А.С. Батырмураев, В.У. Мацапулин, Э.М. Умаканов. — Геохимия, 1975, № 12, с. 1890 — 1897.
20. Эволюция флюидов при формировании золотоносных метаморфогенных кварцевых жил и возможные формы переноса золота/Ф.А. Летников, Н.В. Вилор, Т.П. Гантимурова и др. — Геохимия, 1975, № 12, с. 1827 — 1837.
21. Arnold M., Guillou J. — Zimmermann J.-L. Différence fondamentale entre le chimisme des inclusions fluides visibles et celui des inframicropores du quartz; implications. — C. r. Acad. sci., D 288, N 15, 1979, p. 1111 — 1113.
22. Barker C., Torkelson N.E. Gas absorption on crushed quartz and basalt. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975, 39, p. 212 — 218.
23. Piperov N.B., Penchev N.P. A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. — Geochim. et Cosmochim. Acta., 1973, 37, p. 215 — 231.
24. Zimmermann J.-L., Arnold M., Guillou J.-J. Difference entre le chimisme des inclusions visibles et de l'ensemble des composés volatils extraits des cirstaux de quartz du filon du Gour Negre (Gard). — C. r. Acad. sci., 1979, D 288, N 10, p. 863 — 866.

УДК 550.84

Л.П. НОСИК, Ю.Н. ПАШКОВ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СОДЕРЖИМОГО ВКЛЮЧЕНИЙ И ВОПРОСЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ПОЛУЧАЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статья посвящена рассмотрению дискуссионных вопросов методики изучения изотопного состава элементов химических соединений во включениях и приемов интерпретации получаемых данных. Надежность и достоверность результатов определяются прежде всего следующим: 1) насколько значения измеренных изотопных эффектов отвечают изотопным эффектам, существовавшим до вскрытия вакуолей, и 2) соответствует ли изотопный состав содержимого включений при консервации изотопному составу в момент их вскрытия.

Для решения первой задачи следует обсудить методические приемы экстракции и оценить факторы, которые при этом могут привести к фракционированию изотопов. При изучении газовой фазы используются преимущественно термический и механический методы валового вскрытия включений. В ходе термической экстракции возникает опасность искаже-

ния изотопного состава в связи с реакциями химического и изотопного обмена между компонентами, содержащимися во включениях, за счет разложения органического вещества в ходе нагревания, а также загрязнениями за счет выделения компонентов из дефектов кристаллической структуры минералов. Взаимодействия химических соединений во включениях с элементами кристаллической решетки минерала-хозяина и диффузионный обмен будут рассмотрены при обсуждении второй задачи, поскольку эти эффекты в значительной степени связаны с проявлением кинетических факторов.

В настоящее время во включениях изучается изотопный состав He, Ar, O, H, C и S. На фракционирование He и Ar влияют только физические факторы, а для H и O следует учитывать кинетический и термодинамический изотопные эффекты, которые сильнее всего выражены для C и S, проявляющихся в соединениях различную валентность.

Основными компонентами газовой фазы во включениях являются CO_2 , в меньшей степени CH_4 , CO , H_2S , SO_2 и H_2O , а также инертные газы. Присутствие кислорода, хотя и устанавливается рядом исследователей, однако является дискуссионным.

Согласно теоретическим расчетам [2, 8, 16], и между углеродсодержащими компонентами газовой фазы возможно протекание реакции изотопного обмена даже при низких температурах. Экспериментальные исследования системы $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C} - \text{H}_2\text{O}$ не подтвердили этих расчетов [7, 14]. Их также не подтвердили результаты наших опытов по одноактному и ступенчатому нагреванию параллельных навесок сотового кварца, содержащего два типа включений ($T_{\text{гом}} = 120 - 220^\circ\text{C}$ и $320 - 390^\circ\text{C}$). При ступенчатом нагревании газ после каждой ступени нагревания выводился из реактора и анализировался. Суммарный химический и изотопный состав при ступенчатом нагревании идентичен таковому при одноразовом нагревании, что свидетельствует об отсутствии фракционирования изотопов углерода в ходе термозэкстракции [5]. Аналогичные эксперименты, выполненные по нагреванию сульфидов (галенит, сфалерит) до 500°C , не обнаружили различий в изотопном составе как углерода, так и серы.

Остро дискуссионным является вопрос присутствия SO_2 во включениях. Наличие SO_2 в составе газовой фазы включений, экстрагированной механическим способом, показано в работе [13]. Согласно результатам наших исследований, при механическом и термическом способах экстракции SO_2 присутствует как во включениях кварца, вольфрамита, так и в сульфидах. Показательным при этом является и то, что изменение содержания SO_2 , экстрагируемого из навески минерала при изменении размера его фракции, следует за изменениями содержания CO_2 (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что SO_2 , так же как и CO_2 , содержится во включениях.

Изученная нами кинетика между SO_2 и H_2S при комнатной температуре свидетельствует, что через 30 ч в газовой фазе остается избыточный относительно стехиометрии SO_2 или H_2S . Поэтому нельзя ожидать во включениях одновременного присутствия этих компонентов. Вместе с тем кинетические особенности рассматриваемой реакции показывают, что

в течение первых трех часов изменения химического и изотопного составов исходной смеси не превышают чувствительности масс-спектрометрических измерений. Из этого следует, что если, например, во включениях присутствует SO_2 , то H_2S , который может выделиться из дефектов структуры минералов при их нагревании, не приведет к искажению изотопного состава $\delta \text{S}_{\text{SO}_2}^{34}$, превышающему ошибку измерения. Химического взаимодействия H_2S , SO_2 и H_2O с сульфидами при температурах 25, 300 и 500 °C в течение 300 ч обнаружено не было. Таким образом, приведенные данные не противоречат выводу о том, что SO_2 , устанавливаемый при механическом и термическом вскрытиях включений, является их компонентом.

Изотопный состав He и Ar в ходе термоэкстракции не претерпевает изменения, а для O и H его необходимо учитывать.

Органическое вещество, которое может присутствовать в природных образованиях, при нагревании в вакууме или в инертной среде разлагается с выделением CH_4 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 , причем преобладающим компонентом в этом случае будет CH_4 [1]. Поскольку изотопного обмена углерода при условиях экстракции не происходит, то учесть влияние органики на изотопный состав углерода в CO_2 можно на основании контроля количеств CH_4 . Если принять вклад CO_2 в пробе за счет разложения органики равным вкладу CH_4 , а разницу в изотопном составе CO_2 содержимого включений и органики 60 %, то при содержании CH_4 относительно $\text{CO}_2 < 4\%$ ошибка в измерении $\delta \text{C}_{\text{CO}_2}^{13}$ не превысит $\pm 1\%$. При содержаниях в пробе CH_4 относительно CO_2 больше 4 % необходимо проводить дополнительные исследования на присутствие органики, а при исследовании изотопного состава H и O выявление присутствия органики приобретает обязательный характер.

Выбор температур экстракции для включений различного генетического типа может быть осуществлен по данным термовакуумных декрепитационных исследований. Надо отметить, что при температурах экстракции выше 600 °C в состав пробы могут попасть газовые компоненты, выделенные за счет разложения CO_3^{2-} , входящего в структуру минералов (рис. 2). Даже при нагревании таких минералов как кварц и кассiterит в области от 600 до 1000 °C наблюдается вызванное этим выделение CO_2 . При последующем нагревании до 1200 °C в атмосфере кислорода появляется еще один интервал выделения CO_2 , появление которой обусловлено окислением

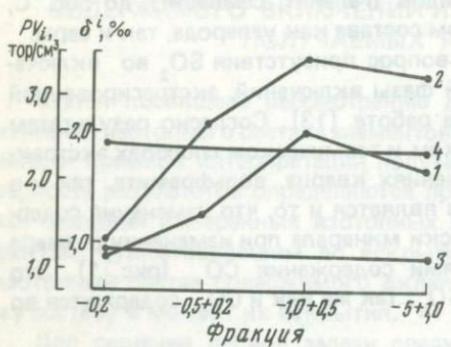


Рис. 1. Выделение CO_2 (1) и SO_2 (2) при нагревании различных фракций галенита до 500 °C в течение 1 ч; навеска 1000 мг; изотопный состав углерода (3), серы (4)

атомарного углерода, также входящего в структуру этих минералов. В инертной среде при температурах 1000 – 1200 °С газовыделение не происходит. Эти данные находятся в полном соответствии с кинетикой выделения CO_2 из экспериментально синтезированных кристаллов MgO и SrO [11]. Следовательно, при нагревании образцов с целью экстракции газовой фазы из включений при высоких температурах нельзя не считаться с выделением газов из структуры минерала-хозяина, так как содержания последних соизмеримы с количеством газа, экстрагируемого из вакуолей.

В методе механической экстракции нет опасности, что в ходе измельчения будут происходить реакции химического и изотопного обмена, а также разложение органического вещества. Вместе с тем резко увеличивающаяся активная поверхность измельченного минерала увеличивает роль сорбционных процессов. Эксперименты по оценке влияния сорбционных процессов на изотопный состав углерода показали, что на поверхности минерала сорбируется преимущественно легкий изотоп, обогащая несорбированный остаток газа в реакторе тяжелым изотопом [7]. Рассмотренные эффекты могут перекрывать погрешности масс-спектрометрических измерений. Приведенные данные находятся в соответствии с другими результатами исследований по сорбции [13, 14]. Избирательная сорбционная способность легких изотопов установлена нами и для серы в опытах с SO_2 и H_2S . Можно ожидать аналогичные эффекты и для других стабильных изотопов.

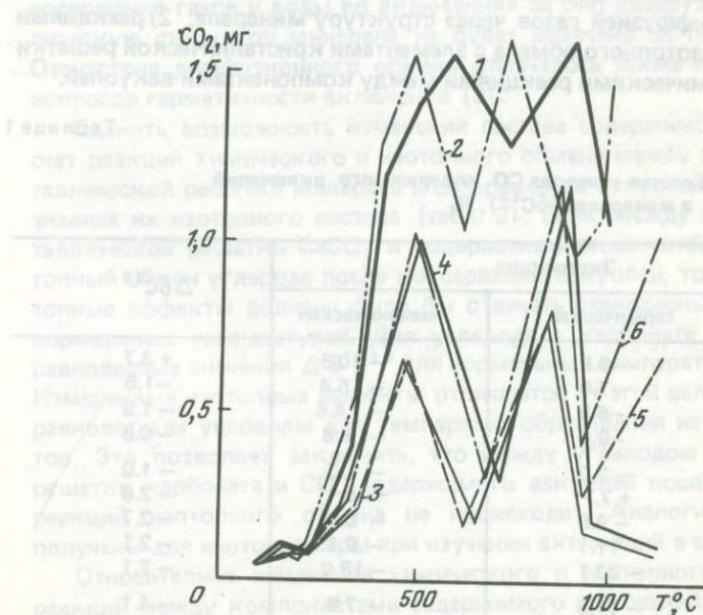


Рис. 2. Кинетика выделения CO_2 из MgO (1,2) [11], кварца (3,4) и кассiterита (5,6) [4] при нагревании в аргоне (1,3,4) и кислороде (2,5,6)

В ходе механической экстракции, выполняемой при комнатной температуре, на фракционирование изотопов может оказаться влияние выпадение твердых осадков на стенках вакуолей, содержащих, например, ион CO_3^{2-} . Следует отметить, что ошибки при изучении изотопного состава элементов во включениях могут быть вызваны возможностью попадания в пробу водорода из металлических измельчающих устройств, а также за счет смешения включений различных генетических типов.

Оценивая достоинства и недостатки методов экстракции, следует отдать предпочтение термическому методу, позволяющему вскрывать включения при температурах, близких к температурам образования минералов, и обеспечивающему с учетом возможного влияния органики получение удовлетворительных данных.

Непосредственное сравнение данных изотопного состава δC^{13} , оцененное при термическом и механическом вскрытиях, не противоречит выводам, приведенным выше (табл. 1). Утяжеление изотопного состава углерода при механическом вскрытии является следствием сорбционных процессов. Отклонение в одном из экспериментов величины $\delta \text{C}_{\text{m}}^{13} - \text{C}_{\text{m}}^{13}$ от общей закономерности может быть объяснено осаждением на стенках вакуолей после их консервации соединений, содержащих ион CO_3^{2-} .

Вопрос соответствия химического и изотопного содержимого вакуолей в момент их консервации и при экстракции является кардинальным не только для масс-спектрометрических, но и для всех других видов исследования включений. Изменения химического и изотопного состава после герметизации включений могут быть обусловлены следующими причинами: 1) диффузией газов через структуру минерала; 2) реакциями химического и изотопного обмена с элементами кристаллической решетки минерала; 3) химическими реакциями между компонентами вакуолей.

Таблица 1

Изотопный состав углерода CO_2 содержимого включений
в минералах (δC^{13}), %

Минерал, порода	Экстракция		$\Delta \delta \text{C}^{13}$
	термическая	механическая	
Кварц [10]	-6.8	-10.5	+ 3.7
	-7.0	- 5.4	-1.6
	-6.5	- 4.6	-1.9
	-9.6	- 8.8	-0.8
Кварц [5]	-2.0	- 1.0	-1.0
	+ 7.7	+ 10.1	-2.6
	-9.6	- 6.9	-2.7
	-11.1	- 9.1	-2.1
	-20.1	-18.0	-2.1
Толеит [13]	-11.9	- 7.8	-4.1
	-11.9	- 7.0	-4.9
	-11.6	- 8.0	-3.6

Таблица 2

Изотопный состав углерода карбонатов и CO_2 в их вакуолях ($\Delta \delta \text{C}^{13}$), ‰

№ п/п	Изотопный состав углерода		$\Delta \delta \text{C}^{13} = \delta \text{C}^{13}_{\text{CaCO}_3} - \delta \text{C}^{13}_{\text{CO}_2}$	Температура образования минерала, °C		
	в CaCO_3 минерала	в CO_2 включений	измеренный			
1*	-9.6	-8.6	-1.0	-	+10.0	240**
2*	-11.9	-10.8	-1.1	-	+10.0	238**
3*	-10.7	-9.9	-0.8	-	+10.0	220**
4*	-10.2	-11.0	-0.2	-	+10.0	190**
5*	-7.9	-8.1	+0.2	-	+10.0	175**
6	-19.4	-22.5	+3.1	+3.0	+10.0	100***
7	-8.5	-5.2	+3.2	-2.9	+10.0	340***
8	-13.7	-15.2	+1.6	+1.5	+10.0	40***
9	-9.3	-6.3	-3.0	-2.9	+10.0	330***
10	-3.5	-4.3	+0.8	+0.8	+10.0	170***

* Литературный источник [12].

** Вычисленные значения температур.

*** Температуры определены методом гомогенизации.

При исследовании кинетики диффузии показано [4], что изменения содержания газов и воды во включениях за счет диффузии через кристаллическую структуру минерала не будет замечено за период $1 \cdot 10^9$ лет. Отсутствие диффузионного обмена отмечалось также при рассмотрении вопросов герметичности включений [3].

Оценить возможность изменения состава содержащегося включений за счет реакций химического и изотопного обмена между элементами кристаллической решетки минерала и содержимым вакуолей можно на основе анализа их изотопного состава (табл. 2). Если между элементами кристаллической решетки CaCO_3 и содержимым включений происходит изотопный обмен углерода после консервации вакуолей, то измеренные изотопные эффекты должны были бы отвечать равновесным значениям при нормальных температурах. Для углерода в карбонате и CO_2 вакуолей равновесные значения $\Delta \delta \text{C}^{13}$ для нормальных температур равны +10‰. Измеренные изотопные эффекты отличаются от этой величины и отвечают равновесным условиям для температур образования изученных карбонатов. Это позволяет заключить, что между углеродом кристаллической решетки карбоната и CO_2 содержимого вакуолей после их консервации реакций изотопного обмена не происходит. Аналогичные результаты получены для изотопов серы при изучении включений в сульфидах.

Относительно изменения химического и изотопного состава за счет реакций между компонентами содержащегося включений после их консервации нет однозначного ответа. Известно, что реакции изотопного обмена для кислорода и водорода приходят к равновесию за короткое время

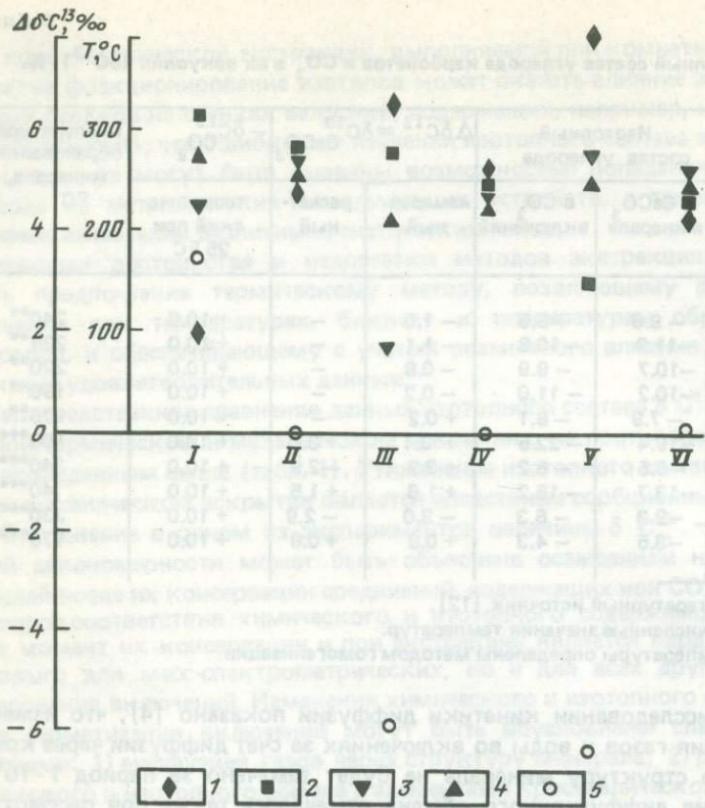


Рис. 3. Температуры образования галенита и сфалерита и значения $\Delta\delta\text{C}^{13}$.

Использованные методы термометрии: 1 — по распределению кадмия, 2 — по распределению изотопов серы, 3 — по фракционированию серы между галенитом и SO_2 во включениях, 4 — по фракционированию серы между сфалеритом и SO_2 во включениях; 5 — значения $\Delta\delta\text{C}^{13}$ (разница в изотопном составе углерода из включений в галените и сфалерите). Для типов полиметаллических месторождений: / — скарнового; II, III, IV — жильного; V, VI — стратиформного

(часы) даже при нормальных условиях. Между соединениями углерода, как было показано выше, изотопный обмен до температур 500 — 600 ${}^{\circ}\text{C}$ не происходит. Ожидать химических и изотопных реакций в газовой фазе, искажающих изотопный состав серы, не следует, поскольку, согласно кинетике реакций $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$, эти компоненты не могут одновременно присутствовать во включениях. Тем не менее, если при понижении температуры после консервации в вакуолях образуются новые химические соединения, например содержащие ионы HCO_3^- и HSO_3^- в виде осадков на стенках или минералов-узников, то можно ожидать появления реакций изотопного обмена [6]. При термоэкстракции, в отличие от механического извлечения, эти химические соединения могут разлагаться, что ведет к восстановлению их первоначального изотопного состава.

В вопросе оценки физико-химических условий минералообразования следует подчеркнуть, что изотопные эффекты между элементами, входящими в кристаллическую структуру, и соединениями газово-жидких включений имеют большую ценность, так как дают сведения об источниках вещества и температурах минералообразования. Нами были выполнены исследования для парагенных галенита и сфалерита и SO_2 в их включениях. В качестве контрольных методов оценки температуры использовались эффекты фракционирования серы и распределения кадмия между галенитом и сфалеритом (рис. 3). При рассмотрении полученных результатов выяснилось, что для отдельных месторождений оценки температур, полученные разными методами, близки между собой, а для других – резко различны. В тех случаях, когда температуры близки между собой, разность изотопного состава углерода в существующих сульфидах близка к нулю. Приближение этой разности к нулю указывает на то, что сульфиды образовались из одного и того же раствора. Поскольку изотопный эффект фракционирования серы при равновесных процессах является функцией только температуры, то при одновременном образовании галенита и сфалерита температуры, определенные по изотопным эффектам серы между существующими сульфидами, и SO_2 содержимого включений в них, должны быть равны. Следовательно, равенство температур, вычисленных по изотопным эффектам серы между сокристаллизующимися галенитом и сфалеритом и содержимым включений, может служить критерием равновесного процесса. Неравенство этих температур может указывать либо на несоответствие исследуемой пары минералов парагенным образованиям, либо на неравновесность процесса. Неравновесность процесса может быть установлена по исходному характеру смещения изотопных эффектов в рассматриваемых парах $\delta \text{S}^{34}_{\text{ZnS}} - \delta \text{S}^{34}_{\text{PbS}}$; $\delta \text{S}^{34}_{\text{SO}_2(\text{ZnS})} - \delta \text{S}^{34}_{\text{ZnS}}$; $\delta \text{S}^{34}_{\text{SO}_2(\text{PbS})} - \delta \text{S}^{34}_{\text{PbS}}$ [9]. Аналогичная информация может быть получена при исследовании изотопного состава углерода.

Исследование стабильных изотопов элементов, входящих в кристаллическую решетку парагенных минералов и в газово-жидкие включения в них, сформированных в равновесных условиях, может позволить, кроме температур, оценить pH и Eh минералообразующей среды и получить надежную информацию об источнике вещества [6, 15]. В практике масс-спектрометрических исследований изотопные эффекты, связанные с неравновесными образованиями, не используются для оценки физико-химических параметров. Тем не менее число природных объектов, сформированных в неравновесных условиях, велико. Это вызывает необходимость поисков новых путей, которые позволили бы расшифровать эти процессы.

Если изотопные эффекты при равновесных процессах обусловлены термодинамическими факторами и всегда положительны, то при неравновесных условиях существенное значение приобретают кинетические факторы, вызывающие как положительный, так и отрицательный изотопный эффект в зависимости от окислительно-восстановительных условий. При окислительных процессах вновь образующиеся соединения (более

окисленные химические элементы) обогащаются легкими изотопами ($\Delta \delta C^{13} = \delta C_{CO}^{13} - \delta C_C^{13} < 0$), а при восстановительных — тяжелыми изотопами ($\Delta \delta C^{13} = \delta C_{CO_2}^{13} - \delta C_C^{13} > 0$). Поскольку изотопный эффект при восстановительных процессах совпадает с равновесным процессом и имеет всегда положительные значения ($\Delta \delta C^{13} > 0$), а при окислительных процессах — отрицательные ($\Delta \delta C^{13} < 0$), то последние могут служить критерием окислительных условий неравновесных процессов минералообразования относительно пары $CO_2 - C$.

Еще более полная информация может быть получена при изучении изотопных эффектов и содержаний химических соединений во включениях парагенных минералов, образовавшихся в неравновесных условиях. Если неравновесность и парагенность подтверждаются рассмотренными выше критериями, то эти данные могут позволить установить как окислительно-восстановительные условия, так и характер направленности их изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Э.С., Банникова Л.А., Сущевская Т.М. О некоторых ошибках анализа газов при термическом вскрытии включений в минералах. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1710 — 1716.
2. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., Недра, 1973.
3. Доломанова Е.И., Носик Л.П., Рождественская И.В. К вопросу о физико-химических условиях формирования оловорудных месторождений по данным масс-спектрометрии газово-жидких включений. Термобарогеохимия и рудогенез. — Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. II, с. 64 — 65.
4. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Наука, 1979.
5. Лобков В.А., Прасолов Э.М. Изотопный состав углерода углеводородных газов и условия их образования. Л., Наука, 1977.
6. Носик Л.П. Использование масс-спектрометрического метода для изучения включений минералообразующих сред. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 155 — 178.
7. Оценка влияния диффузии на сохранность включений и на анализ в них газов. Проблемы рудообразования /М.И. Кучер, А.С. Батырмурзаев, В.У. Мацапулин, Э.М. Умаханов. IV симпозиум Междунар. ассоц. по генезису рудных м-ний. Т. II, София, 1977, с. 141 — 146.
8. Рай Р., Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., 1977, с. 175 — 212.
9. Распределение кадмия, марганца, селена и изотопов серы в сосуществующих галените и сфалерите из свинцово-цинковых месторождений/А.Д. Генкин, И.В. Басалева, М.Г. Добропольская, Л.П. Носик и др. — В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М., 1980, с. 5 — 40.
10. Bottinga J. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite — carbon dioxide — graphite — methane — hydrogen — water-vapor. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, N 1, p. 49 — 64..
11. Hoefs J., Stalder H.A. Die C-Isotopen Zusammensetzung und von CO_2 — haltigen Flüssigkeitsein schlüssen in kluftquarzen der Zentralalpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 1977, B. 57, s. 329 — 347.
12. Knobel R. und Freund F. Löslichkeit von Gasen in fester Phase: Bildung von CO_2 aus atomaren Kohlenstoff und Gittersauerstoff. Fortschritte der Mineralogie, 1980, B. 58, s. 72 — 73.

13. Landis G.P., Rye R.O. Geologie, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Pasto Buena tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru. *Econ. Geol.*, 1974, v. 69, N 7, p. 1025 – 1059.
14. Pineau F., Javoy M., Bottinga J. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing in the problem of isotopic composition of deep-seated carbon. *Earth and planetary science letters*. 1976, p. 413 – 421.
15. Sackett W.M., Chung H.M. Experimental confirmation of the carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperatures. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, N 2, p. 273 – 276.
16. Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochim. Jour.*, 1968, v. 2, N 1, p. 29 – 40.
17. Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substance. *J. Chem. Soc.*, 1947, N 4, p. 562 – 581.

УДК 550.84

Ю.Н. ПАШКОВ

ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДЕКРЕПИТАЦИИ

Метод декрепитации широко применяется в настоящее время в практике термобарогеохимических исследований. Достоинства его несомненны. Он позволяет получать информацию о включениях тех минералов, в которых оптические методы неприменимы. Подкупает сравнительная простота выполнения анализа, экспрессность и статистический подход, позволяющий вести в одной навеске исследование большого числа включений. Декрепитация с успехом используется при решении прикладных вопросов: выявления зон "гидротермального пропаривания" пород, поисков скрытых рудных тел, определения газонасыщенности формовочных песков и т.п. В основу этих работ положена "декрепитационная активность" навески. Декрепитационные исследования – необходимый предварительный этап при изучении газовой фазы содержимого включений. Они позволяют оценить оптимальный объем навески и выявить интервал температур вскрытия включений данного генетического типа. Вид кривой является надежной типоморфной характеристикой минеральных образований.

Кроме указанных задач, метод применяется для оценки температур минералообразования. В некоторых публикациях могут встретиться установленные методом декрепитации температуры, которые без оговорок и поправок принимаются не только за относительные, но и за абсолютные значения температур минералообразования.

К настоящему моменту теория метода декрепитации основывается на единственной предпосылке, что после гомогенизации давление во включениях даже при незначительных приращениях температуры резко возрастает, что приводит к разрушению их стенок. Попытки математически описать факторы, влияющие на разрушение включений, были предприняты различными исследователями [2 – 8]. Все они устанавливают, что температуры вскрытия включений при одинаковой степени заполнения зависят от прочностных свойств минерала-хозяина, относительных размеров включений и их удаления от поверхности зерна.

Согласно теории упругости Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [3] применительно к методу декрепитации задача о распределении напряжений по толщине полой сферы описывается уравнением, которое в графическом виде представлено гиперболой [6]. Анализ соотношения показывает, что с приближением давления во включении к величине, отвечающей двум пределам прочности минерала-хозяина, они должны вскрываться независимо от положения в зерне. В области температур, при которых достигаются эти давления, может быть вскрыто около 85 % включений конкретного генетического типа при равномерном их распределении в образце, что проявится на декрепитационной кривой в виде пика. Эмпирически выведенное В.Б. Наумовым и др. [4] давление, необходимое для разрушения включений в кварце, составляет $7 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^7$ Па. Однако имеющихся в литературе сведений о прочностных свойствах минералов явно недостаточно для обсчета давлений, необходимых для разрушения включений в минералах. Сведения же о пределах прочности минералов на сжатие или скальвание не соответствуют прочностным характеристикам этих минералов на разрыв.

На реальных декрептограммах даже синтезированных минералов, содержащих только один тип включений, после прохождения максимума при дальнейшем повышении температуры фиксация разрушения включений продолжается, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности растворов за счет частичной разгерметизации включений. Выявление характеристических точек на декрептограммах природных минералов, содержащих включения различных типов, — задача нередко весьма сложная, поскольку при вскрытии включений в сближенном интервале температур происходит наложение декрепитационных эффектов.

При анализе декрептограмм следует учитывать влияние на вид кривых посторонних эффектов, не связанных с разрушением включений, вызываемых различными причинами и имеющих свои специфические особенности для установок с различными типами датчиков, контролирующих вскрытие включений. В настоящее время применяются установки с механоакустическими и барометрическими датчиками. Новый тип декрепитографа, работающего в газодинамическом режиме (разработан А.Д. Хотеевым и В.Ю. Горбуновым, ИГЕМ АН ССР), в котором в качестве чувствительного элемента применен катарометр, по чувствительности и особенностям результирующих кривых близок к установкам с барометрическими датчиками с рабочим вакуумом $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па.

В установках с механоакустическими датчиками посторонние импульсы могут быть вызваны следующими причинами: наличием твердых микровключений, дефектами реальных кристаллов, вторичными деформациями и специфическими особенностями поведения минералов при нагревании (разложение, полиморфные переходы и т.п.). В ходе нагревания механоакустические импульсы могут фиксироваться также при разрушении зерен фракции, состоящих из сростков анизотропных кристаллических индивидов, в связи с различием линейного расширения вдоль кристаллографических направлений. Очевидно, что эти импульсы не связаны с декрепитацией включений. Указанные эффекты определяют основ-

ные требования к подготовке пробы и исключают возможность оценки этим методом температур минералообразования полиминеральных агрегатов. Оценка этим методом температур образования, например, горных пород или полисульфидных руд вряд ли может считаться корректной.

При барометрическом способе контроля за декрепитацией вклюений исключается влияние механоакустических помех всех видов, но возрастает влияние помех, обусловленных газовыделением, не связанным с вскрытием вклюений (десорбция, дегазация, полиморфные превращения, разложение). Эти эффекты вызывают ограничения в интервалах температур декрепитационных исследований различных минералов. Например, разложение кальцита в вакууме происходит при температурах 500 – 600 °С, а пирит при 530 °С переходит в пирротин с выделением серы. Хорошими сорбционными свойствами обладают пирит (особенно его коломорфные разновидности), полевые шпаты и глинистые минералы, десорбирующие газовую фазу при 150 – 100 °С в количествах, нередко превышающих бародекрепитационные эффекты.

Следует отметить, что если на декрепитационных кривых, полученных при рабочем вакууме глубже $1,2 \cdot 10^{-1}$ Па, эффекты, связанные с вскрытием вклюений, надежно выделяются по характеру кривой, то на установках с рабочим вакуумом выше $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па выявить эти различия не представляется возможным [6].

Использовать метод декрепитации для оценки не только истинных, но и относительных температур минералообразования без контроля методом гомогенизации следует с большой осторожностью. На это обращал внимание Н.П. Ермаков еще в своих ранних публикациях [1]. Так как температуры декрепитации в значительной мере определяются соотношениями фаз во вклюениях или плотностью заполнения, то изменения плотности растворов в ходе минералообразования будут существенным образом влиять на характер кривых декрепитации. Например, вторичные вклюения в минерале могут быть зафиксированы при резком сбросе давления и вскипании растворов при трещинообразовании. Плотность этих вклюений окажется намного ниже плотности первичных вклюений, а температуры их декрепитации окажутся обратными.

Таким образом, декрепитационные исследования дают ценную информацию о количестве вклюений и особенностях распределения их по температурам взрываемости, о температурных интервалах газовыделений, вызываемых физическими и химическими причинами, что с успехом используется при решении прикладных задач и тонких исследованиях вещества. Вместе с тем возможность использования метода для оценки температур минералообразования без контроля методом гомогенизации в настоящее время недостаточно обоснована.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
2. Клия М.О., Леммлейн Г.Г. К теории определения геологических температур

методом взрывания жидкых включений в минералах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1951, ч. 80, № 4, с. 86 — 89.

3. Ландау Л.Д., Лицшиц Е.М. Теория упругости. М., Наука, 1964.

4. Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температур гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений. — Докл. АН СССР, 1966, т.171, № 1, с. 183 — 186.

5. Пальмова Л.Г., Диков Ю.П. О теоретическом обосновании декрепитационного анализа. — Изв. высш. учеб. заведений. Сер. геол., и разведка, 1971, № 3, с. 71 — 73.

6. Пашков Ю.Н. Термометрия по включениям минералообразующих сред. М., Наука, 1980, с. 12 — 31.

7. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. К вопросу о возможностях метода декрепитации в термометрии минералов. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1970, № 7, с. 92 — 99.

8. Шатагин Н.Н., Дороговин Б.А., Хетчиков Л.Н. Регрессивный анализ зависимости температуры декрепитации газожидких включений от их размеров, расстояния до края зерна и давления минералообразования. — Геология рудных месторождений, 1978, № 1, с. 73 — 84.

УДК 550.84

А.Д. ХОТЕЕВ

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ДЕКРЕПИТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение минералов методом декрепитации получило в настоящее время широкое распространение. Это объясняется относительной простотой применяемой аппаратуры и возможностью анализировать непрозрачные минералы, изучение которых методом гомогенизации затруднено или вообще невозможно.

Простота аппаратуры, необходимой для проведения декрепитационных исследований, а также отсутствие надежных промышленных приборов привели к тому, что в настоящее время создано около пятнадцати типов различных декрепитометров. В их числе выпущенные малой серией декрепитометры Д-1, ЛДУ-2М. Все эти приборы имеют свои собственные, отличные друг от друга характеристики даже в пределах одного типа (Д-1). Результаты измерений параллельных навесок одного и того же образца на разных приборах резко отличаются друг от друга как по температурам, так и по количеству зарегистрированных импульсов. Это подтверждается результатами исследований межлабораторной пробы "Кварц-74" [5].

Существует несколько способов регистрации момента вскрытия включений. Наибольшее распространение получили термозвуковой и термобарический. Первым способом регистрируются акустические или механические импульсы, связанные со взрывом при разгерметизации ГЖВ. Вторым способом регистрируется приращение давления за счет выделения содержимого включений в вакууме. Кроме этих способов существуют также другие, позволяющие регистрировать момент вскрытия включений. К ним относятся: визуальный, дериватографический, радиоимпульсный, хроматографический и др. [2, 6, 8].

В последнее время разработан газодинамический метод регистрации момента вскрытия ГЖВ, который основан на резком отличии характера выделения газа вскрывающихся включений от газовыделения, связанного с десорбцией сорбированных и окклюдированных на поверхности образца газов, дегидратацией кристаллогидратов и термическим разложением самого минерала.

Для выяснения механизма вскрытия газово-жидких включений при нагревании, а также для выявления факторов, влияющих на характер декрепитационных кривых, нами была проведена методическая работа. В качестве эталонных проб были использованы образцы, предоставленные В.Б. Наумовым — "Кварц-10" и "Кварц-20".

"Кварц-10" был тщательно изучен методом гомогенизации, которая проводилась в термокамере УМТК-3 непосредственно в зернах минерала, подготовленного для декрепитации. Определения выполнялись Н.А.Эрглис. Гистограмма распределения температур гомогенизации представлена на рис. 1. Выделены следующие группы включений с различными коэффициентами заполнения: первичные $T_{\text{гом}} = 400^{\circ}\text{C}$ (в газовую фазу), коэффициент заполнения 0,1 – 0,3; $T_{\text{гом}} = 300 – 400^{\circ}\text{C}$ (в жидкую фазу), коэффициент заполнения 0,5 – 0,7; $T_{\text{гом}} = 290 – 300^{\circ}\text{C}$, коэффициент заполнения 0,7; вторичные: $T_{\text{гом}} = 220 – 230^{\circ}\text{C}$; $180 – 190^{\circ}\text{C}$; $145 – 200^{\circ}\text{C}$.

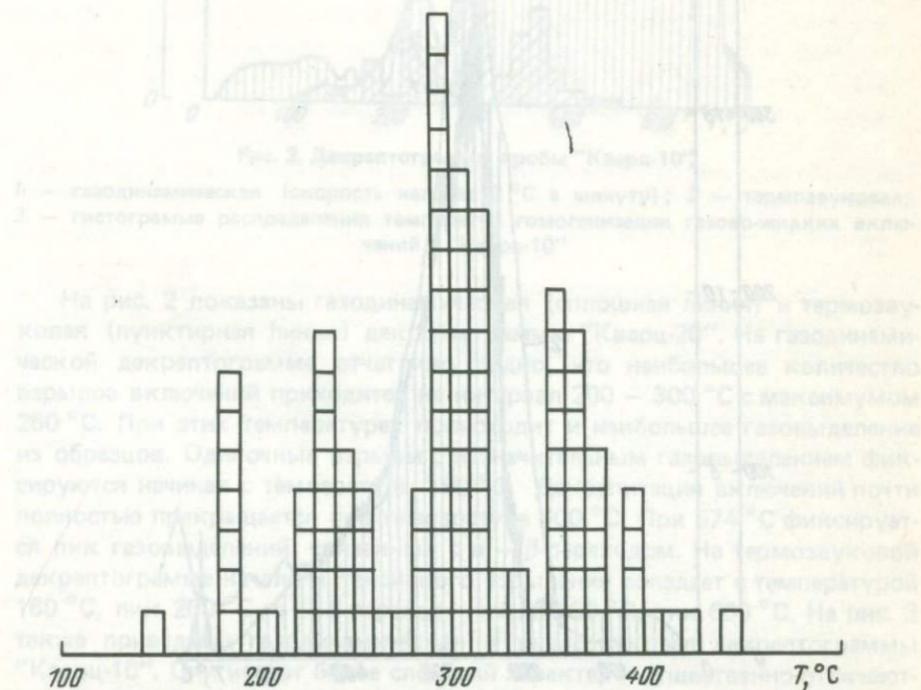


Рис. 1. Гистограмма распределения температур гомогенизации газово-жидких включений в пробе "Кварц-10".

Зерна "Кварц-10" фракции 0,5 – 0,25 просматривались под микроскопом. Отбирались только те, которые содержали одно, реже два, три газово-жидких включения различных генераций. Таким образом было отобрано 150 зерен, содержащих включения. При последующей гомогенизации этих включений некоторых из них разгерметизировались до момента гомогенизации или сразу после него. Гистограмма распределения температур гомогенизации построена на основе 112 надежно измеренных температур гомогенизации.

Случайный характер выбора объектов гомогенизации и представительность проанализированной выборки позволяют с достаточной степенью достоверности сравнивать статистические параметры гистограммы распределения температур гомогенизации и декрепитационной кривой.

Декрептограммы этих кварцев, полученные в нашей лаборатории термозвуковым и газодинамическим способами, дали хорошую сходимость. Декрепитационные пики (особенно у "Кварц-20") хорошо очерчены, декрепитационная активность образцов большая.

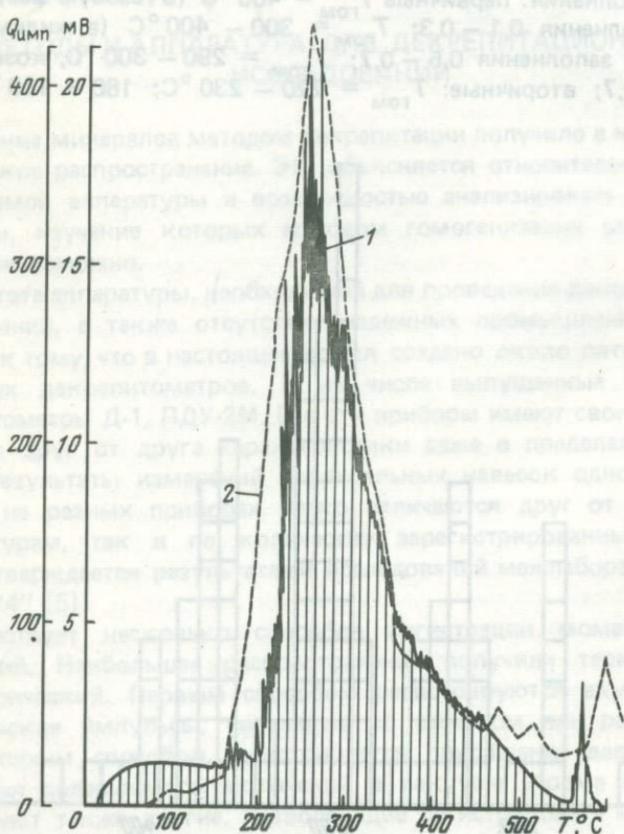


Рис. 2. Декрептограммы пробы "Кварц-20".

1 — газодинамическая; 2 — звуковая

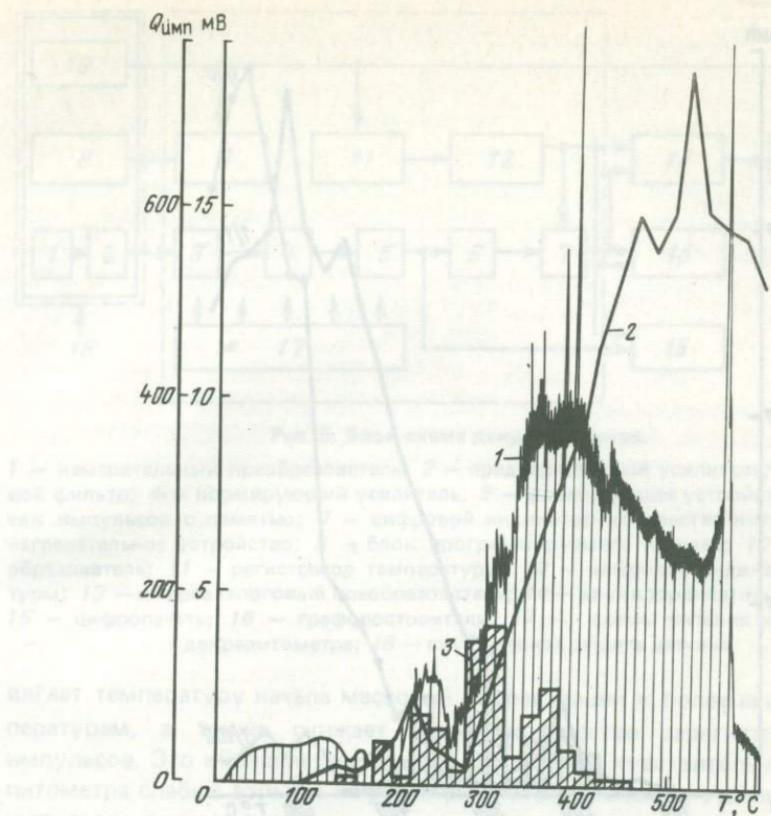


Рис. 3. Декрептограммы пробы "Кварц-10".

1 — газодинамическая (скорость нагрева 2°C в минуту); 2 — термозвуковая;
3 — гистограмма распределения температур гомогенизации газово-жидких включений в "Кварц-10"

На рис. 2 показаны газодинамическая (сплошная линия) и термозвуковая (пунктирная линия) декрептограммы "Кварц-20". На газодинамической декрептограмме отчетливо видно, что наибольшее количество взрывов включений приходится на интервал $200 - 300^{\circ}\text{C}$ с максимумом 260°C . При этих температурах происходит и наибольшее газовыделение из образцов. Одиночные взрывы с незначительным газовыделением фиксируются начиная с температуры 160°C . Декрепитация включений почти полностью прекращается при температуре 400°C . При 574°C фиксируется пик газовыделений, связанный с $\alpha - \beta$ -переходом. На термозвуковой декрептограмме начало интенсивного взрывания сопадает с температурой 160°C , пик 260°C , $\alpha - \beta$ -переход: начало 580°C , пик 600°C . На рис. 3 также приведены газодинамическая и термозвуковая декрептограммы "Кварц-10". Они имеют более сложный характер и существенно отличаются по своему характеру от декрептограммы "Кварц-20" прежде всего наличием низкотемпературного пика, связанного с декрепитацией вторичных включений. Интенсивные взрывы начинаются с 280°C с максимумом

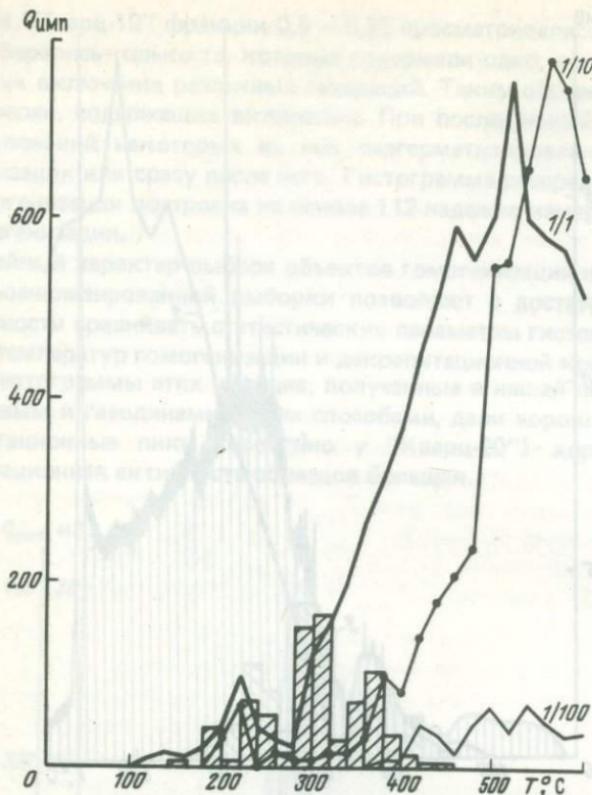


Рис. 4. Термозвуковые декрептограммы "Кварц-10", полученные с чувствительностями 1/1, 1/10, 1/100, и гистограмма распределения температур гомогенизации газово-жидких включений в нем

360 – 380 °С для газодинамической декрептограммы и 460 – 520 °С – для термозвуковой. На газодинамической декрептограмме фиксируется интенсивный пик газовыделения при α – β -переходе с максимумом 570 °С.

Ранее автором было установлено, что на температуру начала массовой декрепитации оказывает влияние скорость нагрева [9]. Более детальные исследования этого явления газодинамическим методом показали, что при медленном нагреве вскрытие включений, носящее взрывной характер, отодвигается в более высокотемпературную область и поэтому не регистрируется акустическими методами, что и создает видимость сдвига температур начала массовой декрепитации при уменьшении скорости нагрева.

Самое большое влияние на температуру начала массовой декрепитации оказывает чувствительность применяемой аппаратуры. На рис. 4 показаны декрептограммы "Кварц-10", выполненные при чувствительностях 1:1, 1:10 и 1:100 относительно рабочей чувствительности декрепитометра ЛДУ-2М [7]. Очевидно, снижение чувствительности в 10 раз и более отод-

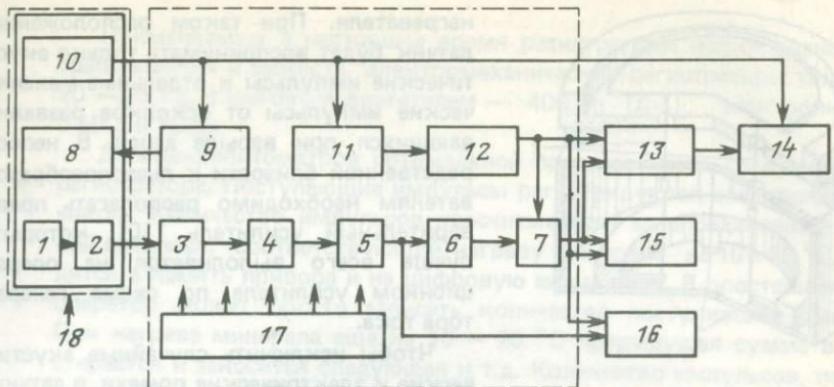


Рис. 5. Блок-схема декрепитометра.

1 — измерительный преобразователь; 2 — предварительный усилитель; 3 — полосовой фильтр; 4 — нормирующий усилитель; 5 — формирующее устройство; 6 — счетчик импульсов с памятью; 7 — цифровой индикатор количества импульсов; 8 — нагревательное устройство; 9 — блок программируемого нагрева; 10 — термопреобразователь; 11 — регистратор температуры; 12 — цифровой индикатор температуры; 13 — цифроаналоговый преобразователь; 14 — двухкоординатный самописец; 15 — цифропечать; 16 — графопостроитель; 17 — схемы питания и автоматики декрепитометра; 18 — акустическая защита датчика

вигает температуру начала массовой декрепитации к более высоким температурам, а также снижает общее количество зарегистрированных импульсов. Это объясняется тем, что при низкой чувствительности декрепитометра слабые взрывы не регистрируются, происходит дискриминация импульсов по амплитуде.

Для повышения чувствительности звуковых декрепитометров при конструировании нужно применять специальные методы, повышающие соотношение "сигнал — шум". Блок-схема одного из возможных вариантов декрепитометра приведена на рис. 5.

Наиболее важной частью декрепитометра является датчик, преобразующий механо-акустические импульсы, сопровождающие расконсервацию включений, в электрические сигналы. Конструкция датчика, применяемого в ЛДУ-2М, приведена на рис. 6. Датчик состоит из двух зон, разделенных между собой тепловыми экранами. В первой зоне располагается мембрана, на которую помещается исследуемый минерал. Над ним — нагреватель и термопара, которая находится в непосредственной близости к минералу. Во второй зоне располагаются преобразователи механо-акустических сигналов в электрические, которые соединены с мембранный трубчатыми стойками. Такая конструкция обеспечивает регистрацию малейших перемещений зерен минерала. Однако при сильных взрывах регистрируются несколько импульсов за счет подпрыгивания зерен минерала. Зато эта конструкция обеспечивает максимальную чувствительность измерительного преобразователя. Если такая чувствительность не нужна, то достаточно перевернуть датчик и расположить мембрану над минералом, который в этом случае находится непосредственно на тепловыравнивающей пластине

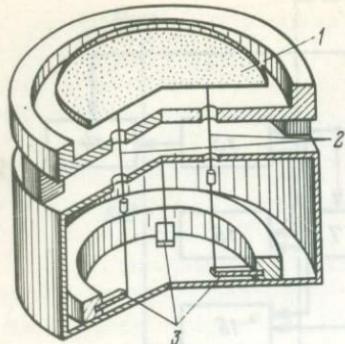


Рис. 6. Датчик декрепитационной установки ЛДУ-2 М. Металлическая мембрана с исследуемым минералом (1), трубчатые стройки (2), пьезопреобразователи (3)

полезной информации. Однако защищенность всей системы к аддитивным помехам возрастает.

Для увеличения соотношения "сигнал — шум" очень важно правильно выбрать частоту пропускания полосового фильтра. Сигналы, поступающие от датчика, имеют широкий частотный спектр, лежащий в пределах от единиц герц до десятков килогерц. Для регистрации количества взрывов нет необходимости создавать устройство, пропускающее весь этот частотный спектр. Достаточно выделить узкую полосу частот, соответствующую собственной частоте датчика, так как на этой частоте происходит максимальное преобразование входящих механо-акустических импульсов в электрические сигналы.

Расхождение в количестве зарегистрированных импульсов при декрепитации одного и того же образца на разных приборах объясняется отсутствием в этих приборах устройств, нормализующих сигнал по амплитуде и по длительности. Амплитуды входящих импульсов имеют разнородность от нескольких микровольт до нескольких десятков милливольт, и поэтому, чтобы не перегружать формирующие стандартный сигнал элементы схемы, необходимо после полосового фильтра устанавливать устройство, сжимающее динамический диапазон поступающих сигналов.

Наибольшее влияние на количество зарегистрированных импульсов, если оно не ограничено быстродействием регистратора, оказывает работа формирующего устройства. Как правило, оно выполняется на основе одновибраторов (схем с одним устойчивым состоянием). От времени их срабатывания и зависит количество зарегистрированных импульсов. Реальные сигналы, поступающие с датчика декрепитометра, имеют длительность от нескольких микросекунд до 150 мкс. Если частота срабатывания формирующего устройства в одном случае будет 20 мкс, а в другом 2 мкс, то на регистрирующий прибор поступит соответственно 5 или 50 импульсов.

нагревателя. При таком расположении датчик будет воспринимать только акустические импульсы и отдельные механические импульсы от осколков разваливающихся при взрыве зерен. В непосредственной близости к пьезопреобразователям необходимо располагать предварительный усилитель [10], который лучше всего выполняется на операционном усилителе по схеме генератора тока.

Чтобы исключить случайные акустические и электрические помехи, в датчик можно установить пьезопреобразователи, воспринимающие только сигналы помехи, соединив их со схемой регистрации через устройство антисовпадений. В этом случае неизбежна потеря некоторой части

Применяемые в настоящее время регистраторы имеют разное время срабатывания и емкость. Электромеханические регистраторы типа ЭМС – 20 – 25 Гц, с шаговым двигателем – 400 Гц (Д-1), электронные – до 5 МГц и выше.

Для декрепитометров оптимальной представляется следующая схема регистратора. Поступающие импульсы регистрируются электронным счетчиком. Количество импульсов просчитывается за определенный временной интервал, соответствующий нагреву минерала на 10–20 °С, переводится в память прибора и на цифровую индикацию. В простейшем случае оператор может просто записать количество поступивших импульсов. При нагреве минерала еще на 10 – 20 °С предыдущая сумма в памяти стирается и заносится следующая и т.д. Количество импульсов, поступивших в память, можно вывести на цифропечатающий прибор для автоматической регистрации. Наибольший интерес представляет запись декрептограмм в аналоговой форме при помощи двухкоординатных самописцев. По одной оси непрерывно регистрируется температура, а на другой – суммарное количество импульсов за температурный интервал. Для этого цифровой код, соответствующий количеству зарегистрированных импульсов, нужно преобразовать в аналоговую форму. Чтобы увеличить емкость регистратора, цифро-аналоговое преобразование необходимо проводить с кусочно-линейным аппроксимированием и с возможностью ручного выбора емкости регистратора (например, 1000 и 10000 импульсов на всю шкалу). Двухкоординатные самописцы также наиболее подходят для термобарических декрепитометров. В этом случае на одной оси записывается температура, на другой – приращение давления.

Подобный способ регистрации свободен от грубых ошибок, связанных с измерением температуры: декрептограммы приобретают единый масштаб и не нуждаются в дальнейшей перестройке. Измерение температуры нагрева минерала проще всего проводить термопарами. Однако следует учесть, что термопара по существу является точечным измерителем температуры, и если нагреватель имеет значительный температурный градиент, то декрептограмма будет иметь искаженный вид. Это особенно важно для вакуумных декрепитометров. Для контроля равномерности нагрева исследуемого минерала удобно использовать цветовые индикаторы температуры, которые резко изменяют свой цвет при определенных температурах. Например, карбонат свинца ($PbCO_3$) при $300^{\circ}C$ изменяет окраску от бесцветной до желтой, карбонат кобальта ($CoCO_3$) при $400^{\circ}C$ изменяет цвет от розового до черного. Кроме того, промышленность выпускает целый ряд различных термоиндикаторов, позволяющих контролировать распределение тепловых полей от 45 до $800^{\circ}C$ и выше. Наибольший интерес представляют термокраски плавления типов ТП и ТИ, точность цветового температурного перехода которых составляет от 1 до $5^{\circ}C$. Термокраски можно непосредственно наносить на исследуемый минерал для уменьшения погрешностей [1, 3].

Нагревательные устройства декрепитометров, кроме обеспечения равномерного нагрева образца, не должны создавать акустических помех.

превышающих порог срабатывания регистратора декрепитометра. Они должны выполняться из малошумящих конструкционных материалов. Блок программного нагрева должен обеспечивать линейно-нарастающую температуру нагрева образца с возможностью изменения этой скорости от 2 до 40 °С в минуту. Регистрацию температуры лучше всего проводить в цифровой форме, которая обеспечивает наибольшую точность измерения и удобство отсчета. Кроме этого, цифровая форма измерения температуры позволяет относительно простыми методами автоматизировать процесс измерения.

Зашиту датчика от воздействия внешних акустических помех следует выполнять из материалов с большим акустическим сопротивлением. При этом выбирать эти материалы нужно по наибольшему коэффициенту поглощения, именно на частоте пропускания полосового фильтра декрепитометра. Например, для частот 1000 – 2000 Гц наибольшим звукопоглощением обладают минераловатные панели типа ПП-80, СТИЛИТ, акустические панели ПА/Д [4]. Пористые материалы комбинируют со сплошными, располагая сплошные позади пористых. Акустическая защита датчика должна ослаблять сигналы помехи не менее чем в 100 раз, особенно на собственных частотах датчика.

Для оперативного контроля за работоспособностью декрепитометра можно применять имитатор взрывов включений, который представляет собой звуковой генератор с регулируемыми частотами излучения, следования и длительностью импульсов. Для того чтобы можно было сравнивать температуры декрепитации, полученные в разных лабораториях, необходимы надежный контроль декрепитометров по нескольким единым эталонам, а также стандартизация и серийный выпуск декрептометрической аппаратуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамович Б.Г., Картавцев В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. — М., Энергия, 1978.
2. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979.
3. Згурукский В.С., Лисицын Б.Л. Элементы индикации. — Справочник, изд. 2-е, перераб. и доп. М., Энергия, 1980, с. 286 – 292.
4. Иоффе В.К., Корольков В.Г., Сапожков М.А. Справочник по акустике. М., Связь, 1979, с. 199 – 206.
5. Кормушин В.А. Результаты исследований межлабораторной пробы "Кварц-74" в различных лабораториях СССР. — Тр. ИГН АН КазССР, 1976.
6. Коробейников А.Ф., Сальников В.Н., Басалько А.А. О температурах минералообразования методом счета интенсивности электронных импульсов. — В кн.: Тез. докладов IV регионального совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов-на-Дону, 1973, с. 316 – 318.
7. А.с. № 303577 (СССР). Установка для декрептофонического анализа/Н.А. Фролов, Р.М. Сапожников, В.Н. Серегин и др. Заявл. 23/XII. 69, № 138856/26 – 25 опубл. 13/V – 71. Бюлл. "Откр. изобр., пром. образц. товарн. зн." 1971, № 16.
8. Научитель М.А. О контроле метода декрепитации и использовании термовесового анализа для сравнения условий образования касситеритов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т.2. М., Наука, 1968, с. 255 – 260.

9. Хотеев А.Д. К вопросам стандартизации условий декрепитационного анализа.— В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 31 — 40.

10. Шило В.Л. Линейные интегральные микросхемы в радиоэлектронной аппаратуре, М., Советское радио, 1979.

УДК 548.4

В.Б. НАУМОВ

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ

Давление — это один из важнейших показателей, характеризующих особенности эндогенных минералообразующих процессов. До сих пор единственным источником количественной информации о давлении, по-видимому, являются включения в минералах. Отсюда и те высокие требования, которые должны предъявляться к таким определениям, чтобы обеспечить их достоверность. Поэтому будут рассмотрены некоторые аспекты определения давления по микровключениям: особенности различных методик и точность сделанных по ним определений, а также полученные результаты и выводы. Не останавливаясь на включениях магматических расплавов, ограничимся лишь рассмотрением гидротермальных процессов.

Известно, что основой для определения давления по флюидным включениям служат *PVT*-данные, полученные экспериментально для многих веществ (H_2O , CO_2 , CH_4 и др.) и некоторых систем ($H_2O - NaCl$, $H_2O - CO_2$, $H_2O - CH_4$ и др.). Чтобы оценить давление при изоляции включения, т.е. в один из моментов роста кристалла, необходимо знание двух других параметров, характеризующих систему в этот же момент — удельного объема среды (или ее плотности) и температуры. Очевидно, чем точнее будет соответствие состава исходной минералообразующей среды и используемой при расчете экспериментальной системы, тем ближе к истинным будут получаемые результаты.

В большинстве случаев исследователь не знает истинной температуры образования включения, а замеряет лишь температуру гомогенизации включения, которая, как известно, является минимальной температурой процесса. Поэтому давление, рассчитанное на температуру гомогенизации, будет минимальным. Разница между давлением в момент изоляции включения и рассчитанным давлением будет тем меньше, чем меньше разница в температурах образования включения и гетерогенизации его содержимого (с выделением газовой, жидкой или твердой фаз). Эта разница равна нулю, если включение образовалось в момент гетерогенизации системы. В этом случае температура и давление при гомогенизации включения соответствуют *PT*-условиям кристаллизации.

На рис.1 приведена принципиальная *PT*-диаграмма. Точкой *A* отмечен

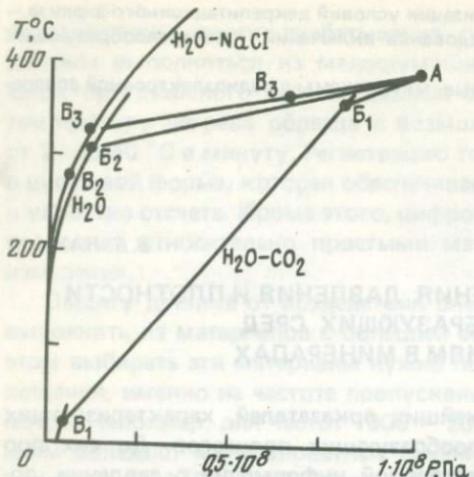


Рис. 1. Принципиальная РТ-диаграмма водно-солевых и водно-углекислых растворов

зации. Подробно методика такого определения изложена Ю.А.Долговым с соавторами [3], поэтому нет необходимости останавливаться на этом детальном. Следует только отметить, что для таких растворов давление в момент гомогенизации (см. рис. 1, точка B_3) меньше, чем у чистой воды. Например, при температуре 300°C оно не превысит $8 \cdot 10^6$ Па. Найденное таким методом давление может значительно (в 10 – 20 раз и более) отличаться от давления минералообразования, что, конечно, нельзя признать удовлетворительным. К сожалению, в ряде опубликованных работ, например в монографии [2], такие низкие значения давлений (от $1 \cdot 10^7$ до $5 \cdot 10^5$ Па), определенные в момент гомогенизации, перенесены на период рудообразования. Если же температура гомогенизации флюидных включений окажется высокой, порядка 600°C и более (возможно только для сильно концентрированных растворов), то давление при таких температурах должно быть не менее $9 \cdot 10^7$ Па, и оно уже не будет значительно отличаться от истинного.

Второй тип минералообразующих растворов – это водные растворы с большим содержанием летучих компонентов, в основном углекислоты и метана, которые нередко наблюдаются во включениях в виде собственных фаз. Для растворов этого типа давление в момент гомогенизации (см. рис. 1, точка B_1) значительно больше, чем у чистой воды (от первых десятков миллионов до двухсот миллионов Паскалей и даже более). Именно поэтому вероятность вскипания таких растворов с отделением газовой фазы при некотором падении давления во много раз больше, чем у растворов первого типа, что очень часто и реализуется в природных условиях. В этом случае, как известно, формируются включения, отвечающие как жидкой, так и газовой фазам минералообразующей среды. Определив по температуре и типу частичной гомогенизации плотность существенно газовых включений (обычно это углекислый газ, иногда

один из моментов РТ-условий образования включения. Как показывает изучение химического состава флюидных включений, минералообразующие растворы можно разделить на два принципиально разных типа. Первый тип – водно-солевые растворы с очень незначительным содержанием летучих компонентов (например, растворы NaCl). Если с помощью метода криометрии оценить концентрацию раствора, то можно определить давление насыщенного пара при температуре гомогенизации.

Если с помощью метода криометрии оценить концентрацию раствора, то можно определить давление насыщенного пара при температуре гомогенизации.

метан) и температуру полной гомогенизации существенно жидкого включения (обычно это водный раствор, насыщенный углекислым газом или метаном), можно довольно точно вычислить давление по *PVT*-данным CO_2 или CH_4 . Эти данные изучены экспериментально для многих газов в широком интервале температур и давлений [1, 6, 14, 15 и др.].

К настоящему времени метод определения давления по включениям углекислоты — один из основных. Погрешность этого метода может быть не более 3 — 5 %. Для этого следует замерять: 1) температуру гомогенизации углекислых фаз с точностью не менее $\pm 0,2^\circ\text{C}$ и 2) температуру плавления CO_2 во включениях, чтобы сравнить ее с температурой тройной точки CO_2 ($-56,6^\circ\text{C}$) и убедиться в отсутствии заметных количеств иных газов, и в первую очередь метана.

Рассмотрим второй основной метод определения давления. Часто во включениях встречаются минералы-узники, растворяющиеся или до исчезновения газовой фазы (см. рис. 1, точка B_2), или после (см. рис. 1, точка B_3). Давление в момент растворения твердой фазы (полная гомогенизация) гораздо ближе к истинному (см. рис. 1, точка A), чем давление в момент исчезновения газовой фазы (частичная гомогенизация). Метод был предложен П.В. Клевцовым и Г.Г. Леммлейном еще в 1959 г. [4], поэтому, наверное, нет необходимости останавливаться на нем подробно. Отметим лишь, что авторы выполнили эксперименты по изучению *PVT*-соотношений для раствора с высокой концентрацией солей: 24 вес. % NaCl и 15 вес. % KCl .

Что необходимо учитывать при использовании этого метода? Во-первых, исследователь должен убедиться, что твердая фаза во включении является не минералом-спутником, а минералом-узником (по классификации Н.П. Ермакова). Существует ряд критериев для их различия. Так, в серии из 5 — 10 или более сингенетических включений, различающихся по размеру, объемные соотношения фаз должны быть одинаковыми. Также одинаковыми должны быть изменения этих фаз при нагревании включений в опытах по гомогенизации. Во-вторых, темп нагревания включений должен выбираться с учетом кинетики растворения данной твердой фазы (существуют легко растворимые фазы, например хлориды натрия, калия и железа, и трудно растворимые — кварц, флюорит, сульфаты, магнетит и др.) В-третьих, *PVT*-данные высококонцентрированных растворов, какими нередко являются высокотемпературные природные растворы, к сожалению, ограничены. До последнего времени для растворов NaCl эти данные были ограничены температурой 400°C и концентрацией 30 вес. %. Благодаря экспериментальной работе М.А. Урусовой [13] появилась возможность рассчитывать давление для более высоких температур гомогенизации (до 500°C) и концентраций (до 50 вес. %). В табл. 1 представлены рассчитанные нами значения dP/dT для температур гомогенизации от 150 до 500°C и для концентраций от 0 (чистая вода) до 50 вес. % NaCl с использованием экспериментальных *PVT*-данных по чистой воде [14] и растворам NaCl [5, 13, 17].

Из рассмотрения табл. 1, где представлено отношение рассчитанных нами значений dP/dT , следует:

1) с повышением температуры величина dP/dT для раствора данной концентрации уменьшается во всех случаях (вертикальные столбцы);

2) зависимость dP/dT от концентрации разная при разных температурах гомогенизации (горизонтальные ряды). Для низких температур гомогенизации (до 250 °C) эта величина меньше, чем у чистой воды (например, при 150 °C для воды $dP/dT = 16,9 \cdot 10^5$ Па/°C, для 30 %-ного раствора NaCl $11,1 \cdot 10^5$ Па/°C). Для температур выше 300 °C эта величина больше, чем у чистой воды (например, при 350 °C для воды $dP/dT = 6,6 \cdot 10^5$ Па/°C, для 30 %-ного раствора NaCl $-9,9 \cdot 10^5$ Па/°C). Если температура гомогенизации равна 500 °C, то для 20%-ного раствора NaCl прирост давления на 100 °C будет равен $6 \cdot 10^7$ Па, а для 50 %-ного раствора — $9,7 \cdot 10^7$ Па.

И, наконец, кратко рассмотрим определения давления водно-углекислых систем с использованием гомогенизации и декрепитации включений [8]. Ошибки при определении давления не превышают 10 %. Следует отметить, что когда метод создавался, то величина минимального давления в момент начала массовой декрепитации включений в кварце, равная $85 \pm 5 \cdot 10^6$ Па, была получена только по искусственным кристаллам. Но было не ясно, будет ли это значение, используемое при расчете, справедливо для природного кварца. Было выполнено более 20 определений по природным образцам кварца и получено такое же давление — от $8 \cdot 10^6$ до $9 \cdot 10^6$ Па. Подтверждение этим данным находим в работах Ж. Леруа [16]. Однако это значение давления относится только к началу массовой декрепитации включений в кварце, осуществляемой при атмосферном давлении. Максимум декрепитации происходит, когда во включениях

Таблица 1
Значения dP/dT для растворов NaCl, Па/°C · 10^5

Температура гомогенизации, °C	Концентрация, вес. %								
	0	5	10	15	20	25	30	40	50
150	16,9	12,5	12,2	11,7	11,3	11,2	11,1	—	—
175	16,7	12,3	11,9	11,5	11,2	11,1	11,0	—	—
200	15,7	12,1	11,6	11,2	11,1	11,0	10,9	—	—
225	14,6	11,9	11,2	10,9	10,9	10,9	10,9	—	—
250	13,6	11,5	10,8	10,6	10,6	10,7	10,8	—	—
275	12,1	10,8	10,3	10,2	10,4	10,5	10,6	—	—
300	10,6	10,0	9,8	9,8	10,0	10,2	10,4	—	—
325	8,6	9,0	9,1	9,4	9,7	9,9	10,2	12,7	—
350	6,6	7,9	8,5	8,9	9,3	9,5	9,9	11,6	—
375	—	6,5	7,8	8,5	8,8	9,1	9,6	10,7	—
400	—	5,0	7,0	7,9	8,3	8,7	9,2	9,8	—
425	—	—	6,1	7,4	7,8	8,2	8,8	9,2	—
450	—	—	5,2	6,8	7,2	7,7	8,3	8,7	9,8
475	—	—	—	6,2	6,6	7,1	7,8	8,5	9,8
500	—	—	—	—	6,0	6,5	7,3	8,3	9,7

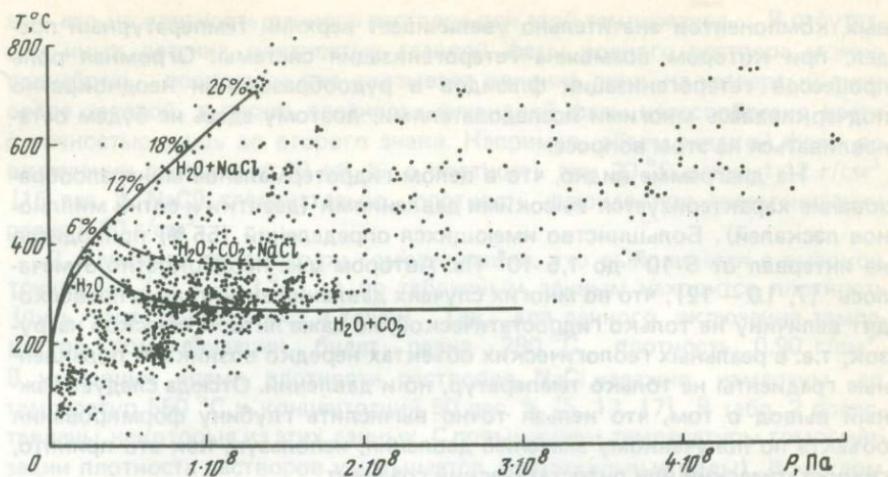


Рис. 2. Давления минералообразующих флюидов

развивается гораздо большее внутреннее давление — от $1,4 \cdot 10^8$ до $1,8 \cdot 10^8$ Па. Почти все включения взрываются при достижении $2,0 \cdot 10^8$ — $2,6 \cdot 10^8$ Па, но единичные мелкие включения не разрываются даже при давлении $3,0 \cdot 10^8$ Па.

Нередко в опубликованных работах приводятся только конечные результаты по давлениям минералообразующих флюидов, но отсутствуют конкретные измерения фазовых превращений, которые использовались затем при расчетах. Необходимо, по нашему мнению, обязательно приводить все исходные данные, которые легли в основу определения давления, и, конечно, с оценкой их точности.

Результаты определений давлений минералообразующих флюидов, полученные по микровключениям, сведены на РТ-диаграмме (рис. 2), где нанесено 880 определений, из них наших данных 25 %. Интересно отметить, что всего 10 лет назад таких определений было только 160, т.е. в 5 раз меньше. Давления получены для 31 минерала, причем наибольшее количество данных имеется по кварцу (74 %), флюориту (7 %) и кальциту (4 %). На диаграмме проведены линии равновесия жидкость — пар для чистой воды и для растворов NaCl различной концентрации. Кроме того, проведены линии, характеризующие проекции критических кривых систем $H_2O + CO_2$ и $H_2O + CO_2 + NaCl$ (6 вес. %) — пунктирная линия. Отчетливо видно, что в случае отсутствия летучих компонентов (система $H_2O + NaCl$) минералообразующие флюиды находятся в поле только жидких растворов, т.е. явления их гетерогенизации невозможны. Однако при наличии летучих, в первую очередь углекислоты, область гетерогенизации флюидов значительно увеличивается. При этом для системы "чистая вода + углекислота" гетерогенизация возможна, как видно на диаграмме, в основном ниже 300 °С, но присутствие во флюиде соле-

вых компонентов значительно увеличивает верхний температурный предел, при котором возможна гетерогенизация системы. Огромная роль процессов гетерогенизации флюидов в рудообразовании неоднократно подчеркивалась многими исследователями, поэтому здесь не будем останавливаться на этом вопросе.

На диаграмме видно, что в целом гидротермальное минералообразование характеризуется высокими давлениями (десятки и сотни миллионов паскалей). Большинство имеющихся определений (55 %) приходится на интервал от $5 \cdot 10^7$ до $1,5 \cdot 10^8$ Па. Автором уже неоднократно отмечалось [7, 10 – 12], что во многих случаях давления значительно превосходят величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузок, т.е. в реальных геологических объектах нередко возникают повышенные градиенты не только температур, но и давлений. Отсюда следует важный вывод о том, что нельзя точно вычислить глубину формирования объекта по полученному значению давления, используя, как это принято, гидростатический или литостатический градиент.

Рассматривая вопрос о возможности определения плотности минералообразующих сред по включениям в минералах, приходится констатировать, что практически во всех работах, опубликованных в отечественной литературе, отсутствуют такие определения, хотя особых методических трудностей они не представляют. Основой для расчетов плотности гомогенных минералообразующих флюидов служат уже известные (полученные экспериментально) плотности газовой, жидкой и твердых фаз, присутствующих во включениях. Определив объем и плотность каждой фазы, можно рассчитать плотность флюида, захваченного в момент кристаллизации минерала. Естественно, что во всех случаях определениям плотности флюида должны предшествовать тщательные оптические исследования микровключений, предотвращающие возможность выбора разнообразных аномальных включений.

Разберем несколько конкретных примеров определения плотности минералообразующих флюидов.

Первый пример – наиболее простой. При комнатной температуре в минерале наблюдаются только однофазовые жидкые включения водного раствора. Определив криометрическим методом концентрацию раствора, по справочным данным находим его плотность, которая очень близка для растворов различных веществ. Например, при 20°C плотности 5 %-ных растворов хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов и карбонатов натрия и калия различаются всего на $0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ (от $1,03$ до $1,04 \text{ г}/\text{см}^3$). В связи с этим растворы NaCl, изученные в широком интервале температур, давлений и концентраций, могут считаться в первом приближении опорными.

Второй пример – наиболее типичный. При комнатной температуре наблюдаются двухфазовые газово-жидкие включения. Криометрическим методом оценивается концентрация раствора, после чего существует два пути.

1. Подсчитать при комнатной температуре объем жидкой фазы, умно-

жив его на плотность данного раствора при этой температуре. В отсутствии иных летучих плотностью газовой фазы водного раствора можно пренебречь, поскольку она оказывает влияние лишь на четвертый знак после запятой, а расчет плотности флюидной фазы целесообразно вести с точностью лишь до второго знака. Например, объем жидкой фазы во включении составляет 80 об. %, а плотность при 20 °C равна 1,12 г/см³ (15 вес. % NaCl), следовательно, плотность флюида при гомогенизации равна 0,90 г/см³.

2. Замерить температуру гомогенизации, что выполняется с высокой точностью ($\pm 2 - 3$ °C), а по табличным данным находится плотность (путь этот более прост и точен). Так, для данного включения температура гомогенизации будет равна 280 °C, плотность 0,90 г/см³. В настоящее время плотности растворов NaCl надежно измерены до температур 550 °C и концентраций 50 вес. % [5, 13, 17]. В табл. 2 представлены некоторые из этих данных. С повышением температуры гомогенизации плотность растворов уменьшается (вертикальные ряды). В каждом горизонтальном ряду повышение концентрации ведет к повышению плотности. Обращает на себя внимание высокая плотность концентрированных растворов при высоких температурах. Например, при 550 °C плотность 50 %-ного раствора NaCl равна 1,00 г/см³, т.е. соответствует плотности чистой воды при комнатной температуре.

Таблица 2

Плотность растворов NaCl, г/см³

Температура гомогенизации, °C	Концентрация, вес. %										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
100	0,96	0,99	1,03	1,06	1,10	1,14	—	—	—	—	—
125	0,94	0,98	1,01	10,5	1,08	1,12	—	—	—	—	—
150	0,92	0,96	0,99	1,03	1,06	1,10	—	—	—	—	—
175	0,89	0,93	0,97	1,00	1,04	1,08	1,12	—	—	—	—
200	0,86	0,91	0,95	0,98	1,02	1,06	1,10	—	—	—	—
225	0,83	0,88	0,92	0,96	1,00	1,04	1,08	—	—	—	—
250	0,80	0,84	0,89	0,93	0,97	1,02	1,06	—	—	—	—
275	0,76	0,81	0,86	0,90	0,95	1,00	1,04	—	—	—	—
300	0,71	0,77	0,82	0,87	0,92	0,97	1,02	1,06	—	—	—
325	0,65	0,72	0,78	0,84	0,89	0,94	0,99	1,03	—	—	—
350	0,57	0,68	0,74	0,81	0,86	0,91	0,96	1,01	1,05	—	—
375	—	0,62	0,70	0,77	0,83	0,89	0,93	0,98	1,03	—	—
400	—	0,57	0,65	0,73	0,79	0,86	0,91	0,96	1,01	1,07	—
425	—	—	0,60	0,69	0,76	0,83	0,88	0,94	0,99	1,04	—
450	—	—	0,53	0,65	0,72	0,79	0,85	0,91	0,97	1,02	1,08
475	—	—	—	0,60	0,69	0,76	0,83	0,89	0,95	1,00	1,06
500	—	—	—	0,56	0,65	0,73	0,80	0,86	0,93	0,98	1,04
525	—	—	—	—	0,63	0,71	0,78	0,84	0,90	0,96	1,02
550	—	—	—	—	0,61	0,68	0,76	0,82	0,88	0,94	1,00

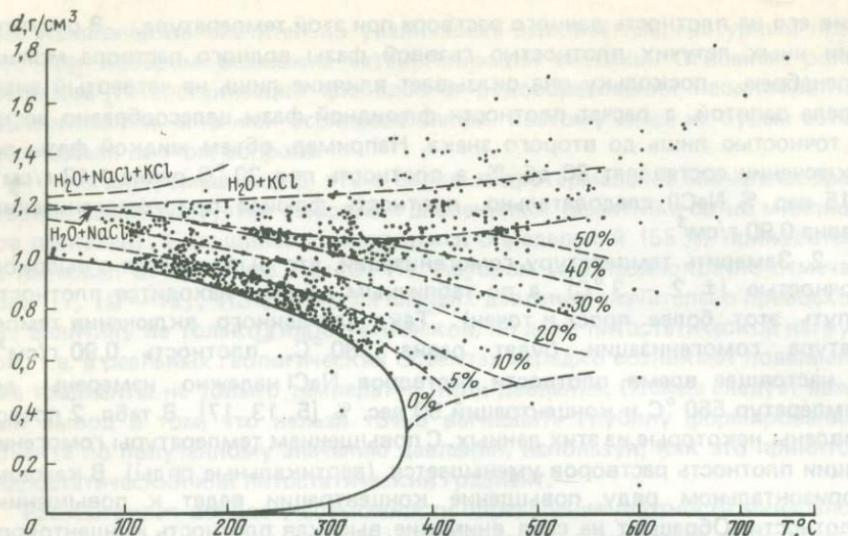


Рис. 3. Плотности минералообразующих флюидов

Третий пример — трехфазовые включения с жидкой углекислотой. В отличие от предыдущего примера, здесь необходимо учесть плотность газовой фазы, т.е. плотность углекислоты. Для этого нужно установить температуру и тип гомогенизации углекислых фаз. Например, углекислые фазы гомогенизируются при 25,0 $^\circ\text{C}$ в жидкую фазу, отсюда по РВТ-данным углекислого газа [1] находим, что плотность равна 0,71 $\text{г}/\text{см}^3$. Возьмем, как в предыдущем примере, соотношения объемов газовой фазы и водного раствора равными 20 и 80 об. %. Тогда в единице объема (удобнее считать на 1 см^3) будет 0,90 г водного раствора и 0,14 г углекислоты. Общая плотность гомогенного флюида составит 1,04 $\text{г}/\text{см}^3$.

Четвертый пример. Во включениях помимо газовой и жидкой фаз присутствуют также твердые фазы. Методика определения плотности остается прежней — необходимо оценить объемы каждой из этих фаз и по справочным данным выбрать их плотности при комнатной температуре. Подробно этот случай рассмотрен в специальной статье [9]. Для многофазовых включений во флюорите из скарнов месторождения Тырныауз, гомогенизирующихся при температуре 625 — 655 $^\circ\text{C}$, плотность флюида оказалась равной 1,53 $\text{г}/\text{см}^3$.

В заключение кратко рассмотрим все полученные по микровключением данные по плотностям минералообразующих флюидов (рис. 3). На графике проведены кривые, характеризующие плотности чистой воды на линии насыщения жидкость — пар, плотности насыщенных растворов NaCl , KCl и $\text{NaCl} + \text{KCl}$, а также плотности растворов NaCl различной концентрации — от 5 до 50 вес. %. Всего нанесено 1015 определений, полученных по 27 минералам (по кварцу 68 % определений, флюо-

риту 12 %, сфалериту 10 %). Отчетливо видно, что большая часть определений характеризуется высокими значениями плотности, более $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$. При температурах, превышающих критическую температуру чистой воды (от 375 до 750°C), плотности гидротермальных флюидов не уменьшаются, а увеличиваются, часто превышая $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$ и даже достигая значений $1,5 - 1,7 \text{ г}/\text{см}^3$. Такое повышение плотности, несомненно, связано со значительным возрастанием растворимости многих компонентов при повышении температуры. Например, растворимость железа в концентрированных хлоридных растворах при температурах выше 400°C может достигать $10 - 80 \text{ г на } 1000 \text{ г раствора}$ [9]. Характерно, что плотности кислых магматических расплавов, насыщенных летучими, при температурах $800 - 700^\circ\text{C}$ значительно ниже: до $2,0 - 1,8 \text{ г}/\text{см}^3$, чем у сухих расплавов, т.е. почти сравниваются с плотностями высококонцентрированных гидротермальных растворов. Большая часть определений (75 %) плотностей минералообразующих флюидов приходится на значения от 0,8 до $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вуколович М.П., Алтунин В.В. Термофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
2. Гончаров В.И., Сидоров А.А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М., Наука, 1979.
3. Долгов Ю.А., Базаров Л.Ш., Бакуменко И.Т. Метод определения давления во включениях с помощью совместного применения гомогенизации и криометрии. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2, М., 1968, с. 9 — 17.
4. Клевцов П.В., Леммлейн Г.Г. Определение минимального давления образования кварца на примере кристаллов с Памира. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1959, ч. 88, № 6, с. 661 — 666.
5. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. Соотношения основных термодинамических параметров для части системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. — Геохимия, 1961, № 2, с. 133 — 142.
6. Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев, Наукова думка, 1978.
7. Наумов В.Б., Иванова Г.Ф. О связи редкометального оруденения с кислым магматизмом по данным изучения включений в минералах. — Геология рудных месторождений, 1980, № 3, с. 95 — 103.
8. Наумов В.Б., Малинин С.Д. Новый метод определения давления по газово-жидким включениям. — Геохимия, 1968, № 4, с. 432 — 441.
9. Наумов В.Б., Шапенко В.В. Концентрация железа в высокотемпературных хлоридных растворах по данным изучения флюидных включений. — Геохимия, 1980, № 2, с. 231 — 238.
10. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования. — Геология рудных месторождений, 1977, № 1, с. 13 — 23.
11. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Термобарические условия формирования гидротермальных урановых месторождений. — Геохимия, 1969, № 2, с. 131 — 146.
12. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. — Геохимия, 1972, № 3, с. 259 — 265.
13. Урусова М.А. Объемные свойства водных растворов хлорида натрия при повышенных температурах и давлениях. — Журнал неорг. химии, 1975, т. 20, № 11, с. 3103 — 3110.

14. Kennedy G.C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1950, v. 248, N 8, p. 540 — 564.
15. Kennedy G.C. Pressure — volume temperature relations in CO₂ at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1954, v. 252, N 4, p. 225 — 241.
16. Leroy J. Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. Bull. Mineralogie, 1979, v. 102, N 5 — 6, p. 584 — 593.
17. Potter R.W.H., Brown D.L. The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars on regression of available data in the literature: Geol. Surv. Bull., 1977, 1421 — C, 36 p.

УДК 621.039.3:548.4

В.З. ЯРОШЕВИЧ, Д.В. АРЕВАДЗЕ

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Изотопные исследования прочно вошли в арсенал геохимических методов реконструкции физико-химических условий и оценки источников элементов рудоотлагающих систем. В то же время неравномерность межфазового фракционирования изотопов, часто наблюдаемая в природных гидротермальных и расплавных системах, крайне затрудняет генетическую интерпретацию подобных исследований. Проблема осложняется и возможностью "вторичного" изотопного обмена между кристаллической решеткой минералов и пострудными растворами. В связи с этим исследователи обратились к газово-жидким включениям как к потенциальному источнику изотопии элементов в исходных флюидах [10]. Достоверность подобных исследований в первую очередь определяется отсутствием фракционирования изотопов, начиная от момента консервации флюида во включениях и кончая вводом анализируемого образца в масс-спектрометр.

В предлагаемой статье рассмотрена проблема извлечения флюидов из включений и возможность искажения их изотопного состава при подготовке образцов к масс-спектрометрическим изотопным анализам. Авторы не исключают возможности искажения "первичного" изотопного состава флюидов на стадии их консервации во включениях и последующем длительном взаимодействии со стенками вакуолей. Однако проблема эта требует специального рассмотрения.

В практике геохимических исследований широко используются три принципиально различных метода извлечения флюидов из газово-жидких включений в минералах. Первый заключается в механическом дроблении либо растирании образцов. Второй основан на декрепитации включений при нагревании до соответствующей температуры. Третий метод заключается в микромеханическом вскрытии (сверлении) индивидуальных микровключений.

Основным недостатком механического метода извлечения флюидов из включений является одновременное вскрытие различных генераций газово-жидких включений, что приводит к смешению (интеграции) генетически различных флюидов. Возникает, однако, закономерный вопрос:

действительно ли проба, извлеченная из образца этим методом, соответствует по химическому и изотопному составу интегральному флюиду газово-жидких включений? Экспериментальные данные [4, 12] указывают на весьма высокую адсорбционную способность свежих поверхностей раскола минералов и горных пород относительно молекул H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , N_2O и др. даже при повышенных температурах. Поскольку дробление (растирание) образцов приводит к значительному увеличению их удельной поверхности, искажение "первичного" химического и изотопного состава извлекаемых флюидов за счет процессов адсорбции, по-видимому, может быть весьма ощутимым [13]. Не исключено и загрязнение анализируемых проб компонентами, ранее не содержащимися в газово-жидких включениях. Это могут быть газы, захваченные точечными дефектами кристаллической решетки минералов, а также окклюдированные материалом вакуумной мельницы [5].

При поэтапном термическом вскрытии газово-жидких включений проблема смещения флюидов разных генераций включений в какой-то мере теряет свою остроту. Уменьшается и вероятность искажения химического и изотопного состава проб за счет процессов адсорбции. В то же время и термический метод нещен существенных недостатков. Хорошо известно, что повышение температуры приводит к активизации химических и физических процессов. В связи с этим при термическом извлечении флюидов из включений значительно возрастает вероятность взаимодействия флюида с минералом-хозяином и загрязнения проб компонентами, диффундирующими из точечных дефектов кристаллической решетки [13].

Наиболее перспективным представляется извлечение флюидов из индивидуальных включений в вакууме или инертной среде. Однако редкость крупных включений исключает возможность широкого применения этой методики при изотопных исследованиях.

ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АРГОНА

Импульсом к изучению изотопного состава аргона в газово-жидких включениях минералов послужило развитие K-Ar-метода определения возраста пород и возникшая в связи с этим проблема "избыточного аргона", искажающего радиологический возраст. Учитывая малые концентрации аргона во включениях (10^{-4} – 10^{-6} mm^3 на 1 г образца), особое внимание при рассмотрении результатов, полученных с помощью термического вскрытия, должно уделяться учету аппаратурного фона, а также проблеме адсорбции аргона на поверхности образцов и в вакуумной системе. Аппаратурный фон может быть оценен при выделении аргона из нескольких различных по массе навесок одного и того же образца. Важность и постоянное наличие подобного контроля отмечается В.Г. Боголевовым и др. [2]. Однако пересчет данных, приведенных в более поздней работе этих авторов [8]*, указывает на плохую воспроизводимость изотопных

*Эта публикация – единственная из 15 имеющихся в нашем распоряжении и содержит сведения, необходимые для подобного анализа.

Таблица 1

Воспроизводимость результатов анализов аргона газово-жидких включений при термическом методе извлечения флюида (пересчет данных [10])

Номер образца, [10]	Температурный интервал извлечения аргона, °С	δAr^{40}		Удельный объем аргона, извлеченного из образца, $\text{мм}^3 \cdot 10^{-3}$	Аргоновый фон установки $\text{мм}^3 \cdot 10^{-3}$		
		$\text{Ar}_{\text{возд}} \cdot 100, \%$					
		Навеска, г					
		500	400	$\Gamma_{\text{обр}}$			
17	100 – 400	+ 0,7	+ 5,1	+ 0,14	+ 480		
	400 – 500	-2,7	-2,0	+0,08	+ 19		
	500 – 600	+ 2,0	+ 7,4	+ 0,16	- 26		
19	400 – 500	+ 14,5	+ 10,1	+ 3,11	+ 1180		
	500 – 600	+ 15,2	+ 14,5	-0,15	+ 134		
	100 – 400	+ 1,7	-0,3	+ 0,59	- 106		
20	400 – 600	-4,9	-4,1	-0,09	+ 206		
	100 – 400	+ 0,3	-3,9	-1,06	+ 735		
12	400 – 500	+ 0,7	-5,4	+ 1,01	- 347		
	500 – 600	- 13,9	-13,2	+ 0,53	- 176		
13	400 – 500	+ 152,0	+ 66,2	+ 0,59	- 125		

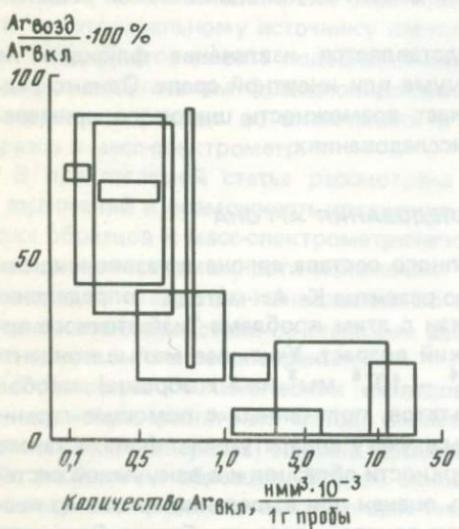


Рис. 1. Корреляция между изотопным составом и количеством аргона, извлекаемым из газово-жидких включений минералов ряда скарновых и пегматитовых месторождений СССР [1]

измерений и нереальность расчетных значений $V_{\text{фон}}^{\text{Ar}}$ и $V_{\text{обр}}^{\text{Ar}}$ (табл. 1). Создается впечатление, что анализируемая проба загрязнена воздушным аргоном, адсорбированным на аппаратуре и пробах. Предварительная дегазация образцов при температуре, близкой к 100 °С, предусмотренная методикой КазИМС, явно недостаточна для очистки проб. Согласно экспериментальным данным [7], прогрев образцов даже при 200 – 250 °С (температура дегазации образцов при K-Ag датировании) не является удовлетворительным.

На рис. 1 сопоставлены данные по изотопному составу аргона с его количеством

вом, извлеченным из образцов пегматитов, грейзенов и гранитов различных регионов СССР (данные В.Г. Боголепова и Н.В. Давиденко [10]). Трудно найти генетическое объяснение наблюдаемой корреляции. Скорее всего, она иллюстрирует смещение десорбируемых и извлеченных из включений газов.

Методика механического извлечения аргона из включений [11], по-видимому, также не гарантирует "чистоты эксперимента", на что указывают ощутимые вариации в удельном объеме и изотопном составе аргона, извлекаемого из разных навесок одного и того же образца [7].

ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Согласно микроскопическим исследованиям и данным газового анализа, двуокись углерода является обычным, а в ряде случаев и преобладающим компонентом флюидов газово-жидких включений.

Ф. Пино и др. [17] изучали изотопный состав CO_2 в газовых включениях океанических толеитов, причем извлечение газа производилось как механическим, так и термическим способами. В первом случае двуокись углерода характеризовалась значениями δC^{13} от -7 до $-8,0\text{‰}$. При прогреве этих же проб от комнатной температуры до 1000°C величина δC^{13} извлекаемой CO_2 колебалась от $-14,7$ до $-20,0\text{‰}$. Авторы объясняют наблюдаемый эффект вскрытием генетически различных типов включений: крупных ($0,5 - 1,0\text{ mm}$) первичных — при раздавливании образца и мелких ($< 0,5\text{ mm}$) вторичных — при его последующем прогреве. Между тем анализ результатов изотопных исследований CO_2 газово-жидких включений показывает, что при дроблении или растирании образцов извлеченная двуокись углерода в преобладающем большинстве случаев характеризуется величинами $0 > \delta\text{C}^{13} > -10\text{‰}$ [3, 10], в то время

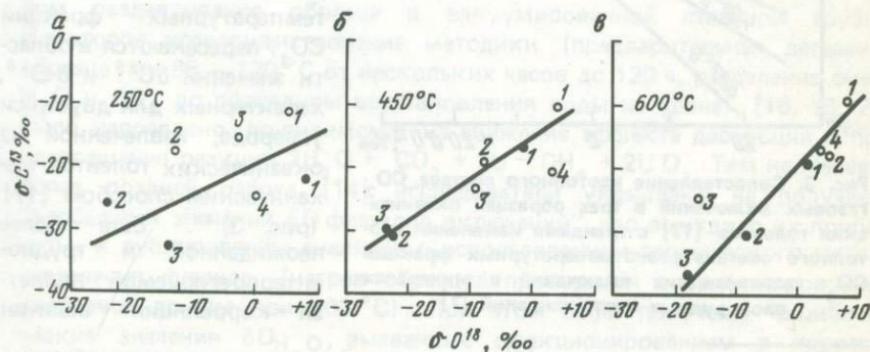


Рис. 2. Корреляция между изотопным составом углерода и кислорода разнотемпературных фракций CO_2 газово-жидких включений: в кварце (залитые кружки) и в кассiterите (незалитые кружки) различных оловорудных месторождений СССР [7]. Цифрами у экспериментальных точек обозначены номера образцов.

Температура: при *a* — 250°C ; *b* — при 450°C ; *c* — при 600°C

Как при термическом извлечении флюидов CO_2 , обычно характеризуется величинами δC^{13} , лежащими вне этого интервала [6, 9].

Термическое поэтапное извлечение двуокиси углерода сопровождается еще одним любопытным явлением: изотопный состав углерода CO_2 , извлекаемой из одного и того же образца, при разных температурах претерпевает значительные и незакономерные вариации (до $\Delta \delta\text{C}^{13} = 60\%$). Качественное подобие эффекта вариаций $\Delta \delta\text{C}^{13}$ для образцов океанических толеитов [17], оловорудных [6] и вольфрамовых [9] месторождений приводит к выводу о вторичной его природе. Наблюдаемые вариации $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}^{13}$ могут быть обусловлены процессами диффузии и разложения углеродсодержащих соединений, превоначально содержащихся как в вакуолях, так и в точечных дефектах кристаллической решетки минералов, а также другими химическими и изотопно-обменными реакциями в изучаемой системе.

В семи образцах кварца и кассiterита из четырех оловорудных месторождений Л.П. Носиком и др. [6] изучен изотопный состав как углерода, так и кислорода CO_2 , извлекаемой при температурах 250, 450 и 600 °С. Корреляция между этими величинами в однотемпературных фракциях CO_2 (рис. 2) — явление неожиданное, вряд ли поддающееся удовлетворительной генетической интерпретации. Как было показано выше, вариации $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}^{13}$, по-видимому не являются "первичными". Сохранность "первичных" значений $\delta\text{O}_{\text{CO}_2}^{18}$ во флюидах

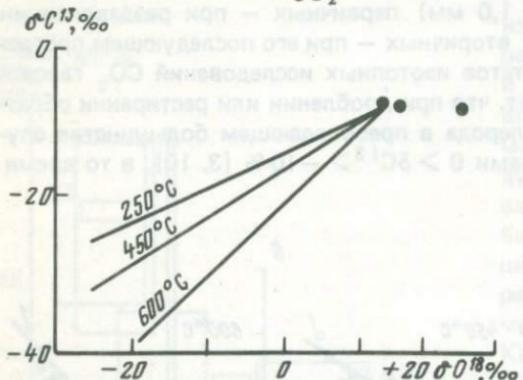


Рис. 3. Сопоставление изотопного состава CO_2 газовых включений в трех образцах океанических толеитов [17] с трендами изменения изотопного состава разнотемпературных фракций CO_2 газово-жидких включений в минералах оловорудных месторождений [7]

газово-жидких включений также маловероятна в связи с изотопным обменом между флюидом и кислородом кристаллической решетки минералов [19]*. Любопытно, что линии, экстраполирующие экспериментальные точки однотемпературных фракций CO_2 , пересекаются в области значений δC^{13} и δO^{18} , характерных для двуокиси углерода, извлеченной из океанических толеитов механическим способом [17] (рис. 3)**. Еще более неожиданной и трудноинтерпретируемой является корреляция величин

* Согласно данным авторов [6], двуокись углерода в изученных ими образцах является преобладающим компонентом флюида ($> 90\%$). В этом случае изотопным обменом в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ можно пренебречь.

** Предполагается [17], что значения эти соответствуют мантийной CO_2 . Следует, однако, отметить, что и атмосферная двуокись углерода должна обладать близким изотопным составом.

δD_{H_2O} и $\delta C^{13}_{CO_2}$ (рис. 4), фиксируемая во флюидах, извлеченных механическим способом из газово-жидких включений в минералах месторождений различных генетических типов.

Если корреляции, выявленные между величинами $\delta C^{13}_{CO_2}$, $\delta O^{18}_{CO_2}$, δD_{H_2O} , являются "первичными", то существующие представления об источниках воды и двуокиси углерода на ряде рудных месторождений [6, 14, 16, 18 – 20] должны быть пересмотрены.

ИЗОТОПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ

Изучение изотопного состава воды флюидов газово-жидких включений представляет наибольший интерес, поскольку предполагает решение вопроса об источнике минерало-отлагающих флюидов. Обширные исследования в этом направлении проводятся в лаборатории изотопных исследований Денверского Федерального центра геологической службы США. Извлечение флюидов производится в лаборатории методом раздавливания образца в вакуумированной стальной трубке. Некоторое усовершенствование методики (предварительная дегазация образца при 80 – 120 °C от нескольких часов до 120 ч, разделение смеси H_2O и CO_2 до процедуры восстановления воды на уране) [16, 18, 20] было направлено, по-видимому, на снижение эффекта десорбции и превращение реакции $2H_2O + CO_2 + 2U \rightarrow CH_4 + 2UO_2$. Тем не менее в более поздней работе [14] исследователи указывают на получение "необычных значений δD флюидов включений", что вынудило их прибегнуть к дублированию анализов с использованием термического метода извлечения флюида (нагрев образцов проводился в вакуумированной кварцевой трубке при 900 °C). При этом были получены "ошибочно низкие значения δD_{H_2O} , вызванные фракционированием в процессе диффузии воды по трещинам в минерале" [14, с. 1783]. Нагрев образцов сопровождался также появлением дополнительных количеств неконденсирующихся газов (CH_4 , H_2 , CO), что объясняется авторами реакцией воды включений с железосодержащими минералами-хозяевами. В связи с

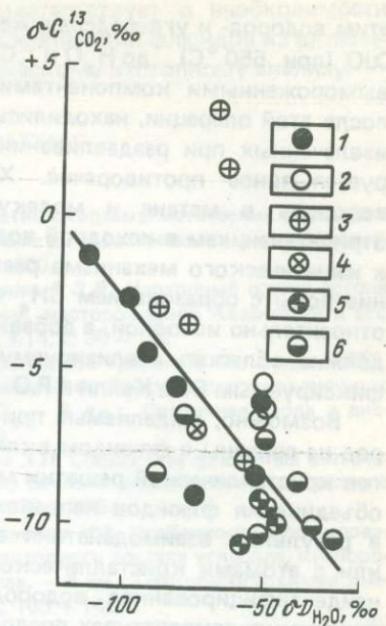


Рис. 4. Корреляция значений δD_{H_2O} и $\delta C^{13}_{CO_2}$ флюидных газово-жидких включений в минералах месторождений.

1 – Хомстейк [18]; 2 – Касапалка [20]; 3 – Наксос [21]; 4 – Провиденсия [19]; 5 – Панаскуэйро [14]; 6 – Пасто-Буэно [16]

этим водород- и углеродсодержащие неконденсируемые газы окисляли на CuO (при 550°C) до H_2O и CO_2 , которые затем объединяли с ранее вымороженными компонентами флюида. Значения $\delta_{\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}}$, полученные после этой операции, находились в хорошем согласии с $\delta_{\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}}$ флюидов, извлеченных при раздавливании образцов. Здесь, на наш взгляд, фиксируется явное противоречие. Хорошо известно, что изотопный состав водорода в метане и молекулярном водороде должен быть более отрицателен, чем в исходной воде, в случае как термодинамического, так и кинетического механизма реакций. Следовательно, частичное разложение воды с образованием CH_4 и H_2 должно приводить к ее утяжелению относительно исходной, а добавка H_2O , полученная окислением CH_4 и H_2 , должна облегчать анализируемую воду, что противоположно эффектам, фиксируемым В.К. Келли и Р.О. Раю [14].

Возможно, выделяемые при нагревании метан и молекулярный водород не связаны с флюидом включений, а извлекаются из точечных дефектов кристаллической решетки минерала-хозяина. В этом случае процедура объединения флюидов неправомочна. В то же время не исключено, что в результате взаимодействия воды с другими компонентами флюида или с атомами кристаллической решетки минерала-хозяина образуется неидентифицированное водородсодержащее соединение, разлагающееся при низких температурах предположительно с образованием метана, окси углерода и молекуларного водорода. Если это соединение концентрирует тяжелый водород, то указанное противоречие с экспериментальными данными будет устранено. Не исключено, что отмеченное выше облегчение двуокиси углерода, наблюдаемое при ее извлечении из включений термическим способом, обязано концентрированию C^{13} в этом же соединении.

Дальнейший анализ результатов исследований В.К. Келли и Р.О. Рая [14] показывает (рис. 5), что полученные ими вариации величин $\delta_{\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}}$, по-видимому, не несут генетической нагрузки, а вызваны ошибками, возникающими при изотопном анализе малых количеств воды. Как показали Л.Кнаут и С.Эпстейн [15], в вакуумированной и обезгаженной (при $150 - 250^{\circ}\text{C}$) установке для извлечения воды из ОН-содержащих минералов только на платиновом стаканчике адсорбировано $2 - 19 \mu\text{моль}$ воды с δD от -120 до -165‰ . Возможно, что облегчение малых количеств воды (см. [14]) связано с частичной ее десорбцией со стенок аппаратуры (см. рис. 5).

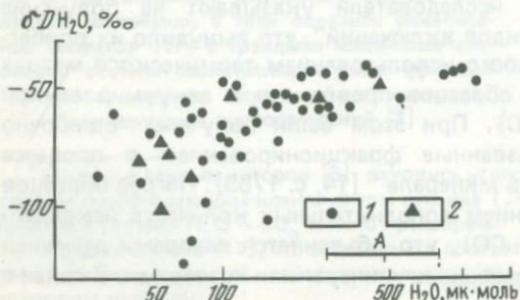


Рис. 5. Взаимоотношения между изотопным составом и количеством воды извлеченной механическим (1) и термическим (2) способами из газово-жидких включений в минералах месторождения Панаскуэйро [14].

А — интервал значений количеств воды, рекомендуемый для проведения изотопных анализов

Все вышеизложенное убедительно свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования методик извлечений флюидов из включений и их подготовки к масс-спектрометрическому изотопному анализу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголепов В.Г., Давиденко Н.В. Об участии сквозьмагматических растворов и подземных вод при региональном метаморфизме и гидротермальном метасоматизме. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 2, с. 397 — 400.
2. Боголепов В.Г., Найденов Б.М., Польявянный Э.Я. Изотопный состав аргона в газово-жидких включениях кварца некоторых месторождений Казахстана и его генетическое значение. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. 14, с. 98 — 102.
3. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии, М., Недра, 1973.
4. Голованова Г.Ф., Кевливидзе В.Н., Киселев В.Ф. Природа протонодонорных центров на поверхности окислов SiO_4 и Al_2O_3 — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 4, М., 1977, с. 178 — 209.
5. Калюжный В.А., Свернь И.М., Платонова Э.Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического анализа). — Докл. АН СССР, т. 219, № 4, 1974, с. 973 — 976.
6. Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газово-жидких включений в минералах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., Наука, 1978, с. 135 — 146.
7. Прасолов Э.М. Избыточный аргон в газово-жидких включениях минералов и горных пород. — В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л., Наука, 1976, с. 153 — 176.
8. Природа скарнообразующих растворов месторождений Карагас и Гульшад в Северо-Западном Прибалхашье /В.Г. Боголепов, Э.Я. Польявянный, Б.М. Найденов, Б.М. Болотов. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., Наука, 1978, с. 173 — 176.
9. Рехарский В.И., Пашков Ю.Н., Носик Л.П. О температурах и особенностях состава рудообразующих растворов на месторождении Тырныауз. — Геология рудных мест., 1977, № 5, с. 93 — 98.
10. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., Мир, 1977.
11. Толстухин И.Н., Прасолов Э.М. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. 14, с. 86 — 98.
12. Barker C., Torkelson B.E. Gas adsorption on crushed quartz and basalt. Geochim. et cosmochim. acta, v. 39, N 2, 1075, p. 212 — 218.
13. Ciney M., Pagel M., Touret J. L'analyse des gaz des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. Bull. Soc. franc. miner et cristallogr., v. 99, N 2 — 3, 1076, p. 169 — 177.
14. Kelly W.C., Rye R.O. Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Tin — Tungsten deposits Panar — queria Portugal. Econ. Geol., 1979, 74, N 8, p. 1721 — 1822.
15. Knauth L.P., Epstein P.S. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded charts Geochim. et Cosmochim. Acta, 1976, 40, N 9, p. 1095 — 1108.
16. Landis G.P., Rye R.O. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Parto Bueno tungsten — base metal ore deposit, Northern Peru. Econ. Geol., 1974, 69, N 7, p. 1025 — 1059.
17. Pineau F., Javoy M., Bottinga I. $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ ratios of rocks and inclusions popping rocks of the Mid — Atlantic ridge and their bearing in the problem of isotopic composition of deep — seated carbon. Earth and Planet Sci. Lett., v. 39, 1976, p. 413 — 421.

18. Rye D.M., Rye R.O. Homestake gold mine, South Dakota: 1 Stable isotope studies. *Econ. Geol.*, 1974, 69, N 3, p. 292 – 317.
19. Rye R.O., O'Neil J.R. The O^{18} content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North – Central Mexico. *Econ. Geol.*, 1968, 63, N 3, 232 – 238.
20. Rye R.O., Sawkins F.J. Fluid inclusion and stable isotope studies on the Casapalca Ag – Pb – Ru – Cu deposits, Central Andes. Peru. *Econ. Geol.*, 1974, 69, N 2, p. 181 – 205.
21. Rye R.O., Schuiling R.D., Rye D.M., Jansen J.N. Carbon, hydrogen, and oxygen isotope studies of the regional metamorphic complex at Naxos Greece. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1976, 40, N 9, p. 1031 – 1049.

УДК 621.039.3:548.4

М.Ш. КАВИЛАДЗЕ, Д.В. АРЕВАДЗЕ,
В.З. ЯРОШЕВИЧ, Н.В. ГУБИЕВ

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Результаты изотопного исследования флюидов газово-жидких включений в минералах в последние годы приобретают все большее значение. В то же время критический анализ результатов этих исследований выявляет необходимость дальнейшего совершенствования используемых методик. Ниже рассмотрены результаты работ, проведенных в масс-спектрометрическом центре Грузии и КИМС при отработке методики извлечения и изотопного анализа воды флюидов газово-жидких включений в минералах.

На первом этапе работ следовало отработать методику разложения малых количеств воды до молекулярного водорода и кислорода (двуокиси углерода) с целью дальнейшего их ввода в масс-спектрометр.

Методы изотопного уравновешивания в системах $H_2O - H_2$ [9] и $H_2O - CO_2$ [1, 8] в случае малых количеств воды не обеспечивают необходимой точности результатов. Поэтому наши усилия были направлены на поиск приемлемой методики полного (100 %) разложения воды химическим способом. Согласно имеющимся в литературе материалам, наилучшие результаты достигаются при разложении воды на раскаленном (700 – 800 °C) уране (с выделением молекулярного водорода) [10] пентафторидом брома (с выделением молекулярного кислорода) [12]. Однако в связи с трудностью их приобретения нами в качестве реагентов использовались цинк и дифторид ксенона (XeF_2).

Проблемы возникновения при восстановлении водорода воды на цинке детально рассмотрены в ряде работ [6, 11, 14]. В работе [14], в частности, указывается на необходимость строгого контроля чистоты применяемого цинка, постоянства соотношения Zn/H_2O в ампуле, точного воспроизведения условий нагрева, необходимости поверхностной активации цинка бромистым свинцом. Однако, несмотря на тщательное исполь-

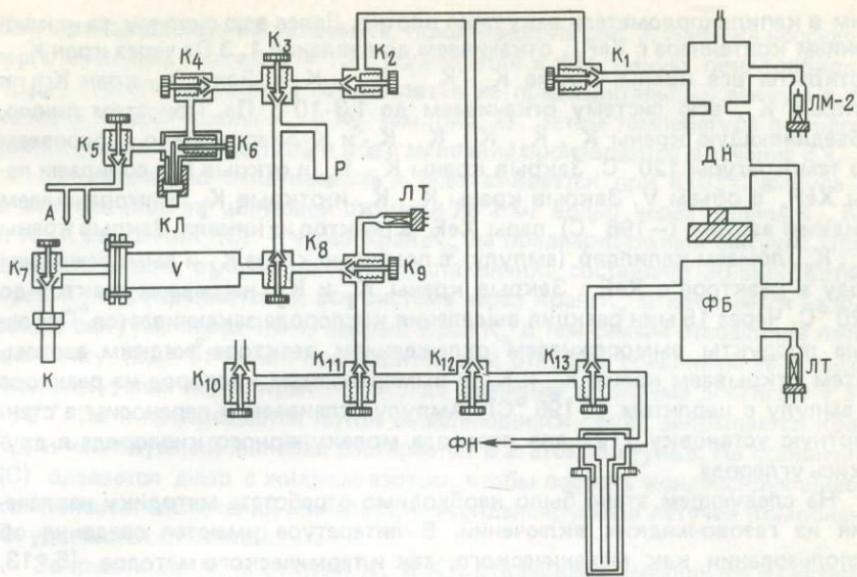


Рис. 1. Схема установки для выделения кислорода из воды.

К – контейнер; V – промежуточный объем; А – ампула; КЛ – капилляроломаль; Р – реактор; ДН – диффузионный насос; ФН – форвакуумный насос; ФВ – форвакуумный баллон; ЛТ – лампа термоионизация; ЛМ-2 – лампа монометрическая; К₁ – К₁₃ – вентильные краны

зование всех указаний В.Ролле и др. [14], нами постоянно фиксировалось искажение изотопного состава водорода воды, восстановленного по описанной в этой работе методике. Одной из возможных причин этого являлась низкая температура обезгаживания цинка (230°C), которая диктовалась температурой разложения бромида свинца. Опробованная в дальнейшем методика раздельного помещения компонентов в ампуле (Zn и PbBr_2) и дегазации металла при температуре 400°C , а бромида свинца при 230°C , лишь незначительно улучшила результаты. В холостых опытах (без добавления образца воды) в ампуле постоянно фиксировалось ощутимое количество водорода. Причиной этого, по-видимому, являлась высокая адсорбирующая способность PbBr_2 .

В используемой с 1975 г. методике мы полностью отказались от поверхностной активации цинка бромистым свинцом [2]. Результаты, полученные при этом, характеризуются наилучшей воспроизводимостью.

Ксенон-фторидный метод выделения кислорода из минералов разработан Ю.А. Борщевским и др. [3]. Нами этот реагент использован для выделения кислорода из малых навесок воды в установке, схема которой показана на рис. 1, по следующей методике: около грамма XeF_2 помещаем в никелевый контейнер и вакуумно изолируем от системы краном K₁. Запаянный с обеих сторон капилляр с исследуемым образцом воды вво-

дим в капилляроматер вакуумно плотно. Далее всю систему, за исключением контейнера с XeF_2 , откачиваем до давления 1,3 Па через кран K_{11} (открыты все краны, кроме K_7 , K_{10} , K_{13} , K_1). Закрыв кран K_{11} и открыв K_1 , всю систему откачиваем до $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па. При этом линию, объединяющую краны K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 и K_6 , непрерывно прогреваем до температуры $120^\circ C$. Закрыв краны K_8 , K_9 и открыв K_7 , собираем пары XeF_2 в объем V . Закрыв краны K_7 , K_3 и открыв K_8 , вымораживаем жидким азотом ($-196^\circ C$) пары XeF_2 в реактор из никеля. Закрыв краны K_2 , K_5 , ломаем капилляр (ампулу) с помощью крана K_6 и вымораживаем воду в реакторе с XeF_2 . Закрыв краны K_3 и K_8 , нагреваем реактор до $120^\circ C$. Через 15 мин реакция выделения кислорода заканчивается. Побочные продукты вымораживаем охлаждением реактора жидким азотом, затем открываем краны K_4 и K_5 и вымораживаем кислород из реактора в ампулу с цеолитом ($-196^\circ C$). Ампулу отпаиваем и переносим в стандартную установку [12] для перевода молекулярного кислорода в двуокись углерода.

На следующем этапе было необходимо отработать методику извлечения из газово-жидких включений. В литературе имеются сведения об использовании как механического, так и термического методов [5, 13, и др.]. Поскольку каждый из них имеет определенные положительные и отрицательные стороны, нами было решено апробировать обе методики на одной установке.

Извлечение флюида газово-жидких включений механическим спо-

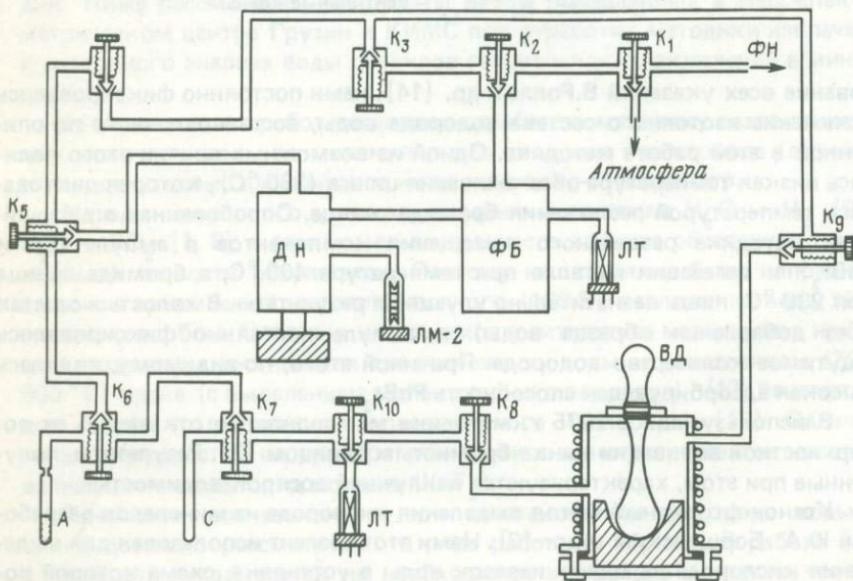


Рис. 2. Схема установки для извлечения флюидов газово-жидких включений в минералах механическим способом.

С — стаканчик; ВД — вакуумная дробилка; остальные обозначения см. на рис. 1

бом производилось на установке, показанной на рис. 2. Навеска исследуемого минерала массой 5 – 10 г помещается в вакуумную печь-дробилку (ВД), герметизируется и откачивается на предварительный вакуум в течение 1 ч через краны K_3 и K_9 (см. рис. 2). Затем температура печи-дробилки повышается до 120° и обезгаживание производится в течение 3 ч.

Одновременно откачивается и обезгаживается при 410°C ампула А с цинком (300 мг цинковой стружки на 2 мг воды) через краны K_6 , K_4 и K_3 и стаканчик (С) – через кран K_7 , на предварительный вакуум. Продолжительность откачки ампулы и стаканчика составляет 30 мин. Затем кран K_4 перекрывается, и вся система через кран K_5 откачивается на высокий вакуум. Через 1,5 ч, закрыв кран K_9 и тем самым отсоединив печь-дробилку (ВД) от линии предварительной откачки, соединяют ее с высоким вакуумом через кран K_8 . Когда давление в системе достигает $1,3 \times 10^{-4}$ Па и прекращается поток выделяющихся газов, закрывается кран K_7 , и исследуемый минерал растирается в агатовой ступке. На стаканчик (С) одевается дюарап с жидким азотом, чтобы собрать конденсирующиеся компоненты включений минерала. Неконденсируемые летучие компоненты удаляются откачкой.

Закрыв кран K_8 и открыв K_6 и K_4 , откачиваем имеющиеся в системе газы сначала на предварительный, а затем, закрыв K_4 и открыв K_5 , на высокий вакуум. Далее для сбора воды включений в ампулу с Zn закрывается кран 6, и дюарап с жидким азотом переносится со стакана (С) на ампулу А. Ампула А с цинком отпаивается и переносится в печь, где в течение 2 ч выдерживается при 410°C для восстановления водорода. В данном методе дробилка, все краны и соединительные трубы откачивались на высокий вакуум и непрерывно прогревались до температуры 120°C .

Изотопный состав воды, извлекаемой из газово-жидких включений этим методом, оказывался постоянно сильно завышенным. Нами поставлена серия экспериментов по выяснению причин наблюдаемых искажений изотопного состава извлекаемых флюидов. В частности, предварительно измельченный и обезгаженный ($T = 550^\circ\text{C}$, $t = 5 - 7$ ч) образец кварца помещался в установку и смачивался водой с известным изотопным составом. Затем проводилась процедура "извлечения" флюида по методике, описанной выше. В результате экспериментов установлено, что в случае больших количеств H_2O первые порции выделенного из образца флюида соответствуют по изотопному составу исходной воде. Однако в последующих порциях наблюдается значительное утяжеление водорода. Для окончательного решения вопроса необходимы дальнейшие методические работы. Однако уже сейчас ясно, что искажение в изотопном составе флюида возникает в самой вакуумной мельнице и, по-видимому, связано с процессом адсорбции паров воды.

В лабораториях, использующих метод механического разрушения образцов [4, 7 и др.], в установках использованы, по-видимому, специальные марки стали, которые позволяют избежать адсорбции, однако указаний на это ни в одной из публикаций не встречено. Заменив печь-дробилку в системе, изображенной на рис. 2, стальной трубкой, мы попытались использовать эту установку для термического извлечения флюидов

из включений. Для этого помещали изучаемый образец в стальную трубку, вакуумно плотно присоединяли ее к системе и надвигали трубчатую электрическую печь с автоматической регулировкой температуры. После вакуумирования и обезгаживания системы и образца (по методике, описанной выше) температура в печи поднималась до 500 °С, и флюид, выделившийся при декрепитации включений, вымораживали на стаканчике (С). В дальнейшем методика не отличалась от вышеописанной. Изотопный состав воды, извлекаемой этим методом, также постоянно оказывался завышенным. Однако результаты значительно улучшились после замены всех стальных трубок в системе на кварцевое или молибденовое стекло, что окончательно убедило нас в значительной адсорбционной способности металлических частей системы.

Дальнейшее совершенствование методики было направлено на разделение флюидов первичных и вторичных включений, контроль за постоянством соотношения Zn/H_2O в реакционной ампуле и на очистку воды от двуокиси углерода. Разделение флюидов первичных и вторичных включений в той или иной мере достигается ступенчатым прогревом пробы в интервалах температур массового растрескивания генетически различных включений и сбором выделившихся флюидов в отдельные ампулы.

Важность контроля за постоянством соотношения Zn/H_2O указывалась В.Ролле и др. [14] и подтверждена исследованиями. Это связано, по-видимому, с неполным разложением воды (в случае малых значений Zn/H_2O) и влиянием хемадсорбции молекуллярного водорода на цинк и его окиси (в случае больших значений Zn/H_2O).

Для нормирования массы навески изучаемые пробы предварительно анализировались на декрепитометре с целью выделения интервалов массового растрескивания первичных и вторичных включений и на дериватографе для определения весового количества извлекаемых флюидов. На рис. 3 четко прослеживается симбатность поведения кривых декрепитации и дифференциальной кривой потери массы. В данном случае для обоих минералов наблюдается частичное вскрытие вторичных включений до 200 °С, а с дальнейшим повышением температуры — вскрытие первичных включений с максимальной интенсивностью растрескивания при 260 — 320 °С, что близко к температурам гомогенизации включений в исследуемом кварце. Постепенно затухающее газовыделение и декрепитофоническая активность кварца при температурах, превышающих 320 °С, связаны, по-видимому, с более поздним вскрытием мелких включений. Резкое прекращение газовыделения в образце пирита при температуре, близкой к 320 °С, объясняется меньшими избыточными давлениями, необходимыми для вскрытия мелких вакуолей в пирите — минерале более хрупком, чем кварц. Высокий фон декрепитоактивности пирита при температурах, больших 320 °С, вызван его структурной перестройкой, что подтверждается термическим эффектом; потери массы при этом отсутствуют.

Навеска образца для извлечения необходимого количества флюида определялась нами по интегральной термовесовой кривой (см. рис. 3, кривая //).

Флюиды газово-жидких включений — системы поликомпонентные.

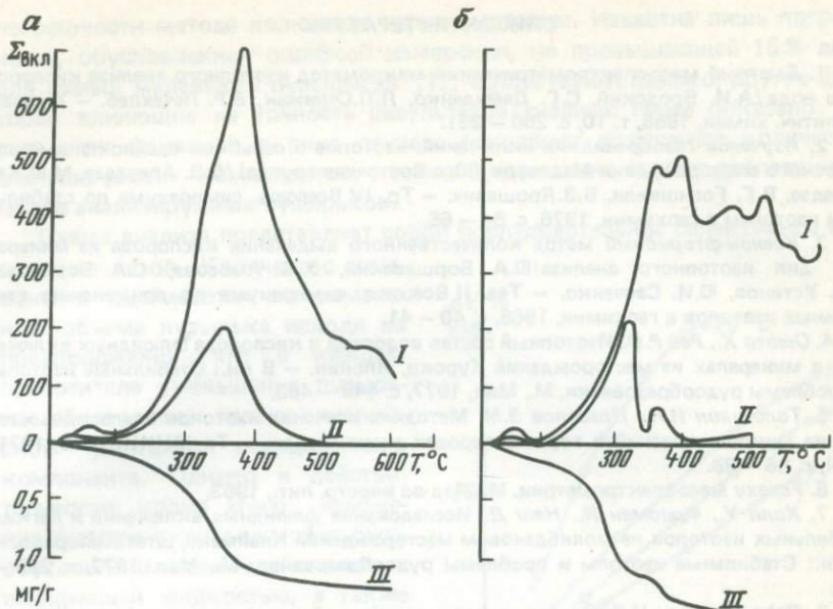
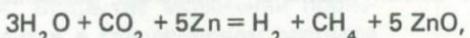


Рис. 3. Декрепитоактивность (I); дифференциальная (II) и интегральная (III) потеря массы минералами одной парагенетической ассоциации в мономинеральных фракциях:

a – кварц; *б* – пирит

Хроматографический анализ флюидов, извлеченных из газово-жидких включений термическим способом и вымороженных на ловушках с азотом, в преобладающем большинстве случаев указывал на наличие в пробе ощутимых количеств двуокиси углерода. После реакции восстановления водорода воды на цинке в них, помимо молекулярного водорода, постоянно фиксировался метан, что указывает на протекание в системе реакции



сопровождающейся, как правило, значительным изотопным фракционированием. В связи с этим в используемой в последние годы методике предусмотрена операция разделения CO_2 и H_2O . Для этого проводится дополнительная операция перемораживания флюида при температуре -70°C . Хроматографический анализ разделенных фаз указывает на их практически полную очистку. По вышеописанной методике в настоящее время нами получаются удовлетворительные результаты. Однако метод несомненно требует дальнейшего совершенствования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстрый масс-спектрометрический микрометод изотопного анализа кислорода в воде /А.И. Бродский, С.Г. Демиденко, Л.Л.Стрижак, В.Р. Лечехлеб. — Журнал аналитич. химии, 1955, т. 10, с. 256 — 261.
2. Изучение газово-жидких включений, изотопов и серы колчеданно-полиметаллического месторождения Маднеули (Юго-Восточная группа) /Д.В. Аревадзе, М.Ш. Ка-виладзе, В.Г. Гогишвили, В.З. Ярошевич. — Тр. IV Всесоюз. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, 1976, с. 64 — 65.
3. Ксанон-фторидный метод количественного выделения кислорода из минералов для изотопного анализа/Ю.А. Борщевский, Х.Б. Амосова, С.А. Борисова, В.И. Устинов, Ю.И. Савченко. — Тез. II Всесоюз. симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии, 1968, с. 40 — 41.
4. Омoto X., Рай Р.О. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождений Куроко, Япония. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., Мир, 1977, с. 449 — 463.
5. Толстикhin И.Н., Прасолов Э.М. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. 14, с. 86 — 98.
6. Успехи масс-спектрометрии. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Холл У., Фридман И., Наш Д. Исследование флюидных включений и легких стабильных изотопов на молибденовом месторождении Клаймакс, штат Колорадо. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., Мир, 1977, с. 299 — 334.
8. Cohn M., Urey H.C. Oxygen exchange reactions of organic compounds and Water. J. Amer. Chem. Soc., v. 60, N 3, 1938, p. 679 — 687.
9. Fisher R.B., Potter R.A., Voskuyl R.T. Determination of deuterium in water. Analyt. chem., v. 20, N 6, 1948, p. 571 — 572.
10. Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances. Geochim. et cosmochim. acta, 1953, v. 4, N 1/2, p. 89 — 103.
11. Hellaba E., Hamra M.S. Determination of deuterium content in low concentration water samples by infra — red spectrometry. Isotopenpraxis, 1966, B. 2, N 10, s. 394 — 396.
12. O'Neill I.R., Epstein P.S. A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. J. Geophys. Res., 1966, v. 71, N 20, p. 4955 — 4961.
13. Roedder E., Ingram B., Hall W.R. Studies of fluid inclusion 111: extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. Econ. Geol., 1963, v. 58, N 3, p. 353 — 374.
14. Rolle W., Bigl F., Haase G., Runge A., Hübner H. Umarbeitung von Wasserstoffverbindungen in abgeschlossenen Rohren zu Wasserstoff für die massen spectrometrische Präzisionsanalyse des Deuteriums in Bereich natürlicher Variationen. Isotopenpraxis, 1969, B. 5, N 1, S. 35 — 36.

УДК 543.27

С.Н. ГРИШИНА

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ВКЛЮЧЕНИЙ

Методика анализа газовых пузырьков после вскрытия их в запирающей жидкости, разработанная в стекольной промышленности, уже более десяти лет широко используется для анализа газовой фазы индивидуальных включений в минералах для пузырьков достаточно большого интервала размером от 3 мкм до 1 мм [1]. При этом до настоящего времени

погрешности метода полностью не рассмотрены. Известна лишь погрешность, обусловленная ошибкой измерения, не превышающей 15 % даже для самых маленьких пузырьков [1]. Существуют, однако, другие факторы, влияющие на точность результатов анализа. Ниже показано, что учет этих факторов в ряде случаев сокращает возможное количество анализируемых компонентов, а также существенно сужает диапазон размеров анализируемых пузырьков.

Схема анализа представляет собой последовательное селективное поглощение газов. Количество компонента оценивается по изменению объема пузырька исходя из предположения, что в каждом поглотителе уменьшение пузырька обусловлено только химической реакцией определенного компонента. Однако в действительности, кроме этого, изменение размера пузырька может быть обусловлено взаимодействием с вмещающей жидкостью, а также внутренним давлением газа за счет сил поверхностного натяжения. На основании перечисленных факторов Э.Роддер [5] усомнился в правомерности метода, не сделав, однако, численных оценок. Выполненный нами расчет изменения поверхностного натяжения показал, что вклад этой величины невелик. Учесть взаимодействие пузырька с вмещающей жидкостью, различное на разных этапах анализа, — задача более сложная. Вскрытие включений производится в глицериновом растворе хлористого лития, обладающем высокими запирающими свойствами. За время нахождения в жидкости для вскрытия растворяются только кислые газы, что всегда учитывается при расчете их количества. Далее пузырек освобожденного газа поступает в растворы спецпоглотителей, приготовленные на основе чистого глицерина. Использование в качестве вмещающей жидкости

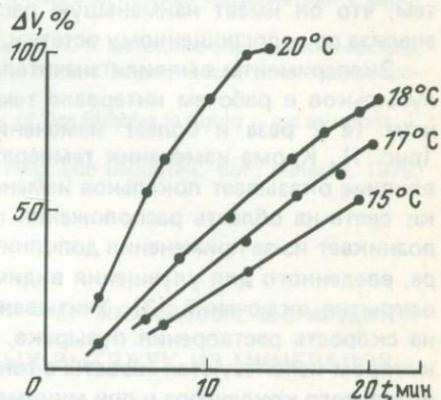


Рис. 1. Изменение объема пузырьков азота с начальным диаметром 9 мкм при растворении в глицерине при различных температурах

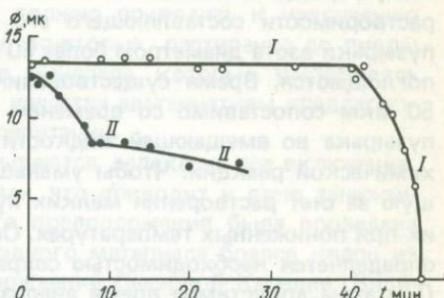


Рис. 2. Влияние светофильтра в осветителе микроскопа на растворение азотных пузырьков в глицерине:

I — первые 40 мин пузырек освещался при зеленом фильтре, на 40-й минуте фильтр был снят; II — первые 8 мин пузырек освещался без фильтра, затем был введен зеленый фильтр

глицериновых растворов хлористого лития невозможно, так как последний образует комплексы с поглотителями. В спецпоглотителях, наряду с селективным поглощением данного компонента, может происходить растворение других газов, которое ошибочно интерпретируется как результат хемосорбции. Количество растворенного вещества будет различно в зависимости от состава анализируемого газа и условий проведения анализа. Для оценки минимального значения этой величины проведены экспериментальные исследования кинетики поглощения азота в глицерине за время анализа, которое составляет в среднем 1 ч. Выбор азота обусловлен тем, что он имеет наименьшую растворимость и определяется в схеме анализа по непоглощенному остатку.

Эксперименты выявили значительное изменение скорости поглощения пузырьков в рабочем интервале температур, что объясняется существенным (в 2 раза и более) изменением вязкости вмещающей жидкости (рис. 1). Кроме изменения температуры окружающего воздуха большое влияние оказывает локальное изменение температуры за счет фокусировки света на область расположения пузырька (рис. 2). Это разогревание возникает из-за применения дополнительного длиннофокусного конденсора, введенного для улучшения видимости через толстые линзы пресса для вскрытия включений [3]. Учитывая существенное влияние разогревания на скорость растворения пузырька, необходимо дальнейший анализ, при котором используются кюветы с тонкими стеклами, проводить без дополнительного конденсора и при минимальной освещенности.

Из теоретического анализа процесса растворения пузырька в вязкой жидкости [4] известна квадратичная зависимость времени растворения пузырька от его начального радиуса, которая подтверждена нами экспериментально с хорошей сходимостью. Вопрос, будет ли пузырек за время анализа растворяться во вмещающей жидкости или оставаться стабильным, гораздо в большей степени зависит от размера пузырька, чем от растворимости составляющего его газа. При температурах ниже 20 °С пузырьки азота диаметром более 50 мкм за время анализа практически не поглощаются. Время существования пузырьков азота диаметром менее 50 мкм сопоставимо со временем анализа. В этом случае растворение пузырька во вмещающей жидкости ошибочно принимается за результат химической реакции. Чтобы уменьшить ошибку определения, возникающую за счет растворения мелких пузырьков, необходимо анализировать их при пониженных температурах. Оптимальная температура (15 – 16 °С) определяется необходимостью сохранить удобную для анализа вязкость. При этом допустимое время анализа зависит от размера пузырька и составляет от 10 мин для пузырьков диаметром около 20 мкм до 60 мин для пузырьков диаметром более 50 мкм. Отсюда следует, что надо сократить время нахождения мелких пузырьков в спецпоглотителях, учитывая более высокую скорость их растворения, или уменьшить количество определяемых компонентов, когда технически невозможно быстро перенести пузырек из кюветы в кювету. Учитывая зависимость скорости растворения пузырьков от их размеров и состава газов, на данном этапе развития

методики невозможно выделить CO_2 из группы кислых газов по предложенной кривой разделения [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгов Ю.А., Шугурова Н.А. К истории развития и применения волюметрического метода определения газов во включениях. — В кн.: Генетическая минералогия (по включениям в минералах). Новосибирск, 1978, с. 8 — 19.
2. Шугурова Н.А. Химические обоснования методики газового анализа индивидуальных включений в минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 18 — 23.
3. Шугурова Н.А., Шохонова Л.А., Гришина С.Н. К методике определения состава газовой фазы индивидуальных включений. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978, с. 237 — 240.
4. Epstein P.S., Plessset M.S. On the stability of Gas Bubbles in liquid — gas solutions. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, N 11, p. 1505 — 1509.
5. Roedder E. Origin and significance of magmatic inclusions. Bull. Minéral., 1979, v. 102, N 5 — 6, p. 487 — 510.

УДК 550.84

Н.Г. МИХАЙЛОВА, В.С. АПЛОНOV

О МЕТОДИКЕ ПРОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ МИНЕРАЛОВ

Рассматривая методику анализа водных вытяжек, следует отметить, что основные замечания к ней касаются способа приготовления водных вытяжек, т.е. способа извлечения легкорастворимых солей из вакуолей включений. Предложенное Н.И. Хитаровым и А.А. Москалук растирание пробы минерала до пудры с последующей отмыvkой этой пудры от солей в последнее время ставится под сомнение по двум причинам: во-первых, увеличение общей поверхности зерен должно приводить к увеличению сорбции растворенных в воде солей и, во-вторых, растирание до пудры захватывает все твердые включения в минерале, которые, растворясь в воде, искажают результат анализа. В качестве альтернативы предлагается вскрывать включения методом декрепитации.

При декрепитации, очевидно, вскрываются далеко не все включения, большая часть их остается невскрытыми, что приводит к явно заниженным результатам. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов. В качестве исходного материала брался кварц из пегматитовой жилы одного из месторождений Северной Карелии. Видимые включения посторонних минералов в кварце отсутствуют. Температура образования кварца по данным декрепитации составляла 420 — 450 °С. Проба дробилась до фракции 0,5 — 1,0 мм ручным способом в металлической ступке. Затем кварц несколько раз промывался слабым раствором соляной кислоты и отмывался дистиллированной водой (pH 6,8) до отрицательной реакции на хлор. Полученная проба квартовалась на несколько частей по 100 г. Одна часть растиралась механическим путем до пудры (200 меш) и из нее приготавлялась водная вытяжка по методике,

Таблица 1

Результаты водной вытяжки из фракции 0,25 – 0,5 мм, мг/экв

Компонент	I	II	Сумма	Пудра	Разница
NH ₄ ⁺	0,003	0,003	0,006	0,009	- 0,003
K ⁺	0,004	0,025	0,029	0,030	- 0,001
Na ⁺	0,036	0,051	0,087	0,117	- 0,030
Ca ²⁺	0,020	0,031	0,051	0,053	- 0,002
Mg ²⁺	0,001	0,026	0,027	0,072	- 0,045
Сумма	0,064	0,136	0,200	0,281	- 0,081
F ⁻	0,012	0,047	0,059	0,073	- 0,014
Cl ⁻	0,044	0,060	0,104	0,168	- 0,064
SO ₄ ²⁻	0,002	н/обн	0,002	0,005	- 0,003
HCO ₃ ⁻	0,015	0,046	0,061	0,063	- 0,002
Сумма	0,073	0,153	0,226	0,309	- 0,083
Ошибка, %	6,6	5,9	6,1	4,7	

предложенной А.А. Москалюк. Вторая часть помещалась в муфельную печь и нагревалась до 500 °C в течение 1 ч и из нее делалась водная вытяжка. Затем эта же проба растиралась до пудры и из нее делалась повторная водная вытяжка. Третья часть дробилась до фракции 0,25 – 0,5 мм, затем в муфельной печи нагревалась в течение 1 ч до 500 °C и из нее делалась водная вытяжка. После этого проба растиралась до пудры и делалась повторная водная вытяжка. Аналогичная процедура совершалась и с пробой, раздробленной до фракции 0,25 – 0,1 мм. Все вытяжки делались тройными, после анализа результаты первой и второй вытяжек суммировались, и из них вычитался удвоенный результат третьей вытяжки. Дистиллированная вода для водных вытяжек имела pH 6,8.

Результаты микрохимического анализа сведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 в качестве примера приведен анализ водной вытяжки из фракции 0,25 – 0,5 мм после декрепитации (I) и последующего растирания до пудры (II). Здесь же для сравнения помещен результат водной вытяжки из пробы, растертой сразу до пудры.

В табл. 2 приведены данные анализа катионной части водных вытяжек из фракций различного размера после декрепитации (I) и последующего растирания до пудры. Для сравнения помещен результат водной вытяжки из пробы, сразу растертой до пудры.

Проведенные анализы водных вытяжек показали, что:

– сумма анионов и катионов укладывается во всех анализах в 10 %-ную ошибку, что свидетельствует о представительности полученных результатов;

– содержание всех катионов и анионов в вытяжках из проб, подвергнутых только декрепитации, занижено по отношению к вытяжкам из проб, предварительно подвергнутых декрепитации, а затем растертых до пудры;

Таблица 2

Результаты анализа катионной части водных вытяжек из кварца различных по размерам фракций, мг.экв

Компонент	Фракция										Пудра
	0,1 – 0,25 мм			0,25 – 0,50 мм			0,5 – 1,0 мм				
	I	II	Сумма	I	II	Сумма	I	II	Сумма		
NH ₄ ⁺	0,001	0,007	0,008	0,003	0,003	0,006	0,001	0,004	0,005	0,009	
K ⁺	0,007	0,009	0,016	0,004	0,025	0,029	0,003	0,016	0,019	0,030	
Na ⁺	0,022	0,065	0,087	0,036	0,051	0,087	0,052	0,060	0,112	0,117	
Ca ²⁺	0,013	0,026	0,039	0,020	0,031	0,051	0,018	0,033	0,051	0,053	
Mg ²⁺	0,009	0,046	0,055	0,001	0,026	0,027	0,006	0,012	0,018	0,072	

— сумма компонентов, извлеченных из проб, предварительно подвергнутых декрепитации, а затем растертых до пудры, близка к содержанию этих же компонентов в пробах, сразу растертых до пудры.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. При вскрытии включений декрепитацией происходит только частичное извлечение содержимого включений, большая часть его остается либо в невскрытых включениях, либо в микротрецинках, образовавшихся при разрыве включений. При этом чем крупнее фракция, тем меньшая часть включений вскрывается при декрепитации и тем меньшая часть содержимого включений вымывается при водной вытяжке.

2. Количество компонентов, извлеченных из включений сначала при их декрепитации, а затем при растирании образца до пудры, примерно одинаково с их количеством, извлеченным из проб, которые сразу растерты до пудры. Вряд ли целесообразно проводить поэтапное вскрытие включений.

3. Вопрос об адсорбции компонентов включений на поверхности зерен кварца скорее носит теоретический характер, чем практический. Адсорбция ионов из растворов столь малых концентраций, каковыми обладают растворы, извлекаемые из включений, вряд ли сможет быть уловлена современными приборами, хотя теоретически это должно происходить. Если бы адсорбция осуществлялась в значительных масштабах, то количество ионов в вытяжках из более мелких фракций и пудры должно было уменьшаться за счет большей поверхности пробы (везде бралась масса в 100 г), однако в действительности наблюдается обратная картина (см. табл. 2). Вместе с тем корректное решение этого вопроса требует постановки специальных работ с привлечением специалистов по коллоидам.

4. Вопрос об определении концентрации минералообразующих растворов по результатам водных вытяжек имеет существенное значение. Если водную вытяжку готовить методом растирания, а содержание воды определять декрепитацией из фракции 0,25 — 0,5 мм, то вряд ли по этим данным можно определять концентрацию. Неправильные результаты получатся и при сопоставлении концентраций, рассчитанных таким способом, с концентрациями, полученными методами криометрии, потому что при криометрических исследованиях обычно изучаются отдельные, наиболее крупные включения, которые составляют только часть (и не самую большую!) всех анализируемых при валовой водной вытяжке включений. Расчет концентраций минералообразующих растворов возможен лишь в том случае, если химический состав включений и содержание в них воды определяются одинаковым способом; в настоящее время таким способом происходит вскрытие включений и извлечение из них содержимого и воды термическим методом, т.е. декрепитацией. Расчет концентраций при определении химического состава путем растирания пробы до пудры а содержания воды — термическим способом или криометрией вряд ли дадут реальные цифры.

5. Проведенные исследования на одном из образцов природного кварца, по-видимому, не могут однозначно решить все поставленные вопросы, связанные с методом анализа водных вытяжек из минералов. Необходимо всестороннее изучение водных вытяжек не только из природных,

но и из искусственных минералов. Однако полученные данные свидетельствуют о более полном извлечении содержимого включений при растирании минерала, а не при его декрепитации.

УДК 549.08 + 548.4

О.В. ОШУРКОВА, Ю.С. ПАРИЛОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ИЗОТАХОФОРЕЗА ПРИ АНАЛИЗЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ МЕТОДОМ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

Малое количество солевых компонентов, законсервированных во включениях, приводит к большим аналитическим трудностям. Испытав ряд методов, мы остановились на микроанализе растворов капиллярным изотахофорезом [2, 4]. Этот простой физический метод позволяет одновременно определять комплекс компонентов (катионов и анионов) из очень малых объемов растворов. Сущность его заключается в следующем.

Анализируемую смесь электролитов помещают в тонкий капилляр между индикаторными электролитами (католитом и аналитом). Под действием постоянного электрического поля в гидродинамическом потоке происходит ее разделение на чистые электролиты с образованием границ раздела шириной около 0,2 мм как между собой, так и с индикаторными электролитами. Последовательность расположения чистых электролитов определяется подвижностью ионов (скоростью движения ионов в электрическом поле напряженностью 1 В/см).

При разделении по катионам в процессе электролиза они приобретают общий анион, при разделении по анионам — общий катион. Индикаторные электролиты подбирают следующим образом. При разделении по катионам католит должен иметь наибольшую подвижность необщего иона, а аналит — наименьшую по сравнению с подвижностями анализируемых компонентов. Электродный раствор с максимальной подвижностью катиона называется ведущим, с минимальной — замыкающим. При разделении по анионам индикаторные растворы подбирают таким образом, чтобы ведущим был аналит, а замыкающим — католит.

Ион ведущего электролита при постоянной напряженности электрического поля движется к электроду с постоянной скоростью (V)

$$V = UE,$$

где U — подвижность иона, E — напряженность электрического поля.

Необщий ион зоны, следующий за ведущим электролитом, вынужден двигаться со скоростью необщего иона ведущего электролита, так как между ними нет других ионов, которые могли бы переносить электрический ток. В стационарном состоянии необщие ионы всех зон чистых электролитов движутся к противоположно заряженному электроду с постоян-

ной скоростью, равной скорости необщего иона ведущего электролита. В стационарном состоянии концентрации растворов в зонах будут удовлетворять регулирующему соотношению Кольрауша [3]:

$$C_1/C_2 = T_1/T_2,$$

где C_1 и C_2 — концентрация электролитов по обе стороны границы между зонами, T_1 и T_2 — числа переноса необщих ионов электролитов в этих зонах.

Концентрация ведущего электролита определяет концентрации электролитов в других зонах, следующих за ним. Соотношение C/T постоянно для каждой зоны.

Стационарное состояние после его достижения остается неизменным, хотя границы между зонами чистых электролитов перемещаются к определенному электроду с постоянной скоростью при данной величине стабилизированного тока, проходящего через колонну. С помощью противотока жидкости достигается неподвижность границ между электролитами относительно стенок капилляра. Напряженность электрического поля в каждой зоне своя, так как они различаются между собой по концентрации, температуре и ряду других параметров, определяющих электропроводность растворов. В стационарном состоянии напряженность электрического поля увеличивается от ведущего электролита к сопутствующему независимо от того, проводится разделение по катионам или по анионам. Такое распределение напряженности поля приводит к тому, что ионы с большей подвижностью, находясь вблизи замыкающего электролита, увеличат скорость и переместятся в головную часть колонны. Ионы же с меньшей подвижностью вблизи ведущего электролита под действием более низкого электрического поля будут иметь меньшую скорость и постепенно перейдут в тыловую часть колонны. Это приведет к тому что с течением времени вся колонна будет разделена на зоны элементарных электролитов. Если исходная концентрация анализируемого раствора низка по сравнению с концентрацией ведущего электролита, то под действием электрического поля она будет увеличиваться до стационарного состояния. Наоборот, чрезмерно концентрированный раствор при пропускании электрического тока через колонну разбавляется до тех пор, пока не будет достигнута стационарная концентрация, удовлетворяющая условию Кольрауша. Для декартирования зон чаще используется способ получения теневых проекций. Каждый чистый электролит обладает своим показателем преломления, и при освещении капилляра пучком параллельного света через узкую щелевую диафрагму на экране возникает теневая дифракционная проекция, которая регистрируется на фотобумаге (рис. 1). Длина каждой зоны пропорциональна количеству иона в анализируемом растворе, а ширина зависит от показателя преломления электролита, является величиной постоянной и используется для индикации ионов.

Метод капиллярного изотахофореза, как и другие аналитические методы, требует отработки приемов анализа и режима разделения электролитов в каждом конкретном случае. Порядок расположения зон между

католитом и аналитом, стационарные концентрации ионов определяются предварительно на модельных растворах. Точность определений компонентов зависит от их количеств в растворе. Теоретически допустимы следующие величины ошибок, соответственно содержание компонента (в вес. %) и ошибка определения (в отн. %): 100 и 0,2; 50 и 0,4; 10 и 2; 5 и 4; 1 и 20. Практически получаемая точность несколько ниже.

В данной работе использовался многоканальный прибор для капиллярного изотахофореза ИС-5501, разработанный Физико-техническим институтом АН СССР и СКБ аналитического приборостроения АН СССР. В нем используются капилляры с внутренним диаметром 0,05 – 0,5 мм (наружный диаметр примерно в 2 раза больше внутреннего). Солевые компоненты флюидов определялись вариантом метода с внутренним стандартом. В целом методика заключалась в следующем.

Подготовленную пробу минерала нагревали выше температуры вскрытия включений. Затем проводили водную вытяжку солей в присутствии ионообменных смол: катионита КУ-2 и анионита ЭДЭ-10П. Это позволяло, с одной стороны, сконцентрировать солевые компоненты, с другой – избежать их сорбции поверхностью минеральных частиц и полностью извлечь трудно растворимые в обычных условиях соли, которые хорошо растворимы в природных флюидах. Затем десорбировали небольшими объемами 2 н HCl катионы с КУ-2 и 1 н раствором NaOH анионы с ЭДЭ-10П. Работы с ионообменными смолами проводились по методам, изложенным в монографиях [1, 5].

В полученные растворы с катионами добавляли по 1,0 мл внутренних стандартов, а затем их упаривали в кварцевых пробирках до 0,5 – 0,2 мл. Таким образом получали два довольно концентрированных раствора – катионы в хлоридной форме и анионы в соединении с натрием. Это облегчало выполнение анализа, так как мешающие компоненты были разделены. Катионы определяли капиллярным изотахофорезом в хлоридных растворах при напряжении около 2000 В и силе тока 1 мкА. В качестве внутреннего стандарта использовали 0,01 н раствор CsCl. Ведущим индикаторным электролитом служила 5 н HCl, замыкающим 1,5 н раствор CuCl₂. Это позволило одновременно определять Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ba²⁺,

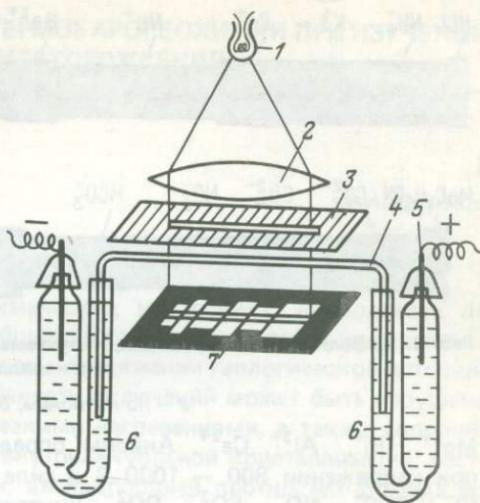


Рис. 1. Принципиальная схема микроанализатора.

1 – источник света; 2 – линза; 3 – щелевая диафрагма; 4 – капилляр с анализируемым раствором; 5 – платиновые электроды; 6 – сосуды с индикаторными электролитами; 7 – экран

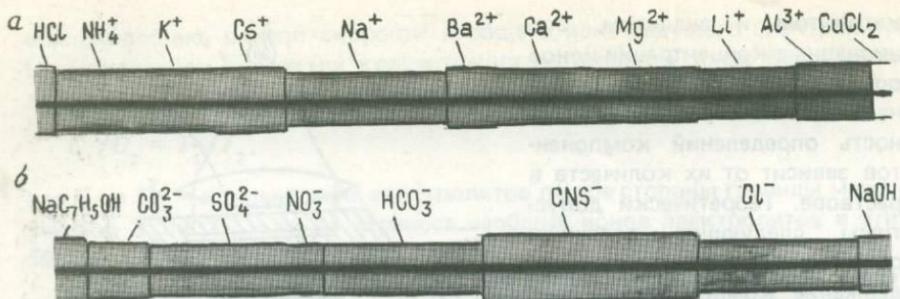


Рис. 2. Дифракционные проекции, получаемые после разделения алюидного раствора в капилляре.

a — по катионам, *b* — по анионам

Mg^{2+} , Bi^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} . Анионы определяли в растворах солей натрия при напряжении 800 – 1000 В и силе тока 0,5 мкА одновременно на Cl^- , CNS^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Внутренним стандартом служил 0,01 н раствор муравьинокислого натрия $NaHCO_2$. В качестве анолита использовали 5 н раствор $NaOH$, в качестве католита – 1,5 н раствор салициловокислого натрия NaC_7H_5OH . Полное разделение ионов в капиллярах диаметром около 0,1 мм наступало через 4 – 5 ч. Характер получаемых дифракционных проекций изучаемых компонентов приведен на рис. 2.

Содержание ионов рассчитывали по соотношению (в мг·экв) :

$$N = \frac{c_i}{c_{эт}} \cdot \frac{l_i}{l_{эт}} \cdot q,$$

где $c_i/c_{эт}$ – отношение стационарных концентраций определяемого и эталонного ионов при заданных условиях анализа; $l_i/l_{эт}$ – отношение длин зон определяемого и эталонного ионов; q – количество эталонного элемента (в мг·экв), добавленного в исследуемый раствор. Отношение $c_i/c_{эт}$ определяли опытным путем на модельных растворах, l_i и $l_{эт}$ замеряли на отсчетном микроскопе ЛИ-2, входящем в комплекс прибора ИС-5501. Точность измерений 0,2 мм.

Прибор ИС-5501 имеет четыре параллельных канала, и на нем за 4 – 5 ч выполняется более 20 компонентоопределений. Внедрение его в практику наших исследований позволило значительно повысить производительность определительских работ, надежность и информативность анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.П. Иониты в смешанном слое. М., Химия, 1968.
2. Константинов Б.П., Ошуркова О.В. Прибор для анализа электролитов по подвижности ионов. – Журнал технической физики, 1966, вып. 5, с. 942 – 957.
3. Константинов Б.П., Ошуркова О.В., Ключкин В.Я. Анализ природных вод и рассолов на содержания калия, натрия, кальция и магния. – Журнал прикладной химии, 1967, вып. 6, с. 1260 – 1265.
4. Ошуркова О.В. Микроанализ растворов электролитов по подвижности ионов. – В кн.: Проблемы современной физики. Л., 1974, с. 46 – 62.
5. Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионнообменные смолы и их применение. М., Химия, 1956.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 548.4

Ю.А. ДОЛГОВ

ПРОБЛЕМА ГЕРМЕТИЧНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ

При любых термобарогеохимических измерениях, проводимых на включениях в минералах, важнейшим постулатом является их герметичность и неизменность объема на всем протяжении геологической истории. В течение этого времени герметичность включений может быть нарушена быстрыми охлаждениями или резкими нагреваниями, а также дополнительными напряжениями за счет внутривакуольной кристаллизации, растворением минеральной оболочки, диспропорцией плотностей флюида во время расшнуровования включений или их перенаполнения и т.д. Наряду с этими явлениями существует еще опасность потери содержимого включений за счет диффузии, обусловленной только ей присущими механизмами или дополнительно интенсифицированной указанными выше факторами.

Диффузия через кристаллы может осуществляться с помощью четырех механизмов: обмена вакансиями, движения по междуузлиям, обмена атомов и их циклического перемещения.

Анализ кристаллохимических данных показывает, что строение кристаллов определяется числом, формой, величиной, поляризационными свойствами составляющих их атомов, ионов или их групп и условиями образования. Это положение, несколько иначе сформулированное В.М. Гольдшмидтом, составляет содержание основного закона кристаллохимии, на который необходимо опираться при обсуждении основных вопросов проблемы и некоторых дискуссионных положений, выдвинутых разными авторами.

При заданной температуре для определенного вещества имеется конкретная равновесная концентрация структурных дефектов. Равновесные дефекты иногда называют тепловыми, а возникшие в результате истории кристалла — биографическими. Образование и развитие дефектов в кристаллах облегчается диффузией в твердом теле кристалла в целом, благодаря наличию вакансий (дырок), атомов в междуузлиях, краевых и спиральных дислокаций.

По границам блоков и особенно зерен имеется повышенная подвижность различных атомов. Если необходимо описать диффузию во всем кристалле, то она вычисляется как площадь сечения всех перечисленных путей, отнесенная к объему кристалла или его сечению. Эта ничтожная доля характеризует эффективный коэффициент диффузии через твердое тело. Повышение температуры замедляет диффузию через твердое тело по путям повышенной проводимости, и ее общий вклад в общую диффу-

зию незначителен. Зато увеличивается диффузия по объему. При низкой температуре диффузия в кристалле в основном идет по путям повышенной проводимости и ничтожна по объему.

Тепловое движение частиц в твердых телах (кристаллах и стеклах) представляет собой колебание вокруг определенных положений равновесия с сохранением расположения элементов структуры друг относительно друга в определенных пределах. Там, где флуктуация тепловой энергии велика (превышает среднюю величину), атомы могут преодолевать потенциальные барьеры и покидать эти места, перемещаясь в неравновесные положения (междоузлия). Так в решетке образуются "дырки", представляющие вакантные места. Вакансии в кристалле, как и сами атомы, мигрируют.

Вакансии в кристалле минерала-хозяина распределяются неравномерно, что повышает его энтропию, которая растет с увеличением температуры; перед плавлением кристалла число вакансий может достигнуть десятых долей процента от общего числа атомов. С ростом количества вакантных перемещений возрастают структурная неравновесность в кристалле и количество перемещений. Перемещение одинаковых атомов в структуре называют самодиффузией. Это происходит в кристаллах, жидкостях и газах.

В некоторых случаях скорость диффузии в твердых телах может быть весьма значительной. Так, например, при 300 °С скорость диффузии золота в свинце превышает скорость диффузии хлористого натрия в водном растворе при комнатной температуре. Появилась возможность методами наведения искусственной радиоактивности измерять скорость самодиффузии по скорости перемещения меченых атомов. Коэффициент самодиффузии (D) золота зависит от температуры, что следует из закона Больцмана. Измерения показали для различных температур следующие значения коэффициента самодиффузии:

$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{сут}$
1073	$\dots 2,3 \cdot 10^{-7}$
1173	$\dots 5,0 \cdot 10^{-7}$
1273	$\dots 1,4 \cdot 10^{-5}$

При уменьшении химического различия атомов прочность связи атомов в решетке должна увеличиваться и, наоборот, с увеличением химического различия растворителя и дифундирующих атомов энергия диффузии уменьшается. Другими словами, дефектность кристаллов увеличивает возможности диффузии. Так, например, углерод и азот в железе образуют твердый раствор внедрения. Диффузия этих атомов в решетке железа проходит с заметной скоростью и показывает возможность диффузационного перемещения атомов по междуузлиям. Скорость диффузии зависит от состояния материала (величины зерна, внутренних напряжений, мозаичности, двойникования и т.д.). Для предельных состояний (газового и

твердого) теоретические объяснения диффузии разработаны довольно хорошо. Гораздо труднее сделать это для жидкостей из-за отсутствия единственно понимаемой и применяемой теории, объясняющей структуру воды.

Для жидкостей существует вариант "дырочной" теории, которая дает только предварительные полуколичественные результаты. Диффузия через твердые тела (кристаллы) идет с большими затруднениями и медленнее, чем через газы. Коэффициенты диффузии газов при нормальном давлении имеют порядок 10^{-1} см²/с, в жидкостях этот порядок 10^{-5} см²/с, в твердых телах 10^{-10} см²/с. Для общих представлений о возможностях внутрикристаллической диффузии будут полезны следующие сведения о кристаллических радиусах некоторых ионов (в нм):

Ион	Радиус	Ион	Радиус
O ²⁻	1,40	Mg ²⁺	0,65
S ²⁻	1,84	Ca ²⁺	0,99
Se ²⁻	1,98	Sr ²⁺	1,13
Te ²⁻	2,21	Ba ²⁺	1,35
F ⁻	1,36	B ³⁺	0,20
Cl ⁻	1,81	Al ³⁺	0,50
B ⁻	1,95	Sc ³⁺	0,81
S ⁻	2,16	Y ³⁺	0,93
Li ⁺	0,60	La ³⁺	1,15
Na ⁺	0,95	C ⁴⁺	0,15
K ⁺	1,33	Si ⁴⁺	0,41
Rb ⁺	1,48	Ge ⁴⁺	0,53
Cs ⁺	1,69	Sn ⁴⁺	0,71
Be ²⁺	0,31	Pb	0,84

Расстояния между катионами и анионами в молекулах галогенидов щелочных металлов в газовой фазе характеризуются следующими значениями (в нм):

Анионы	Катионы				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	2,03	2,36	2,67	2,79	2,91
Br ⁻	2,17	2,50	2,82	2,95	3,07
I ⁻	2,39	2,71	3,05	3,18	3,32

И, наконец, кратчайшие межатомные расстояния в кристаллах щелочных металлов имеют следующие величины (нм): 0,30 – Li⁺; 0,37 – Na⁺; 0,45 – K⁺; 0,49 – Rb⁺; 0,53 – Cs⁺. Различия размеров атомов ком-

понентов вызывают локальные искажения структур твердых растворов. Отношение ионных радиусов и тип структур позволяют оценить коэффициенты компактности и сжимаемости для хлоридов щелочных металлов.

Магматические силикатные и рудные малолетучие жидкости представляют собой микронеоднородные структурные фрагменты, содержащие в растворенном виде некоторое количество простейших летучих флюидов. При высоких параметрах летучая флюидная часть также представлена фрагментами своих соединений и некоторым количеством ионов однодвух- и трехатомных газов, которые могут присутствовать как в виде фрагментов, так и в виде молекул.

В постмагматических жидкостях главную роль играют летучие раскристаллизованного магматического очага со сверхстехиометрическим составом и поровые растворы вмещающих пород.

Ф.Г. Смит изложил факты и имеющиеся теории в своей известной схеме, изображающей структуру воды, соотношения между жидкостями и газами в докритической и надкритической областях. Основной вывод из этого обобщения сводится к доказательству существования жидкой фазы в надкритическом состоянии и ее постепенного перехода в газовую область.

На ранних стадиях отделения (между гидротермальными и пневматолитовыми растворами, с одной стороны, и магматическими расплавами — с другой) постмагматические жидкости могут иметь характер остаточных расплавов-рассолов и растворов. Наиболее высокотемпературные порции носят характер расплавов с преобладанием силикатной (либо иного состава) легкоплавкой жидкости или расплавов-рассолов. Во включениях таких сред по мере снижения температуры увеличивается роль главных летучих компонентов (воды и углекислоты). С этого момента постмагматические растворы имеют состав, который характеризуется в основном тремя главными компонентами: водой, солями хлоридного состава и углекислотой. В растворе преобладают ионы, молекулы, комплексные соединения. Все эти структуры громоздки и по своим размерам в большинстве случаев превосходят расстояние между атомами кристаллической решетки.

Поэтому в случае постмагматогенных растворов проникновение через структурные каналы для большинства их компонентов маловероятно, за исключением элементов с малыми атомами или минералов с кристаллическими решетками, имеющими большие межатомные расстояния. Постмагматические газово-жидкие включения содержат в основном ионные растворы хлоридов металлов в воде. Увеличение расстояний между катионами и анионами при нагревании может содействовать перемещению по междуузлиям структурной решетки минерала-хозяина, если размер диффундируемых ионов не существенно отличается от атомов решетки, а расстояния между атомами намного больше, чем размеры диффундируемых ионов.

Другие способы перемещения с помощью вакантных замещений также имеют ограничения, и прежде всего в размерах атомов в узловых позициях решетки и диффундирующих атомов и ионов. В работах Н.П. Ерма-

кова были показаны критические явления во включениях. Термометрические анализы включений с критической точкой показали, что при плотностях растворов, близких к критическим, исследователь действительно получает характеристику области PTV -условий, в которой разница между газом и жидкостью невелика. Это состояние можно назвать близкокритическим. "Мгновенную" гомогенизацию таких включений нам все же удалось изучить с помощью скоростной киносъемки и показать, что абсолютно точные значения критической плотности растворов нигде не соблюдаются. Таким образом, каждый раз мы получаем точку, которая характеризует газовое или жидкое состояние вблизи от линии двухфазового равновесия. В момент гомогенизации происходит кратковременное вскипание, во время которого газы, имеющие плотность, близкую к критической, всплывают в жидкости. Или, наоборот, жидкие капли, по плотности близкие к газу, свободно перемещаются в полости включения, разбиваются на мелкие, "вспыхивают" и исчезают. Эти наблюдения свидетельствуют о следующем:

- свойства критических и надкритических растворов вполне определены, так же как их агрегатное состояние;
- область двухфазового равновесия существует выше критической точки;
- кипение в полостях включений — процесс кратковременный;
- по составу раствора весьма точно определяются температура и давление гомогенизации.

Даже малейшие утечки из вакуолей включений должны приводить к нарушению критического состояния их содержимого. Поэтому включения, в которых растворы находятся в близкокритическом состоянии, представляют очень тонкий инструмент, с помощью которого можно оценивать их герметичность. Сохранность критических состояний во включениях после длительного времени, прошедшего с момента их замыкания, наблюдающаяся при многочисленных экспериментах, не нарушается даже под воздействием многократных перегревов и свидетельствует о герметичности абсолютного большинства включений.

При всех теоретических рассуждениях необходимо иметь в виду, что вероятность диффузационного перемещения атомов в реальном кристалле больше, чем в идеальном, из-за большого количества дефектов и пониженного уровня потенциальных барьеров. Известно, что пластические деформации в кристаллах осуществляются посредством дислокаций. Они сопровождаются повышением точечных дефектов, разупорядоченностью, а следовательно, — повышением скорости и объема диффузии. Реально могут достигаться критические значения плотности дислокаций порядка $10^{12} / \text{см}^2$. Выше этой величины происходит разрушение кристалла и даже аморфизация веществ. Другими словами, кристаллические структуры могут быть разрушены не только путем повышения температуры, но и давления.

Структурные несовершенства накапливаются не только внутри, но и на поверхности кристаллов в виде кинетического рельефа, который увеличивает свободную поверхность деформируемого кристалла, что тоже

содействует диффузионным стокам. Даже эта небольшая часть отмеченных особенностей показывает, что пока попытки применить структурные особенности теории твердого тела для объяснения сквозькристаллической диффузии представляют собой собрание эмпирических и просто умозрительных приемов восстановления причинно-следственных связей. Только целенаправленное экспериментальное изучение сквозькристаллической диффузии для конкретных геологических объектов в конкретных условиях может дать нам надежные оценочные критерии.

Таким образом, можно полагать, что роль сквозькристаллической диффузии возрастает вблизи областей экстремальных значений температуры (плавление) и давлений (вблизи от области пластических деформаций). Совершенно неясно, как влияет воздействие этих двух факторов во взаимодействии. Признание этих возможностей заставляет термобарогеохимиков с особым вниманием отнестись к включениям в минералах, сформированных в процессах магматического петрогенеза и метаморфогенеза. Выяснить следует "немногое": 1) возможность и масштабы транспортировки летучих сквозь кристалл; 2) возможность локализации летучих в виде включений способом сквозькристаллической диффузии; 3) возможность использовать их для целей термобарогеохимии, если такие включения возникают.

Ниже приведены некоторые примеры исследований по проверке герметичности и сохранности содержимого включений.

Пример 1 касается уже известной высокой диффузионной способности водорода. На этом постулате, имеющем экспериментальные подтверждения, были сделаны выводы, что водород отсутствует во включениях минералов магматического или пегматитового происхождения, так как он диффундировал из магматической камеры до раскристаллизации силикатного расплава. Следовательно, водород во включениях пободообразующих минералов гранитоидов отсутствует не потому, что его нет в магматической камере, а потому, что он ушел (диффундировал) до захвата летучих включениями. Отсюда делался вывод, что летучие включения не отражают состава газовой смеси в магматической камере. Обобщая все известное о диффузии водорода, можно сделать такое допущение, но оно приходит в противоречие с экспериментальными данными о диссоциации воды при определенных высоких давлениях и температурах.

Учитывая известную общетеоретическую предпосылку, подтвержденную экспериментально, мы считали, что водород может диффундировать через кварц в возрастающих количествах при повышении температуры. Вторая предпосылка заключалась в том, что водные растворы во включениях при нагревании диссоциируют на Н и ОН. Следовательно, при нагревании включения, имеющего малую плотность, мы можем рассчитывать на диффузию водорода сквозь кварц, нарушение гомогенной плотности включения и изменение температуры гомогенизации. Для подтверждения этого испытывались малоплотные включения в кварце. Они нагревались до температуры гомогенизации, перегревались до 1300 °С и выдерживались при этой температуре длительное время. Затем включения охлаждались и снова гомогенизировались. Этот процесс повторялся многократно.

Во всех случаях повторные температуры гомогенизации оставались постоянными в пределах приборных ошибок. Был сделан вывод, что диффузия водорода через кварц не была заметной, хотя мы понимаем, что точность измерений была недостаточной, не говоря уже о временном факто-ре. Эти опыты будут продолжены с целью обнаружить сверхстехиометрические содержания кислорода.

Вместе с тем известно, что металлы (платина, железо, палладий, медь) проницают для водорода. Причем это свойство возникает у различных металлов при разных температурах: Fe – с 300°, Pt – с 500°, Cu – с 640 °С. Весьма возможно, что кварц очень слабо проницает для водорода даже в масштабах геологического времени, но для этого нужно выбрать более тонкий метод измерения. Так же, как и в случае с металлами, может оказаться, что главные породообразующие минералы гранита будут иметь различную проницаемость. Такое знание будет весьма полезно.

Пример 2 также касается проницаемости водорода, но уже через аморфные тела. Анализировались составы газовых смесей из включений тектитовых стекол кислого состава. В них наряду с другими газами присутствовал водород в количествах до 40 %. Очевидно, нельзя отрицать возможность проницаемости водорода через стекло, но тем не менее, он сохранялся во включениях в течение 15 миллионов лет. Можно полагать, что сохранности водорода содействовали минеральные оболочки вокруг пузырька в стекле.

Пример 3. При исследовании цеолитов, поднятых вместе с абиссальными красными глубоководными глинами со дна Тихого океана, в кристалликах филиппсита были обнаружены законсервированные капельки океанической придонной воды. Аутигенные кристаллики цеолитов безусловно можно было забраковать в качестве непроницаемых оболочек и, тем не менее, тысячелетиями капельки океанической воды хранились в вакуолях филиппсита, сохраняя высокую насыщенность углекислотой, развивающей значительное давление. Несмотря на бесспорность значительной проницаемости цеолитов, вакуоли в них были выложены оболочкой кристаллического вещества, выкристаллизовавшегося из капельки морской воды. Эта оболочка и сохраняла герметичность жидкого включения, изолируя его от пористых стенок филиппсита. Таким образом, включения в реальных кристаллах и аморфном веществе имеют свои особенности, которые могут нарушить прямое приложение любых, и даже наиболее стройных теорий об идеальных структурных конструкциях.

В целом состояние проблемы оставляет чувство неудовлетворения. В литературе имеется много идеализированного теоретического материала и мало экспериментальных данных на тему о сквозькристаллической диффузии через реальные кристаллы. Эта область еще ждет своих исследователей.

Предварительный обзор имеющихся данных приводит к следующим выводам.

1. Для постмагматических кристаллов нет установленных заметных скоростей диффузии, однако это не означает, что для отдельных групп минералов они отсутствуют (спайные минералы, цеолиты и др.).

2. Для кристаллов магматического происхождения возможны в отдельных случаях диффузионные явления, которые нужно исследовать.

3. Для метаморфических, анатектических и верхнемантийных пород в условиях, близких к состоянию пластичности, возможны повышенные сквозькристаллические отдельные утечки.

4. При всех вариантах физических превращений под действием давлений и температур сохраняется значение включений как геотермометров и геобарометров.

УДК 548.4

И.Т. БАКУМЕНКО

СОПУТСТВУЮЩИЕ, КОМБИНИРОВАННЫЕ И АНОМАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, КРИТЕРИИ ИХ РАСПОЗНАВАНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

При термобарогеохимических исследованиях наиболее информативными традиционно считаются включения, которые образуются при захвате минералом гомогенных порций минералообразующих (маточных) сред [2,4, 6 – 10]. При охлаждении до комнатной температуры гомогенность включений обычно не сохраняется: при гетерогенизации в них обособляются газовые или жидкые фазы, кристаллы-узники или одновременно все эти фазы. Нагревание включений приводит к тому, что их содержимое в момент равновесной гомогенизации вновь отражает состав минералообразующих сред и позволяет судить о минимальных температурах кристаллизации, агрегатном состоянии, плотности и других физико-химических параметрах среды минералообразования.

По характеру содержимого такие первично гомогенные включения относят к "аутигенным, протогомогенным" – по Г.Г. Леммлейну [6] или "нормальным гомогенным" – по Н.П. Ермакову [2 – 4]. По устоявшейся традиции включения исходно гомогенных минералообразующих сред мы также в дальнейшем будем называть *нормальными*. Захват нормальных включений возможен как при росте, так и при трансформации минерала-хозяина (при залечивании трещин, перекристаллизации и т.д.). Гомогенная среда в принципе может быть захвачена минералом даже в тех случаях, когда в макрообъеме минералообразующая среда была не гомогенной и содержала в себе фазы каких-нибудь посторонних веществ (кристаллических, газообразных или жидкокристаллических).

При кристаллизации минералов из кипящих, расслоенных, кристаллизующихся и прочих гетерогенных сред часто образуются включения, в которые наряду с порцией минералообразующей среды дополнительно захватываются посторонние фазы. При этом образуются агомогенные (по Н.П. Ермакову) или протогетерогенные (по Г.Г. Леммлейну) включения. По сравнению с нормальными такие включения характеризуются случайными, исходно аномальными соотношениями дополнительных фаз, комбинирующихся с фазой минералообразующей среды. В связи с осо-

бенностью их происхождения ниже они называются *комбинированными включениями* [1, 7]. Комбинированные включения могут дать дополнительную генетическую информацию, особенно в сочетании с данными о сингенетичных с ними нормальных включениях.

Исходный состав нормальных и комбинированных включений может подвергаться вторичной аномализации с образованием собственно *аномальных включений*, образующихся при растрескивании включений, утечке вещества и от других причин. Аномальные включения в большинстве случаев не дают полезной генетической информации и затрудняют изучение взаимоотношений нормальных и комбинированных включений. Лишь некоторые разновидности аномальных включений способны дать ограниченную информацию (о перегревах включений, относительных скоростях и последовательности процессов, ударных воздействиях и т.п.).

Таким образом, наряду с нормальными включениями минералообразующих сред, следует различать комбинированные и собственно аномальные включения, фазовый и химический состав которых отличен от состава минералообразующей среды, аномален по отношению к нормальным включениям.

Аномальность химического и фазового состава в комбинированных включениях является изначальной. Такие включения синхронны с нормальными включениями и относятся к сингенетичным. Собственно аномальные включения, в которых аномализация состава содержимого происходит после его захвата, подразделяются на субсингенетичные (например, некоторые расщупрованные включения) и эпигенетичные (например, взорванные, импактные и некоторые другие включения).

Нормальные гомогенные включения минералообразующих сред противопоставляются также тем включениям посторонних веществ, которые иногда захватываются минералами в чистом (гомогенном) виде (без примеси минералообразующей среды). Эти посторонние вещества, хотя и находятся в минералообразующей среде, но не имеют прямого отношения к кристаллизации минерала-хозяина и во включения попадают случайно (например, в виде выкипающих газовых пузырьков, капель нефти, битумов и других несмесимых обособлений, а также кристаллических фаз). Включения таких посторонних веществ описываются как включения "ксеногенных" фаз [6], "случайные" включения [10], "псевдоаномальные" включения [2]. В последнее время их описывают как "постгомогенные сопутствующие" включения [3, 4], в связи с тем что они образуются в постгомогенных условиях (после гетерогенизации ранее гомогенной минералообразующей среды). Несмотря на обилие терминов, совершенно очевидно, что здесь речь идет о захвате первично гомогенных (в этом смысле — протогомогенных, а не постгомогенных) фаз. Для обозначения подобных включений термин Н.П. Ермакова *сопутствующие* включения представляется наиболее удачным.

В виде сопутствующих включений захватываются различные фазы, закономерно или случайно появляющиеся в минералообразующих средах, причем изолируются они в чистом виде (без примеси минералообразую-

щей среды). Обычно они встречаются в сообществе с синхронными нормальными и комбинированными включениями. В виде сопутствующих включений захватываются следующие.

1. Газообразные (малоплотные) флюиды — продукты вскипания магм и гидротермальных растворов, а также газовые пузырьки, обособляющиеся в холодноводных растворах различной концентрации. Есть опасность ошибочно принять эти включения, гомогенизирующиеся в газовую fazу, за пневматолитовые первичные включения. В связи с этим необходимо особое внимание обращать на комплексное изучение всех типов включений (в частности на выявление сингенетичных комбинированных и нормальных включений, указывающих на истинный характер минералообразующей среды).

2. Жидкообразные продукты, обособляющиеся при кипении или расщеплении магм, гидротермальных и холодноводных растворов и рассолов. При этих процессах минералами захватываются сжиженная углекислота и другие газы, нефти, мастины и прочие вещества, образующие при температуре захвата несмесимые капли в минералообразующих средах. При комнатной температуре некоторые из них аморфизуются (например, асфальты и асфальтиты). Хорошо известны также сопутствующие включения жидкогообразных водных растворов, рассолов и даже солевых расплавов — рассолов, являющихся продуктами расслоения ("кипения") магм в условиях насыщения. Реже в виде включений захватываются продукты несмесимости (ликвации и псевдоликвации) магм с обособлением фазы второго расплава — силикатного, рудного или солевого. Известны также включения конденсатов пневматолитовых (газовых) минералообразующих растворов. Как показал Ю.А.Долгов, конденсация капелек жидкости иногда связана с гетерогенизацией газообразных растворов при адиабатическом охлаждении последних (вследствие эффекта Джоуля — Томпсона). Иногда в гетерогенизировавшихся системах конденсация воды происходит в участках выклинивания открытых капиллярных трещин в минералах, а в расширенных участках трещин при их расширении захватываются более крупные газовые включения.

3. Кристаллические родственные или чуждые продукты: они либо кристаллизуются из той же магмы или раствора, что и минерал-хозяин, либо попадают в минералообразующую среду случайно в качестве постороннего дезинтегрированного материала вмещающих пород. Захват кристаллов осуществляется путем их плотного обрастания минералом-хозяином. Наряду с образованием сопутствующих кристаллических включений такие же кристаллы часто захватываются минералом-хозяином вместе с порцией минералообразующей среды в виде синхронных комбинированных включений.

Г.Г. Леммлейн [6] все твердые и прочие посторонние частички, которые здесь называются сопутствующими, не совсем удачно называл ксеногенными, в противовес аутогенным (по другим авторам аутогенным) частицам минералообразующей среды. Вместе с тем в ряде случаев совершенно ясно, что среди сопутствующих частиц имеются с одной стороны действительно чуждые, собственно ксеногенные частицы (капли биту-

мов, ксенокристаллы и т.п.), а с другой стороны — явно родственные продукты кипения, расслоения и синхронной кристаллизации минералообразующих сред (минералы-спутники, обособления CO_2 и т.д.). Однако иногда генетическая позиция таких продуктов не ясна. Поэтому нейтральный термин "сопутствующие" фазы здесь явно предпочтительнее.

При предварительном осмотре препаратов не всегда конкретное включение можно сразу отнести к одному из четырех выделенных классов. В качестве примера можно рассмотреть кристалло-газовые включения в минерале магматического происхождения. Допустим, что они встречены в сообществе с нормальными стекловатыми включениями. Здесь возможны такие варианты.

1. Кристалло-газовые включения могут оказаться нормальными, раскристаллизованными. В этом случае застеклование или раскристаллизация этих включений магмы были обусловлены кинетическими факторами. Естественно, температуры гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) сингенетичных стекловатых и раскристаллизованных включений будут идентичными.

2. Кристалло-газовые включения могут оказаться включениями сопутствующих фаз кипящей магмы, содержащей газовые пузырьки и кристаллики. Естественно, что объемные соотношения кристаллов и газовой фазы в кристалло-газовых сопутствующих включениях будут различными. Здесь же вероятно нахождение чистых включений газовых пузырьков и кристалликов и нормальных включений затвердевших расплавов. При $T_{\text{гом}}$ сингенетичных нормальных включений в сопутствующих включениях фаза силикатного расплава будет отсутствовать.

3. Кристалло-газовые включения могут оказаться комбинированными, где наряду с фазами, указанными в пункте 2, захватывается порция минералообразующей среды. К моменту гомогенизации синхронных нормальных расплавных включений в комбинированных включениях наряду с расплавом еще будут наблюдаться захваченные избыточные "сопутствующие" фазы.

Таким образом, фазовый состав, наблюдение за фазовыми соотношениями при нагревании включений, а также изучение их морфологии и пространственных взаимоотношений позволяют легко различать разные классы включений.

Морфологические и фазовые особенности некоторых нормальных, сопутствующих, комбинированных включений отражены на рис. 1, а собственно аномальных включений — на рис. 2.

Более детально рассмотрим некоторые примеры с описаниями особенностей сопутствующих и аномальных включений и возможностей их использования в термобарогеохимии. Интерес к ним обусловлен тем, что из всех классов включений фазовый и химический состав которых отличается от состава нормальных сопутствующие включения наиболее информативны. Знакомство же с собственно аномальными включениями необходимо, чтобы избежать ложной информации о составе фаз, $T_{\text{гом}}$ и других параметрах, которые искажаются процессами аномализации их содержимого.

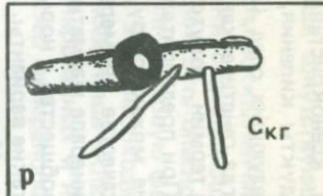
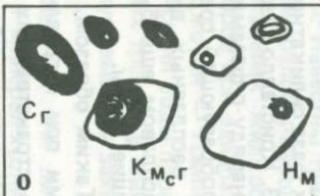
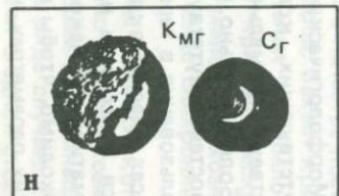
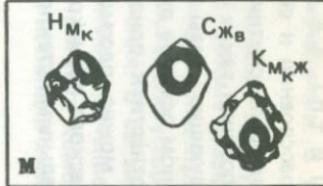
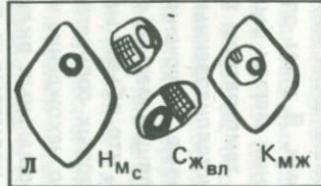
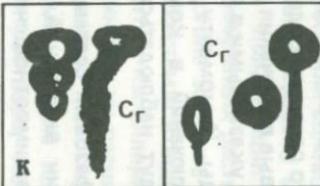
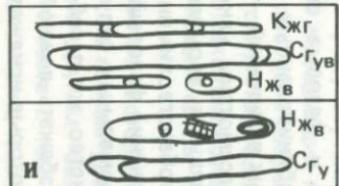
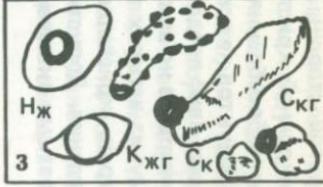
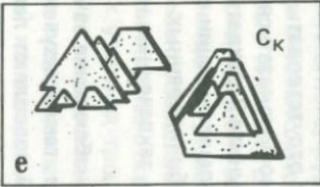
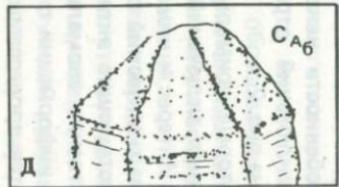
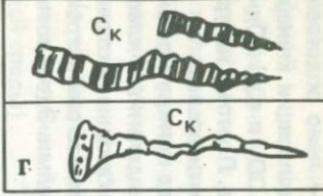
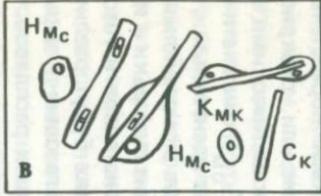
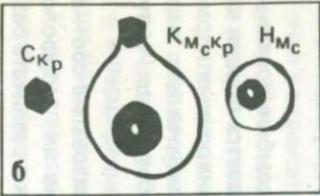
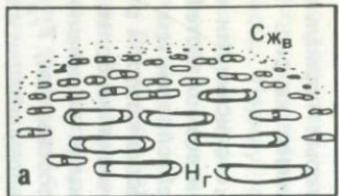
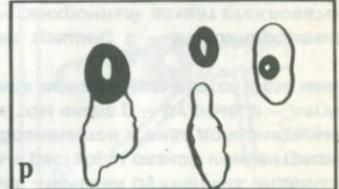
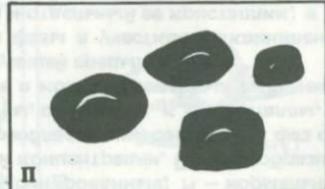
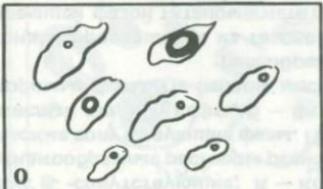
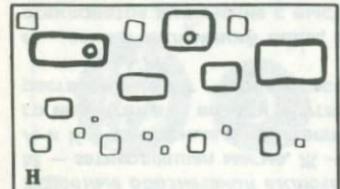
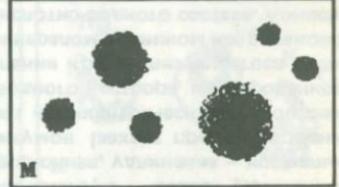
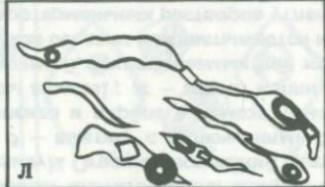
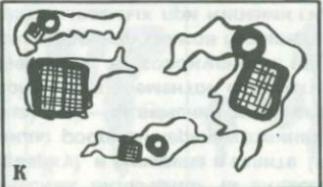
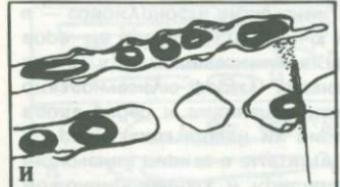
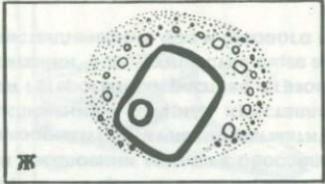
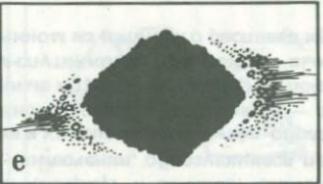
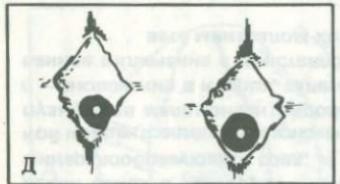
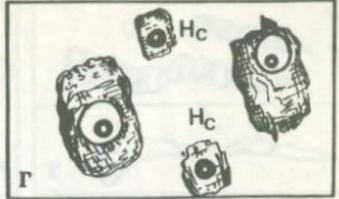
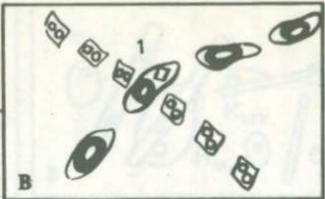
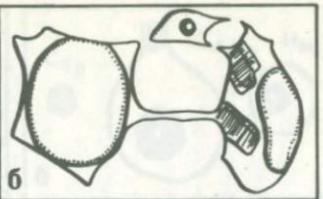
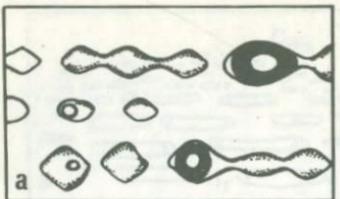


Рис. 1. Морфологические и фазовые особенности включений.

Условные обозначения включений: С -сопутствующие; К – комбинированные; Н – нормальные. Значения буквенных индексов: М – затвердевшая магма, Ж – жидкогообразные растворы разной концентрации, Г – газообразные растворы разной концентрации, А и К – аморфные и кристаллические сопутствующие фазы. Преобладающий состав этих фаз обозначается в виде дополнительного индекса: в – вода, у – углекислый газ, н – нефть, б – битум, с – стекло, к – кристаллы, в том числе р – рудные, л – легко-растворимые и т – труднорастворимые фазы. На первом месте в комбинированных включениях всегда указывается фаза минеральнообразующей среды.

а – захват включений воды, конденсированвшейся из газовой фазы в участках выклинивания трещин; б – комбинированное стекловатое включение с выступающей фазой титаномагнетита и отдельной ее кристаллик; в – синхронный захват стекловатых, комбинированных и кристаллических включений (в акцессорном апатите видны микровключения); г – захват удлиненных включений пирита в аметисте (вверху) и сильвина в галите (внизу). Огранка включений индукционная, удлинение – нормально к грани захватившей их пирамиды роста минерала-хозяина; д – аметист с включениями битумов (захват преимущественно вдоль ребер и вициналей кварца); е – включения хром-диопсида и пиропа в алмазе (имеют полицентрическую уплощенно-октаэдрическую форму, характерную для элементов скульптуры алмаза); ж – захват капли водного раствора, изолированного между кристаллическими включениями; з – совокупность включений, захватываемых при кипении кристаллизующегося раствора. На поверхности разных кристаллов-спутников пузырьки газа оседают и захватываются минералом-хозяином неодинаково; и – совокупность включений, захватываемых при кипении гидротермальных растворов углекислотно-водного состава. Концентрация солей в растворах низкая (вверху) и высокая (внизу); к – первичные включения газов, образующиеся при кипении минералообразующих сред; л – включения, образующиеся при расслоении магмы с обособлением в ней водных рассолов высокой концентрации; м – включения в кварце из пегматитов, образующиеся при кипении пегматитовой магмы с обособлением в ней пузырьков малоконцентрированного водного раствора; н – включения в лейките, кристаллизующемся из кипящего расплава; о – включения в кварце, залеченные в трещине, в которую попал гетерогенный расплав с газовыми пузырьками; п – комбинированное включение с кристаллом-спутником и пузырьком "выкипания"; р – сопутствующее включение, образованное при захвате минералом-хозяином из кипящего расплава кристаллических фаз и газового пузырька "выкипания".



Лист 2. Микрофлора почвы и физиология ее функционирования

Рис. 2. Развитие аномальных включений.

a — образование субсингенетических аномальных включений (расширение) первичных трубчатых включений, содержащих которых было гетерогенизировано к моменту расщепления; *b* — одна из конечных стадий расщепления включения уплощенного неравновесной формы на два самостоятельных включения с неодинаковым наполнением; *c* — перенаполнение двухфазового газово-жидкого включения (1), оказавшегося на пересечении с более поздней трещиной, в которой запечатлились трехфазовые включения рассолов; *2* — аномальные бальзамные включения (засасывание бальзама в вакуумированные газовые пузырьки расплавленных включений). Бальзам образует каемки вокруг газовых пузырьков; *d* — частичная разгеметизация стекловатых включений в кварце с появлением трещинок — "усиков"; *e, ж* — появление ореола дочерних включений в них в трещинах вокруг взорванных расплавленного (*e*) и газовожидкого (*ж*) включений; *з* — образование крупных дочерних включений вокруг материнских включений (в правом включении видна фаза-спутник); *и* — стекловатые включения первоначального в диапlecticком кварце, образовавшиеся в результате селективного плавления кристаллов-спутников при ударном метаморфизме кварца; *к, л* — образование аномальных включений при запечатывании трещин гетерогенизировавшимися рассоловами; *м* — радиктоевые включения в цеолите, развивающиеся по нозевну; *н* — появление газовых пузырьков в седиментационном гипсе; *о* — частичная утечка воды из плоских включений в гипсе по спайным капиллярным трещинам; *п* — газовые включения в натролите, образовавшиеся при диффузионной утечке вещества; *р* — аномализация расплавленного включения (в центре) с обособлением газовой фазы из-за односторонней миграции, моделируется при сверхвысоких градиентах температуры, искусственно создаваемых в микротермокамере

Особенно интересны сингенетические сопутствующие включения кипящих растворов и расплавов. Комплексное их изучение вместе с нормальными включениями, как известно, дает материалы о составе, агрегатном состоянии и плотности продуктов, выкипающих из растворов и расплавов, и позволяет без поправок на давление определять истинное давление по сопутствующим включениям и истинную температуру минералообразования — по $T_{\text{гом}}$ синхронных нормальных включений. В водных растворах в качестве флюидных продуктов при кипении чаще всего обособляется фаза, обогащенная углекислотой (см. рис. 1, *и*). В зависимости от давления кипящей водно-углекислотной системы обособляющиеся пузырьки представлены либо жидкобразной, либо газообразной CO_2 (соответственно, при высоком или низком давлении флюида).

Сопутствующие включения выкипающей CO_2 и нормальные сингенетические включения углекислотно-водного состава захватываются при одном и том же значении температуры (T) и давления (P). Поэтому T процесса можно определить непосредственно по насыщенному в момент захвата водному включению, а давление — по пересечению изохоры, соответствующей удельному объему включения CO_2 с изотермой, равной $T_{\text{гом}}$ водного включения. Плотность и агрегатное состояние обособляющейся CO_2 легко определяется в одних случаях криометрическим методом (по T гетерогенизации), в других — путем нагревания (по T частичной гомогенизации).

Следует подчеркнуть, что ранее

Р.Наккен, а позднее Э.Роддер, Г.Г. Леммлейн и другие ошибочно предлагали определять давление по пересечению изохор уклекислоты и чистой воды, исходящей из точки на двухфазовой кривой воды с температурой, равной $T_{\text{том}}$ водного включения. Однако они не учли, что водное включение на самом деле является водно-углекислотным и при нагревании изменяет свои параметры по линии двухфазового равновесия конкретной системы $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Момент ее гомогенизации соответствует T кипения и T захвата включений, на что указал В.А. Калюжный [5, с. 144–151]. Подобное кипение с обособлением пузырьков фазы CO_2 , почти чистой (из-за малой растворимости воды), фиксируется по включениям в кварце многих кварцевых жил, полиметаллических, золоторудных, кобальто-арсенидных, сурьмяных, реальгар-аурипигментовых и других месторождений.

При кипении расплавов обособляются различные среды. Обособляющийся флюид, особенно малоплотный, имеет малую минералообразующую роль. В связи с этим газообразные пузырьки флюида, образуя включения, часто сохраняют шаровидную форму. При быстром росте кристалла и отталкивании газовых пузырьков обычно образуются трубчатые и комбинированные формы (см. рис. 1, к).

Состав обособляющихся флюидов разнообразный: при низком давлении (в вулканических продуктах) чаще всего преобладает газообразная CO_2 с некоторым количеством воды и других газов. В плагиоклазе эвкритоподобных пород обнаружены сопутствующие включения азотно-водных смесей. Судя по этим включениям, захватываемым при высокой T , кипение расплава происходило при умеренном $P = 1,6 - 1,7 \cdot 10^8$ Па.

В интрапеллурических оливинах из базальтов и других пород широко распространены включения жидкой CO_2 . Они развиваются до $2,5 - 5 \cdot 10^8$ Па. По мнению Э.Роддера это соответствует кипению на глубинах до 16 км, если в данном случае справедливы оценки глубин по гидростатическому давлению столба магмы.

Для расплавов гранитоидов и пегматитов более характерно кипение с обособлением водных растворов, причем чаще не газообразных, а жидкогообразных. При высоких температурах кипения (например, в "гранитных" блоках о.Вознесения) описаны случаи обособления высококонцентрированных водно-солевых рассолов (см. рис. 1, л). В пегматитах были обнаружены сопутствующие включения водно-жидких растворов очень низкой концентрации (см. рис. 1, м), выкипающих из низкотемпературного пегматитового расплава при высоком давлении флюида (до $3 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^8$ Па).

Сравнение состава флюидной фазы расплавных включений и сопутствующих включений пузырьков водного флюида, показывает, что при кипении магмы происходила экстракция CO_2 и солей в выделяющийся водный флюид. Пегматитовая магма за счет удаления этих более трудно растворимых компонентов обогащалась водой и другими растворимыми компонентами. Для диагностики сопутствующих флюидных включений существенно то, что они имеют обычно большую $T_{\text{том}}$, чем флюидные обособления в нормальных расплавных раскристаллизованных включениях.

Возможно, что наблюдаемые в некоторых магматических минералах сопутствующие, существенно солевые и водно-солевые включения и включения CO_2 в ряде случаев также связаны с подобным явлением экстракции из магмы хуже растворимых веществ в пузырьки, обособляющиеся при кипении.

В пегматитах, кристаллизовавшихся при высоком давлении флюида, из расплава непосредственно выделяется тригональная модификация кварца. В этих пегматитах никогда не встречаются сотовые кварцы. Они характерны лишь для камерных пегматитов, сформированных при низком P (около $1 \cdot 10^8$ Па и ниже, о чем свидетельствует газообразное состояние сопутствующих включений). Сами сотовые кварцы, которые считались пневматолитовыми, из-за наличия в них первичных и мнимо-вторичных газовых включений в ряде случаев оказались явно магматическими, кристаллизовавшимися в надинверсионной области, и в них обнаружены расплавные включения. Для диагностики газовых и жидкых сопутствующих включений и отличия их от включений пневматолитовых (газовых) и гидротермальных (жидких) минералообразующих растворов существенно то, что сопутствующие включения обычно встречаются совместно с нормальными сингенетическими с ними включениями минералообразующих сред и комбинированными включениями (см. рис. 1 *и, л, м, н, о*), характеризующимися промежуточными фазовыми соотношениями.

Насыщенные растворы и расплавы в равновесных условиях обычно разделяются достаточно полно. При кристаллизации в таких насыщенных средах обычно захватываются только нормальные включения. Однако любые отклонения от равновесной кристаллизации приводят к вскипанию и захвату сопутствующих включений, если процесс кипения достаточно длителен, т.е. имеется внешний фактор, поддерживающий кипение: утечка вещества по трещинам, интенсивный теплоотвод, спад давления при подъеме растворов или магм, и т.п.

Определенный интерес представляет исследование сопутствующих кристаллических включений. Важной задачей часто является установление сингенетичности этих кристаллов-спутников с минералом-хозяином. Наиболее надежным доказательством синхронности обоих минералов является индукционная огранка кристаллических включений (см. рис. 1, *г*). По таким включениям часто устанавливаются равновесность и одновременность роста кварца в одних случаях с гётитом или гематитом, а в других — с пиритом. Подобные наблюдения за синхронными фазами позволяют делать выводы об окислительных условиях кристаллизации минерала-хозяина, который сам по себе не является индикатором этих условий.

Кристаллы-спутники часто сами содержат включения расплавов и растворов (см. рис. 1, *в*). Это позволяет судить о температурах их кристаллизации, а также о последовательности кристаллизации минералов. Например, акцессорный апатит в гранитных расплавах иногда кристаллизуется на десятки и даже сотни градусов выше температур кристаллизации субсолидусного позднего кварца. Реже первичные сопутствующие

кристаллические включения и их агрегаты, захватываясь в виде включений, приобретают не собственную огранку, а огранку минерала-хозяина. Например, парагенные с алмазом включения граната, оливина и пироксена приобретают чуждую им уплощенную октаэдрическую форму алмаза (см. рис. 1, е), а включения серы в галите имеют форму кубиков, и т.д.

В виде кристаллических включений иногда сохраняются минералы, которые в природных процессах обычно растворяются или замещаются другими минералами и поэтому не сохраняются. Так, долго было неясно отсутствие портландита (известка) в карбонатитах. В то же время этот минерал является обычным минералом при моделировании процессов карбонатитообразования. Недавно в виде кристаллических включений портландит был обнаружен Н.М. Подгорных также и в природных карбонатитах. Это же относится и ко многим другим минералам, которые образуются в узких физико-химических условиях и уничтожаются при иных условиях. Примером являются многие алюмофториды и более растворимые галоидные соединения (галит и др.).

Вторичная аномализация включений требует особого рассмотрения. Субсингенетическая аномализация включений часто проявляется при заливании трещин в кристаллах (см. рис. 2, б, к) и при преобразовании трубчатых и удлиненных включений вследствие их расщепления (расщупывания) на отдельные части с более равновесными формами (см. рис. 2, а, л). Такие включения непригодны для использования их $T_{\text{гом}}$ для целей термометрии. Аномализация их проявляется в тех случаях, когда захваченная среда была исходно гетерогенна или успела гетерогенизоваться к моменту расщепления отдельных включений. Выявление таких включений с варьирующими фазовыми соотношениями без понимания сути явления длительное время дискредитировало метод термометрии по включениям. Чаще всего это явление в природных образцах наблюдается среди поздних включений. Так в магматических минералах это явление более характерно для вторичных газово-жидких включений.

Часто дебатируется вопрос о влиянии каёмок родственного вещества на точность определения $T_{\text{гом}}$ включений. Если это вещество при нагревании не будет полностью растворяться, то эти включения будут давать завышенные $T_{\text{гом}}$, что и наблюдается при быстро проводимых опытах. Однако экспериментально можно определить темп опыта, необходимый для растворения каёмок и получения стабилизированных $T_{\text{гом}}$. Даже для кислых расплавов необходима выдержка при температурах, близких к $T_{\text{гом}}$, не превышающая нескольких часов.

Затем следует упомянуть субсингенетические и эпигенетические газово-жидкие включения смешанного типа. Они известны также под названием перенаполненных включений [9, 10]. Эпизодическое появление таких включений в разновозрастных группах часто позволяет разобраться в возрастных соотношениях включений, приуроченных к пересекающимся трещинам, а соответственно, и в определенных изменениях состава минералообразующих сред. Перенаполненные включения обращают на себя внимание при рассмотрении конкретной группы синхронных включений тем, что они обладают морфологией, характерной для этой группы,

а по фазовым соотношениям аномальны (резко отличны от них) : они оказываются идентичными включениями, приуроченным к более поздним трещинам (см. рис. 2, в). В этом смысле такие включения, аномальные по отношению к неперенаполненным включениям, по отношению к новообразованной группе включений являются обычными нормальными. Эта разновидность газово-жидких включений пригодна для термометрии.

Перенаполненные вновь загерметизированные включения иногда можно использовать в качестве геобарометров. Например, крупные включения водных растворов в ксенолитах кварца, попавших в базальтовый расплав, обычно перенаполняются углекислотой. При этом вокруг этих включений образуются ореолы дочерних расплавных включений, трассирующих зоны залеченных трещин. Так как температура прогрева ксенолитов известна (по вторичным расплавным включениям), по перенаполненным включениям можно оценить давление CO_2 .

В случае расплавных включений частичная или полная их разгерметизация обычно делает включения непригодными для термометрии. Из-за разгерметизации относительно крупных расплавных включений в процессе опыта часто наблюдается парадоксальная картина: для более низкотемпературных объектов, кристаллизовавшихся из более обводненных расплавов, получаются более высокие температуры гомогенизации. Это объясняется тем, что при разгерметизации включений, более богатых водой и ее утечке происходит более резкое изменение коэффициента объемного расширения расплава. Чтобы воспрепятствовать разгерметизации крупных включений, проводятся опыты с внешним противодавлением.

Широко развиты процессы эпигенетической аномализации. Интересным примером неполнонарушенных аномальных включений являются включения промерзания. Их возникновение связано с замораживанием водных растворов. Замораживание включений сопровождается кристаллизацией льда. Этот процесс характеризуется большим объемным эффектом, что приводит к разрыву низкотемпературных включений (с небольшими газовыми пузырьками). Это особенно характерно для минералов низкой прочности (гипса, барита, кальцита). Частичная разгерметизация включений была обнаружена в образцах этих минералов, отобранных из приповерхностных участков, промораживаемых зимой, и в образцах зон вечной мерзлоты. Это же явление было промоделировано экспериментально при криометрических исследованиях. Повторная гомогенизация таких включений после промораживания и частичной разгерметизации, дает более высокие $T_{\text{гом}}$ включений. Так, в баритах ртутного месторождения в Туве после природного промораживания включения дают $T_{\text{гом}} = 120^\circ\text{C}$ вместо 60°C , характерных для нормальных включений*. При этом все $T_{\text{гом}}$ таких одинаковых по размеру аномализованных включений одинаковы. Это может привести к ошибочному отнесению таких включений к нормальным. Особую осторожность следует соблюдать при изучении включений в сравнительно легко растворимых минералах, в которых следы частичной криогенной разгерметизации легко залечиваются.

* Замеры и данные А.С. Борисенко.

Для предотвращения ошибок в определении $T_{\text{том}}$ необходимо изучать либо более мелкие неаномализованные включения, синхронные с включениями промораживания, либо отбирать материал на более глубоких горизонтах вне зон воздействия холода.

К неполнонарушенным включениям примыкают известные *взорванные включения*. Они обычно сопровождаются ореолами радиальных трещин или залеченных в них дочерних включений, в которых находится часть вещества, удаленного при взрыве из материнского включения. Взрывание "материнских" включений, как правило, вызывается повторными природными перегревами при поступлении в зону кристаллизации новых порций растворов. Взрывание с частичной разгерметизацией расплавных включений в природных условиях иногда происходит не только в связи с перегревом, но и при их охлаждении в условиях резкого сброса внешнего давления в магматическом очаге или подводящем канале, вследствие резкого повышения флюидного давления внутри включения при субсолидусных температурах. Это характерно для крупных, особенно раскристаллизованных включений водонасыщенных расплавов.

Эпигенетическая аномализация содержимого включений часто связана также с диффузионной утечкой вещества. Газовые *диффузионные включения* особенно характерны для большинства цеолитов. Однако в главных породообразующих минералах этот процесс идет настолько слабо, что масштабы изменения состава включений практически не сказываются на коэффициентах объемного расширения растворов или расплавов во включениях при их нагревании. Поэтому измеряемые $T_{\text{том}}$ мало отличаются от истинных $T_{\text{том}}$, что подтверждается экспериментальными проверками на искусственных включениях и специально поставленных опытах с герметичными природными включениями. Вместе с тем интенсификация сквозьрешеточной диффузии может быть вызвана искусственно: созданием высокого окислительного или электрического потенциала и других экстремальных условий.

При замещении магматических минералов, содержащих расплавные включения, в новообразованных метасоматических минералах сохраняются *реликтовые включения*. Состав реликтовых включений может несколько видоизменяться, но морфологические черты исходных включений иногда сохраняются без заметных изменений. Такие несомненно реликтовые включения наблюдались Т.Ю. Базаровой в цеолитах, замещающих магматический нозеан. Внешне они мало отличаются от исходных расплавных включений в первичном нозеане (см. рис. 2, м).

Ранее в качестве реликтовых включений неоднократно описывались кварцевые (или полевошпатово-кварцевые?) включения в альбите, замещающем блоковый микроклин из пегматитов. Однако однозначных доказательств такой природы этих включений не приводилось. Вероятно, эти кристаллические образования не являются реликтами раскристаллизованных пегматитовых магм.

Специфическим видом эпигенетических аномальных включений являются *включения переплавления*. Они образуются при локальном плавлении самого минерала-хозяина или содержащихся в нем кристалличес-

ских фаз. Такое плавление наблюдается при ударах молнии, подземных пожарах, ударных воздействиях космических тел, текститообразовании, приконтактовом термометаморфизме вмещающих пород и ксенолитов. В частности, для минералов астроблем, испытавших ударное воздействие и, как следствие, высокое динамическое давление и температуру, очень характерным признаком является развитие планарных трансляционных структур и более интенсивных изменений. Они приводят к образованию участков диаплектических стекол (из-за механической изотропизации без плавления минерала). Затем происходит плавление и образуются настоящие стекла. Стекла плавления образуются сначала локально за счет наиболее низкоплавких минералов (см. рис. 2, и). Такие стекловатые включения известны в диаплектических кварцевых стеклах, где они образовались при селективном плавлении кристаллических включений, содержащихся в исходном кварце (наблюдения С.А. Вишневского). В участках, где переплавленные включения пересекались трещинками, часть расплава выдавливалась из включений. При последующем охлаждении в расплаве появлялись газовые усадочные полости.

В участках, более высокого динамического давления происходило полное переплавление отдельных минералов и даже пород с образованием неравновесных стекол (маскелинитового, лешательеритового и прочих экзотических составов). Подобные явления — одно из проявлений более общего процесса автодиспергации, рассматривавшихся еще Г.Л. Поспеловым. Такие же включения импактного происхождения наблюдались в образцах Луны и метеоритов. В частности, Э. Роддером в лунных образцах были отмечены включения со стеклами плагиоклазового (маскелинитового) состава, несомненно связанные с ударными воздействиями.

Этим же путем могут образоваться аномальные псевдоликвационные включения с несколькими неравновесными застеклованными силикатными фазами несмесимых расплавов. Внешне они могут быть сходны с нормальными и комбинированными истинно ликвационными включениями с равновесными застеклованными фазами. Эти типы включений пока изучены недостаточно детально, а в их возникновении много неясного и спорного.

На ликвационные включения очень похожи аномальные "бальзамные" включения, которые образуются при изготовлении препаратов вследствие разгерметизации расплавных включений (см. рис. 2, г). Бальзам засасывается лишь в те расплавные включения, в которых газовая фаза имеет пониженное давление. По соотношению диаметров бальзамной фазы, занимающей полость бывшего газового пузырька, и сжавшегося газового пузырька можно судить о величине флюидного давления во включениях при температуре изготовления препарата.

Известны описания локальной миграции мельчайших газово-жидких включений в легкорастворимых минералах и их объединения с более крупными материнскими включениями, являющимися внутренними источниками энергии [6]. При объединении родственных включений это не сказывается на их температуре гомогенизации. Другие варианты ведут к аномализации.

Достаточно большой материал посвящен аномализации расплавных включений и газово-жидких включений вследствие их направленной односторонней миграции. В силикатах и других труднорастворимых минералах такая односторонняя миграция в заметных масштабах осуществляется лишь при аномально больших градиентах температуры. Экспериментально процесс легко моделируется с газово-жидкими включениями в легкорастворимых минералах. Создавая такие поля, удается моделировать также миграцию расплавных включений в сторону внешнего источника тепла (за счет подплавления минерала-хозяина в перегретой части включения и отложения вещества в более холодной). При этом газовая или кристаллическая фазы иногда оказывались даже за пределами расплавного включения (см. рис. 2, р.). Но даже при этих градиентах аномализации чаще не происходит. Зато газовые пузырьки во включениях приобретают одностороннее расположение и оказываются выдвинутыми в минерал-хозяин со стороны более холодного участка, подобно левому включению на рис. 2, р. Такое одностороннее расположение газовых пузырьков в природных объектах встречается в исключительных случаях. Даже в минералах из приповерхностных даек и лавовых потоков, для которых характерны максимальные природные температурные градиенты, такое расположение газовой фазы является редкостью. В плутонических породах, судя по сохранности и беспорядочности расположения флюидной фазы расплавных включений, этот процесс вообще не наблюдался, хотя фактор геологического времени мог здесь проявиться максимально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакуменко И.Т. О первичных включениях в магматогенных минералах и начальных экспериментах с ними. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1965, с. 100 — 106.
2. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972.
3. Ермаков Н.П. Информационные ряды и значение сопутствующих включений в минералах интрузивных пород и руд. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., Наука, 1978, с. 5 — 10.
4. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия, М., Недра, 1979.
5. Калюжный В.А. Методи вивчення багатофазових включень у мінералах. Київ, Вид-во АН УРСР, 1960.
6. Леммлейн Г.Г. Образование и преобразование включений. — В кн.: Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973, с. 168 — 217.
7. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск, Наука, 1975, с. 217.
8. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезис мінералів лейкотіті в заноришевого типу України. Київ, Наукова думка, 1971.
9. Петриченко О.И. Атлас микровключений в минералах галогенных пород. Киев, Наукова думка, 1977.
10. Смит Ф.Г. Геологическая термометрия по включениям в минералах. М., Изд-во иностр. лит., 1956.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Среди методов, которые могут дать надежную количественную информацию о природных процессах кристаллизации минералов и об условиях формирования месторождений полезных ископаемых, все большее развитие получают методы изучения микроподключений минералообразующих сред [1, 5, 7]. Известно, что в настоящее время наиболее широко и успешно применяется метод гомогенизации включений, основы которого были заложены английским ученым Г. Сорби в середине XIX в.; второе рождение этого метода, практически после полного забвения, связано с именем Н.П. Ермакова и приурочено уже к середине XX в. К 1981 г. число всех опубликованных работ по исследованиям минералообразующих сред достигло внушительной цифры (5000). Показательно, что метод гомогенизации применялся примерно для 45 % этих работ. Для сравнения отметим, что вопросы декрепитации (растрескивания) включений отражены лишь в 12 % работ.

Применяя метод гомогенизации, исследователь в каждом случае обязан выполнить три условия:

- 1) правильный выбор материала для проведения гомогенизации;
- 2) правильное и точное проведение процесса гомогенизации;
- 3) корректное использование результатов гомогенизации.

Наша задача, следовательно, заключается не в рассмотрении какого-то нового материала или новой методики; она сводится лишь к тому, чтобы еще раз обратить внимание на некоторые практические особенности правильного применения метода гомогенизации при поисках и изучении месторождений полезных ископаемых. В этой связи остановимся на некоторых аспектах использования метода применительно лишь к гидротермальным процессам, не затрагивая методику исследования расплавных включений.

Рассмотрим эти три вопроса последовательно. 1. Обычно любое изучение образцов должно начинаться с их макроскопического исследования с целью выяснения особенностей взаимоотношений минералов между собой. Такие детальные наблюдения помогают в дальнейшем как при исследовании самих микроподключений, так и особенно при интерпретации полученных по включениям результатов. 2. Тщательное микроскопическое изучение препаратов. По-видимому, не менее 70 – 80 % времени при исследовании включений в образце должно тратиться на этом этапе, поскольку приходится выяснять самые главные моменты: разделение включений на типы по времени их формирования и по их фазовому составу, выявление возможных аномальных включений (расщущированные, разгерметизированные и ряд других). Подробная характеристика аномальных включений приведена в монографии Н.П. Ермакова [1]. Очень важно удостовериться в том, что минералообразующая среда во включении в

момент его изоляции была гомогенной. Если происходит вскипание раствора с отделением газовых пузырьков, то возникает вероятность захвата во включении гетерогенного материала (жидкость + газ). Естественно, что в этом случае температуры гомогенизации будут значительно завышены по сравнению с температурой кристаллизации. Такие завышенные на 50 – 100 °С результаты получены, например, Б.А. Дороговиным для Джидинского вольфрамового месторождения в Забайкалье [15]. Большую опасность могут представлять случаи попадания во включения минералов-спутников и возникновения комбинированных включений. При этом неизбежно произойдет не только значительное завышение температур, но и возникнут ошибочные генетические выводы о составе минералообразующей среды. Здесь придется, к сожалению, остановиться на целой серии работ Л.С.Пузанова, опубликованных в последние годы [10 – 13]. Судя по описанию включений, их зарисовкам и фотографиям, гомогенизации были подвергнуты комбинированные включения с минералами-спутниками, в первую очередь карбонатами, а также гематитом, ангидритом и рядом других. В результате был сделан ошибочный вывод о формировании флюоритовых месторождений из расплавов при температурах 800 – 870 °С. Ошибочность полученных результатов установлена сейчас А.И. Парцевским и А.И. Бебиком (соавторы одной из этих работ Л.С. Пузанова). Внимательное повторное исследование включений в тех же образцах позволило им теперь [8] сделать вывод о наличии в многофазовых включениях минералов-спутников и прийти к принципиально новому выводу о формировании этого месторождения гидротермальными растворами с основным выделением флюорита в интервале 280 – 240 °С.

2. Вопрос о наиболее правильном и точном проведении процесса гомогенизации неоднократно освещался в литературе [2 – 4, 9, 16, 17]. Отметим основное. Чем выше температура гомогенизации, тем с большими трудностями она замеряется. В настоящее время описаны включения гидротермальных растворов, температуры гомогенизации которых достигают 850 – 950 °С. Необходимо, не жалея времени, самым тщательным образом проэталонировать каждую новую термокамеру вместе с измерительным прибором и периодически повторять эту эталонировку. Как показали результаты проведенного нами сопоставления термометрических измерений газово-жидких включений в искусственных кристаллах кварца [4], большинство исследователей замеряют температуру гомогенизации при 300 – 350 °С с точностью не ниже 2 %, однако некоторые исследователи из-за недостаточной эталонировки термокамер получают существенно ошибочные результаты. В ближайшее время необходимо создать эталоны с искусственными включениями, имеющими температуры гомогенизации порядка 500 – 700 °С.

В процессе проведения гомогенизации включений необходимо постоянно следить за герметичностью включений, поскольку даже небольшая частичная разгерметизация включений может привести к заметному завышению результатов. Очень важно правильно выбрать скорость нагревания препарата. Если равновесие двух фаз – газа и водного раствора – дос-

тигается во включениях очень быстро, особенно при высоких температурах, то время достижения равновесия твердой фазы и водного раствора очень различно для разных фаз. Известно, что во включениях встречаются как легкорастворимые фазы (например, хлориды натрия и калия), так и труднорастворимые (кварц, флюорит, сульфаты, рудные минералы, такие, как магнетит, гематит и др.). Для труднорастворимых фаз появляется вероятность существенного завышения температуры гомогенизации из-за недоучета кинетики их растворения. В большинстве опубликованных работ по гомогенизации многофазовых включений с твердыми фазами отсутствуют сведения о времени проведения эксперимента.

Рассматривая работы экспериментаторов, не связанные с исследованиями включений в минералах, нетрудно заметить, что почти в каждой публикации обязательно указывается точность полученных результатов (т.е. оценка точности представляет неотъемлемую составную часть этих исследований). В большинстве опубликованных работ по включениям в минералах, которые тоже являются экспериментами, но уже с природными микроавтоклавами, оценка точности не производится или, по крайней мере, не публикуется.

Необходимо добавить, что иногда в работах по исследованию включений углекислоты приводятся средние температуры между гомогенизацией и гетерогенизацией включений. По этой средней температуре оценивается плотность углекислоты, которая далее используется для расчета давления. Следует обратить внимание на ошибочность такого пути. Необходимо, конечно, при расчетах принимать за отправные только температуры гомогенизации включений, так как известно, что гетерогенизация системы обычно происходит в метастабильной области.

3. Наиболее объективные данные об агрегатном состоянии минералообразующих сред дают визуальные наблюдения температур гомогенизации. Такие наблюдения позволяют однозначно отмечать, например, случаи вскипания, гетерогенизации флюидов, что фиксируется по наличию в одних зонах роста включений, гомогенизирующихся как в жидкую, так и в газовую фазы. Здесь следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Нередко некоторые исследователи, увидев включения, гомогенизирующиеся в газовую fazу, делают вывод о наличии ранних высокотемпературных пневматолитовых процессов. Однако такие включения могут быть лишь свидетелями вскипания гидротермальных растворов. Очень часто устанавливается, что существенно газовые включения являются не малоплотным (менее $0,2 \text{ г}/\text{см}^3$) водным паром, что указывало бы на малые давления минералообразования, а высокоплотным ($0,5 - 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$) углекислым газом, что указывает на большие давления минералообразования.

Получив точные значения температур гомогенизации, надо все время помнить, что эти значения не являются температурами кристаллизации минералов, а дают надежную информацию лишь о минимальных температурах изучаемых процессов. Разница зависит от давления, состава и концентрации минералообразующей среды в момент кристаллизации. Многочисленные экспериментальные работы, проведенные в широком интервале

температур и давлений с растворами разного состава и разной концентрации, показали, что максимальное влияние на поправку к температуре гомогенизации оказывает давление. А давление, как показывает опыт изучения месторождений полезных ископаемых, один из наиболее мобильных факторов рудообразования [6]. Об этом часто забывают исследователи, когда, получив некоторое завышение (обычно на 20–50 °С) температур гомогенизации для более поздних стадий, они делают вывод о поступлении более высокотемпературных растворов, т.е. температуры гомогенизации приравниваются к температурам кристаллизации. Такой вывод, безусловно, не однозначен, так как повышение температуры гомогенизации произойдет и при падении давления, но при сохранении постоянной температуры кристаллизации.

Получая точные значения температур гомогенизации конкретных водно-солевых систем, надо учитывать, что экстраполяция параметров вне области измерения должна основываться на строгих физико-химических свойствах этих систем. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по изучению взаимозависимостей основных термодинамических параметров систем, близких по составу к содержащему газово-жидких включений в минералах. Например, для растворов NaCl получены надежные экспериментальные *PVT*-данные, дающие значения температур до 550 °С, давлений $2 \cdot 10^8$ Па и концентрации раствора 50 вес. % [14, 18] -

В вопросе, касающемся существенного занижения температур гомогенизации включений с жидкой углекислотой по сравнению с температурами образования, у некоторых исследователей до сих пор нет ясности. Действительно, если взять два автоклава с одинаковым наполнением, например 80 об. % воды и 20 об. % газа, но создать разный состав – для первого $H_2O - CO_2$, для второго $H_2O - NaCl$, то температура гомогенизации в автоклаве с углекислотой будет ниже, чем в автоклаве с солевым раствором. Однако при этом следует учесть, что давление в момент гомогенизации в первом автоклаве будет гораздо выше, чем во втором, следовательно, поправки на давление для получения температур образования для водно-углекислых систем будут гораздо меньше.

В заключение хотелось бы выразить уверенность в том, что правильное применение одного из основных методов исследований включений минералообразующих сред – метода гомогенизации – приведет к еще большим успехам в практике поисков и изучении месторождений полезных ископаемых, в создании современной теории рудообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972.
2. Калюжный В.А. Усовершенствованная микротермокамера для анализа жидких включений. – Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пылезосыря, 1958, т. 2, вып. 2, с. 43 – 47.
3. Кормушин В.А. К метрологии метода гомогенизации газово-жидких включений. Алма-Ата, КазИМС, 1978.

4. Наумов В.Б. Результаты проведенных в лабораториях СССР термометрических измерений включений в эталонных образцах кварца. — Геохимия, 1976, № 7, с. 1109 — 1112.
5. Наумов В.Б., Наумов Г.Б. Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции. — Геохимия, 1980, № 10, с. 1450 — 1460.
6. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования. — Геология рудных месторождений, 1977, № 1, с. 13 — 23.
7. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Включения в минералах как источник информации в изучении геологических процессов. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М., 1980, с. 178 — 195.
8. Парцевский А.И., Бебик А.И. К вопросу о генезисе Самодумовского месторождения флюорита (Центральный Алдан). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 7, с. 101 — 106.
9. Пашков Ю.Н., Тимофеев А.В., Котов Е.И. Анализ возможных ошибок при измерении температур гомогенизации. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т.2. М., 1968, с. 236 — 243.
10. Пузанов Л.С. О расплавно-пневматитовом флюоритообразовании на Центральном Алдане. — Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1213 — 1216.
11. Пузанов Л.С., Парцевский А.И. О генетическом типе Селигдарского месторождения апатита (Центральный Алдан). — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 1, с. 179 — 182.
12. Пузанов Л.С., Парцевский А.И., Бебик А.И. О магматическом типе плавикошпатового оруденения на Алдане. — Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 3, с. 704 — 707.
13. Пузанов Л.С., Парцевский А.И., Кашинцева Е.Н. О двух разновидностях высокотемпературного ангидрита на Селигградском месторождении апатита. — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1170 — 1172.
14. Урсова М.А. Объемные свойства водных растворов хлорида натрия при повышенных температурах и давлениях. — Журнал неорганической химии, 1975, т. 20, № 11, с. 3103 — 3110.
15. Хетчиков Л.Н., Онтоев Д.О., Дороговин Б.А. Некоторые генетические особенности редкометальных месторождений Забайкалья по данным изучения газовождущих включений в кварце. — Геология рудных месторождений, 1970, № 4, с. 71 — 83.
16. Чупин В.П. Ошибки при измерении температур гомогенизации включений и приемы их устранения. — В кн.: Минералогия эндогенных образований, Новосибирск, 1974, с. 137 — 145.
17. Larson L.T., Miller J.D., Nadeau J.E., Roedder E. Two sources of error in low temperature inclusion homogenization determination, and corrections on published temperatures for the East Tennessee and Laisvall Deposits. Econ. Geol., 1973, v. 68, N 1, p. 113 — 116.
18. Potter R.W. II, Brown D.L. The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500 °C at pressures up to 2000 bars based on regression of available data in the literature. Geol. Surv. Bull., 1977, 1421 — C, 36 р.

ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ РАЗНОФАЗОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ

Совместное нахождение существенно различающихся по фазовому составу первичных включений в минералах различного генезиса развито довольно широко и объясняется различными причинами*. Так сообщества газово-жидких включений водных растворов и включений с углекислотой свидетельствуют о гетерогенном состоянии водно-углекислых гидротерм, что подтверждается экспериментальным изучением системы $H_2O - CO_2$ в широком интервале PTX -значений. Низкая растворимость углеводородов в гидротермальных растворах обусловливает их неоднородность и, как следствие, возникновение газово-жидких и разнонаполненных водно-углеводородных включений. Резкий спад давления и температуры может вызвать вскипание растворов – в результате в одной зоне роста образующихся кристаллов будут консервироваться жидкогазовые и газово-жидкие включения. Аналогичные сообщества сингенетических включений будут возникать при конденсации газообразных эманаций с уменьшением температуры [4].

Совместное присутствие разнофазовых включений известно и в магматогенных минералах. Магматическая дистилляция вызывается падением давления при разрядке геотектонических напряжений или при подъеме магмы на относительно высокие этажи земной коры. Обособление флюидных составляющих в изначально гомогенных расплавах также может происходить за счет обогащения летучими остаточными жидкостями в процессе кристаллизации. В этих случаях образование минералов будет сопровождаться пленением реликтов этих магматических флюидов в виде газовых, нередко углекислых, или газово-жидких включений наряду с обычными затвердевшими. Реальность одновременной консервации капелек расплава и флюидных фаз в виде включений была показана экспериментально [2,11]. Согласно Л.Н. Хетчикову, при избыточном содержании газовой фазы в расплаве и сравнительно большой скорости кристаллизации возникают промежуточные по составу между раскристаллизованными и газово-жидкими разновидностями типы включений, содержащие 10–40 % твердых фаз. По-видимому, этой причиной следует объяснить сопонхождение первичных затвердевших и кристаллофлюидных включений в зернах одного минерала.

Еще одна возможность образования неоднородных по составу включений обусловливается расслоением (микроликвиацией) магматических расплавов на несмешивающиеся жидкости, которые совместно захватывают

* Не рассматриваются минералы заведомо гетерогенного происхождения, характеризующиеся набором включений от раскристаллизованных до газово-жидких [3].

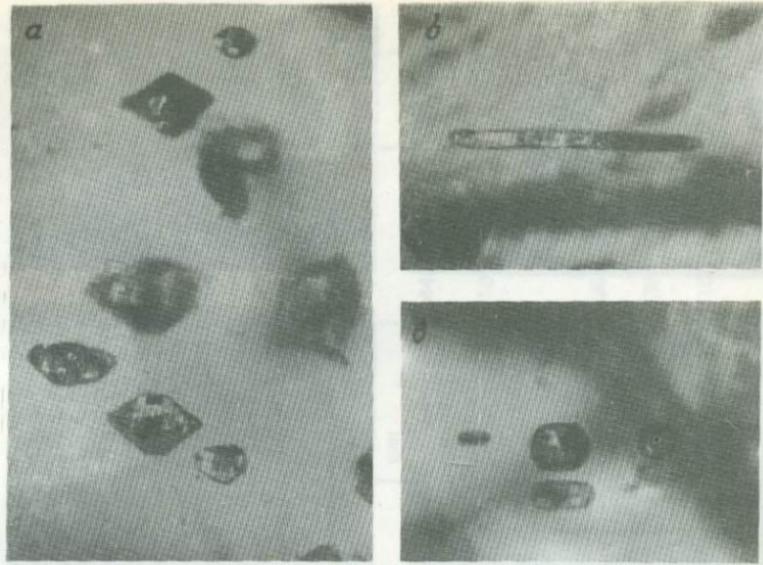


Рис. 1. Раскристаллизованные включения.

а — в форстерите, *б* — единичные в апатите, *в* — групповые в апатите

ся растущим кристаллом. Включения ликвационного типа были изучены как в синтетических [6], так и в природных минералах [9].

На основании изложенного следует признать, что сообщества первичных включений, резко различных по фазовому составу, возникают главным образом в связи с гетерогенностью минералообразующих растворов и расплавов. Значительно реже встречаются разнофазовые включения в различных минералах одной парагенетической ассоциации. Наиболее существенное различие в составе включений установлено в сосуществующих минералах из пород карбонатитовых комплексов [8]. Так, например, для форстеритов и апатитов из апатит-магнетитовых руд и карбонатитов, которые относятся ко II стадии карбонатитового процесса, это различие настолько разительно, что бросается в глаза даже при беглом просмотре препаратов.

Тщательное изучение большого числа образцов показало присутствие в форстерите только расплавных включений, состоящих из кристаллических фаз и незначительного количества (обычно 5 – 10, редко до 15 %) флюидных компонентов (рис. 1, *а*). В противоположность форстериту, апатит характеризуется широкой гаммой включений от раскристаллизованных до газово-жидких и даже существенно газовых. Они встречаются по одиночке (рис. 1, *б*, 2, *а*, *в*) или образуют группы с выдержаным фазовым составом (рис. 1, *в*, 2, *б*, *г*). Однако наиболее типично сонахождение в одном зерне апатита в непосредственном соседстве друг с другом всех перечисленных разновидностей включений. Такая картина наблюдается

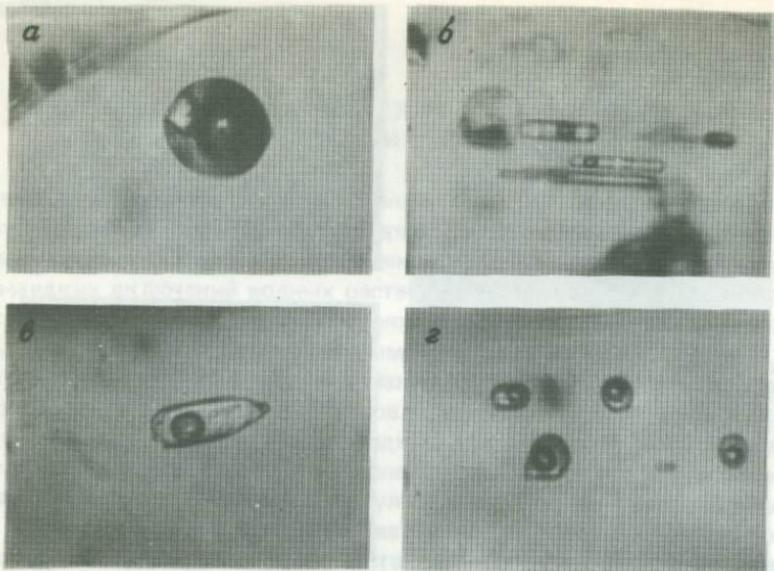


Рис. 2. Включения в апатите.

а — единичное многофазовое, б — групповые многофазовые; в — единичное газово-жидкое; г — групповые газово-жидкие

в форстеритах и апатитах из карбонатитовых образований Кольского полуострова, Полярной Сибири, Якутии, Восточного Саяна, Финляндии (Сокли), Бразилии (Якупиранга). Следовательно, это не случайное, а закономерное проявление не совсем обычных условий минералообразования.

Анализируя приведенные факты, следует указать на парагенность* сравниваемых форстеритов и апатитов, что доказывается: 1) выдержанностью качественного минерального состава изученных руд и карбонатитов, сложенных единой ассоциацией форстерит (или гумит) + флогопит (или тетраферрифлогопит) + магнетит + апатит + кальцит \pm доломит (установлено при детальных минералого-петрографических исследованиях и крупномасштабном геологическом картировании); 2) отсутствием между форстеритом и апатитом реакционных взаимоотношений и морфологических признаков вторичного развития апатита, хотя по наблюдениям в образцах и шлифах видно, что его выделение заканчивалось позднее форстерита; 3) близостью физических и химических свойств всех вышеупомянутых породообразующих минералов, независимо от их количественных соотношений и принадлежности к различным зонам полизональных тел.

*Под парагенностью понимается сопроисхождение, т.е. закономерное возникновение сообществ минералов в рамках одного процесса с общими физико-химическими параметрами.

Таблица 1

**Разнофазовые первичные включения в существующих форстеритах и апатитах
из карбонатитовых образований**

Порода	Минерал	Характеристика включений			
		тип включений и фазовый состав, %	частота встречаемости	T начала плавления (расщепления) твердых фаз, °C	T _{гом'} , °C
1	2	3	4	5	6
Апатит-форстеритовая, форстерит-магнетитовая, апатит-форстерит (гумит)-магнетитовая, кальцит-форстерит-магнетитовая	Форстерит	Раскристаллизованные K ₈₅₋₉₅ + Ж ₀₋₅ + Г ₅₋₁₀	Только этот тип	430 – 540	765 – 900
	Апатит	Раскристаллизованные K ₈₅₋₉₅ + Ж ₀₋₁₀ + Г ₃₋₁₀	Редко	440 – 500	680 – 790
		Жидкие многофазовые K ₁₀₋₂₀ + Ж ₅₅₋₈₀ + Г ₅₋₂₅	Очень часто	100 – 120	330 – 480
		Газово-жидкие Ж ₇₅₋₉₅ + Г ₅₋₂₅	Очень часто		180 – 395
	Форстерит	Раскристаллизованные K ₈₀₋₉₀ + Ж ₅₋₁₅ + Г ₅₋₁₅	Только этот тип	380 – 510	740 – 820
	Апатит	Раскристаллизованные K ₈₅₋₉₀ + Ж ₅₋₁₀ + Г ₅₋₁₀	Редко	380 – 470	680 – 790
Форстерит (гумит)-кальцитовый, флогопит (тетраферрифлогопит)-кальцитовый карбонатит		Жидкие многофазовые K ₁₀₋₂₀ + Ж ₆₅₋₈₀ + Г ₁₀₋₂₀	Часто	100 – 130	320 – 465
		Газово-жидкие Ж ₇₅₋₉₅ + Г ₅₋₂₅	Очень часто		170 – 450

К – кристаллические фазы, Ж – жидкие фазы (водный раствор, углекислота), Г – газовая фаза.

Для рассматриваемых включений также надежно установлена первичная генетическая природа [8]. Характеристика этих включений приведена в табл. 1. Здесь необходимо отметить, что в апатитах постоянно присутствуют кристаллофлюидные включения, промежуточные по фазовому составу между затвердевшими и жидкими многофазовыми; эти включения не удалось довести до полной гомогенизации, так как они взрывались или сами или из-за декрепитации соседних многофазовых и газово-жидких включений. Температуры гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) (см. табл. 1) были получены по тем сообществам включений, для которых устанавливались выдержанность фазового состава, единообразие фазовых превращений при нагревании в термокамере, сравнительно узкие интервалы $T_{\text{гом}}$ и совпадение этих температур при повторных замерах.

В совокупности перечисленные характеристики подтверждают нормальность включений. Тем не менее важно отметить, что различия в фазовом составе и значениях $T_{\text{гом}}$ не всегда свидетельствуют об аномальности включений. Действительно, на основании диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ было показано [13], что при фиксированных T и P растущим кристаллом захватываются включения двух видов — жидкые многофазовые с раствором большой плотности и концентрации (например, 40 %) и флюидные небольшой плотности и солености (соответственно 5 %). И хотя оба вида включений консервируются при одной температуре, разница в $T_{\text{гом}}$ между ними может достигать 300 °С и более в силу того, что захват включений происходил не мгновенно, а на некотором временном интервале при постоянно меняющемся составе флюидов [13]. Экспериментальным путем установлено, что в системе силикат — NaCl — вода в равновесии с силикатным расплавом могут находиться две флюидные фазы, различающиеся по плотности и концентрации легкорастворимого компонента (NaCl), а кристаллизация такой гетерогенной системы приводит к захвату трех видов включений — затвердевших, кристаллофлюидных с твердыми фазами в виде галита и газово-жидких [7, 12]. Поскольку в апатитах существуют все перечисленные разновидности включений, и к тому же многофазовые включения содержат в качестве твердой фазы, как правило, галит, а в водной фазе газово-жидких включений преобладает NaCl (определен методом водных вытяжек), приведенные примеры вполне пригодны для объяснения сонахождения в одном кристалле нормальных включений, различающихся как по количеству газовой, жидкой и твердой фаз, так и по температурам гомогенизации.

Агрегатное состояние содержимого первичных включений в момент гомогенизации свидетельствует об агрегатном состоянии среды минералообразования. Гомогенизация изученных нами раскристаллизованных включений осуществлялась в расплав, а многофазовых и газово-жидких включений — в жидкую fazу водного раствора. С учетом частоты встречаемости разных типов включений (см. табл. 1) следует признать, что кристаллизация форстерита происходила из расплава, очевидно гомогенного, тогда как апатит выделялся из гетерогенной флюидной среды, содержащей капельки расплава. Неоднородность такой рудо- и карбонатитообразующей субстанции проявлялась на двух уровнях: 1) как микрогетероген-

ность (расплав + флюид), что обусловило консервацию разнофазовых нормальных и аномальных включений; 2) как локальные колебания концентрации солей во флюидной фазе, подтвержденные криометрией индивидуальных включений. Последнее обстоятельство по причине корреляции между концентрацией и плотностью растворов с $T_{\text{гом}}$ будет приводить к различию в $T_{\text{гом}}$ газово-жидких и многофазовых включений, захваченных апатитом при одной температуре роста. Согласно данным Л.Н. Хетчика и Б.А. Дороговина (устное сообщение), одно только изменение плотности раствора может привести к расхождению в $T_{\text{гом}}$ в 160 °С сингенетичных газово-жидких включений. Этой же причиной объясняются в целом более высокие температуры гомогенизации многофазовых включений (содержащих растворы повышенной концентрации) по сравнению с совместно присутствующими газово-жидкими включениями. В частности, для апатитов из карбонатитовых образований Ковдорского массива по единичным определениям намечается тенденция увеличения $T_{\text{гом}}$ с ростом концентрации растворов во включениях.

На какие же $T_{\text{гом}}$ (см. табл. 1) ориентироваться при оценке температур минералообразования? Специально проведенные исследования с безводными силикатными, силкатно-солевыми и солевыми расплавами выявили практическое соответствие $T_{\text{гом}}$ затвердевших включений температурам роста синтетических минералов [1, 6, 11]. Одновременно было установлено, что избыток летучих в системе приводит к занижению $T_{\text{гом}}$ относительно температуры кристаллизации. Существование в апатите магматогенных и водных газово-жидких включений с высокой степенью наполнения свидетельствует о значительном парциальном давлении воды. Поэтому мы принимаем $T_{\text{гом}}$ затвердевших (раскристаллизованных) включений в форстерите за весьма близкие к температурам его формирования. Более низкие цифры, полученные по аналогичным включениям в апатите, обусловлены, по-видимому, влиянием флюидных компонентов и (или) несколько более поздним выделением основной массы апатита относительно форстерита*.

В опытах, проводившихся И.Т. Бакуменко с соавторами [2], в синтетическом диопside, выращенном при температуре выше 1000° и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^8$ Па, присутствовали газово-жидкие включения с $T_{\text{гом}}$ 360 – 380°, т.е. разница между температурами роста и гомогенизации, вызванная влиянием давления, превышала 620 – 640°. Минимальное давление, определенное нами по галитсодержащим водным включениям в апатитах, достигало $1.5 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^8$ Па. Следовательно, для весьма реальных температур кристаллизации апатита, установленных по $T_{\text{гом}}$ раскристаллизованных включений (порядка 700 – 900°), поправка на давление к $T_{\text{гом}}$ флюидных включений вполне может достигать 350 – 450°, что в принципе нивелирует огромную разницу в $T_{\text{гом}}$ этих типов включений.

* В редких случаях для апатита, заключенного в кристаллах форстерита, также удалось замерить высокие $T_{\text{гом}}$ раскристаллизованных включений, составляющие 860 – 890 °С.

В практике термобарометрических исследований очень часто для оценки термодинамических параметров формирования полиминеральных пород изучается какой-либо один минерал, и полученные по нему данные автоматически распространяются на всю ассоциацию без доказательства парагенности слагающих ее минералов. Такой односторонний подход может быть причиной неверных генетических построений. Так, в нашем случае изучение раскристаллизованных включений в одном форстерите привело бы к выводу о кристаллизации апатит-магнетитовых руд и карбонатитов из сравнительно сухих расплавов. И, наоборот, противоположное представление сложилось бы на основании исследования только флюидных включений, резко преобладающих в апатите.

Поскольку нормальные включения могут существенно различаться по количественному соотношению и составу фаз, и по $T_{\text{гом}}$, необходимо очень тщательно определять их генетический тип и сингенетичность друг другу, а также учитывать степень распространенности всех разновидностей, чтобы полнее оценивать однородность и агрегатное состояние среды минералообразования. Отступлением от этого важнейшего правила объясняются многие неверные выводы. Например, искусственное отделение первичных магматогенных включений в апатите от сингенетичных с ними флюидных, которые из-за значительной разницы в составе и $T_{\text{гом}}$ заманчиво отнести ко вторичным, привело бы к упрощенной интерпретации специфических условий карбонатитообразования. Поэтому необходимо еще раз подчеркнуть, что фазовый состав и величины $T_{\text{гом}}$ не определяют генетическую природу включений минералообразующих сред.

Широкое проникновение экспериментальных методов исследования (в частности, метода гомогенизации) в геологические науки позволяет количественно оценивать термобарический режим сложных процессов петро- и рудогенеза. Получаемая при этом информация при выяснении спорных геолого-генетических вопросов может оказаться решающей лишь в случае корректной увязки результатов экспериментов с наблюдаемыми в природе фактами. К сожалению, приходится констатировать, что некоторые исследователи "уверовали в мистическое значение любой получаемой ими цифры и в непогрешимость своих суждений о геологических явлениях и процессах. Для них при отсутствии какого-либо контроля и самоконтроля становится возможным не только запросто толковать о сложных, далеко не познанных вопросах и проблемах геологии, но и предписывать природе по мере надобности "нужные" процессы в "нужном" месте и в "нужное" время" [5, стр. 137]. В качестве примера односторонней ориентации исключительно на результаты экспериментального изучения включений упомянем публикацию Е.С. Харламова, в которой без приведения каких-либо геологических и минералого-geoхимических данных говорится о кристаллизации значительной части апатита на Ковдорском фосфоро-железистом месторождении "в процессе пострудной гидротермальной деятельности при 490–50 °C" [10, с. 172]. Детальное картирование Ковдорского месторождения установило, что апатит входит в состав устойчивых минеральных ассоциаций, слагающих кальцит-силикатные породы, апатит-магнетитовые руды и кальцитовые карбонатиты. Про-

веденное геолого-петрографическое изучение не подтвердило гипотезу о наложении на рудные парагенезисы более поздней апатитизации, тем более что пострудные доломит-кальцитовые и доломитовые карбонатиты весьма бедны апатитом. Апатиты последовательных генераций обладают специфическими физико-химическими особенностями (люминесцентные свойства, содержание характерных элементов-примесей — стронция и редких земель). Кроме того, кристаллы апатита каждой генерации характеризуются сочетанием сравнительно редких раскристаллизованных и превалирующих газово-жидких включений. Таким образом, совокупность данных, полученных при геологическом изучении и путем исследования включений, противоречит представлениям о пострудной природе основной массы апатита на Ковдорском месторождении.

Проведенный анализ литературных материалов и новых сведений о разнофазовом составе включений в существующих минералах приводит к необходимости снова обратить внимание исследователей на следующее.

1. Резкая неоднородность в фазовом составе (качественном и количественном) включений, сингенетичных друг другу и минералу-хозяину, во многих случаях указывает на гетерогенное состояние минералообразующих растворов и расплавов.

2. Различия в фазовом составе и температурах гомогенизации первичных включений не являются однозначным подтверждением их аномальности и могут быть объяснены локальными плотностными и концентрационными флуктуациями среди минералообразования.

3. Величины температур гомогенизации, как и фазовый состав, нельзя использовать в качестве критерия первичности или вторичности включений.

4. Наиболее объективные данные о термодинамических параметрах формирования пород и руд дает исследование включений не в одном, а по возможности во всех минералах парагенетической ассоциации.

5. Правильная интерпретация результатов изучения включений и достоверность сделанных на их основе выводов об условиях образования месторождений полезных ископаемых достигаются лишь при тесной увязке экспериментальных и геологических фактов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакуменко И.Т., Коляго С.С., Соболев В.С. Проблема интерпретации термометрических исследований стекловатых включений в минералах и первые результаты проверки на искусственных включениях. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 5, с. 1127 — 1130.
2. Бакуменко И.Т., Чупин В.П., Косухин О.Н. Условия генерации и кристаллизации магм кислого состава. — В кн.: Проблемы глубинного магматизма. М., Наука, 1979, с. 206 — 221.
3. Гранитные пегматиты /Ю.А. Долгов, И.Т. Бакуменко, Л.Ш. Базаров, О.Н. Косухин. — В кн.: Генетические исследования в минералогии. Новосибирск, 1976, с. 85 — 90.

4. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972.
5. Овчинников Л.Н., Рябова Т.В. О применении изотопного анализа серы в геологических исследованиях. — Геология рудных месторождений, 1977, № 4, с. 135 — 140.
6. Романчев Б.П., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Экспериментальное изучение включений ликвационного типа в минералах. — Геохимия, 1972, № 10, с. 1307 — 1311.
7. Рябчиков И.Д., Хамилтон Д.Л. О возможности отделения концентрированных хлоридных растворов в ходе кристаллизации кислых магм. — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 4, с. 933 — 935.
8. Соколов С.В. О различии фазового состава включений в парагенетических минералах. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1979, вып. 2, с. 202 — 206.
9. Соколов С.В., Романчев Б.П. Термометрическое исследование минералов ультраосновных — щелочных и карбонатитовых комплексов (на примере Ковдорского массива). — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978, с. 87 — 95.
10. Харламов Е.С. Включения расплавов в минералах железных руд и карбонатитов массива Ковдор. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 1, с. 169 — 172.
11. Хетчиков Л.Н. Включения минералообразующей среды в кристаллах, выращенных в различных условиях. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6, с. 93 — 103.
12. Koster van Groos A.F., Wyllie P.J. Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — NaCl — H_2O at one kilobar pressure, with petrological applications. — J. Geol., 1969, v. 77, N 5, pp. 581 — 605.
13. Weisbrod A., Poty B., Touret J. Les inclusions fluides en géochimie — pétrologie: tendances actuelles. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1976, t. 99, N 2 — 3, pp. 140 — 152.

УДК 550.84

В.П. ЧУПИН, О.Н. КОСУХИН

ИЗУЧЕНИЕ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПОРОД КИСЛОГО СОСТАВА

К настоящему времени появилось значительное количество публикаций, посвященных изучению расплавных включений в минералах различных гранитоидов. Изучение подобных включений представляет значительные методические трудности, и для некоторых объектов разными исследователями получены несопоставимые результаты. В связи с этим нам представляется необходимым остановиться на некоторых методических приемах исследования гранитоидов и прочих интрузивных пород, соблюдение которых позволяло бы получить достоверную информацию по расплавным включениям.

Как известно, термобарогеохимические исследования кислых эфузивных и субвуликанических пород обычно не вызывают методических трудностей. Расплавные включения в минералах этих пород имеют крупные размеры, часто представлены стекловатыми или частично раскристаллизованными разностями. Невысокая плотность флюидных обособлений таких включений практически исключает разгерметизацию в процессе нагревания. Наличие зональности позволяет легко разбираться в вопросах первичности-вторичности этих включений.

Гораздо с большими трудностями связаны исследования гранитоидов средних и больших глубин. Включения в минералах этих пород характеризуются весьма малыми размерами (несколько микрон), полной раскристаллизацией силикатного расплава (по составу это обычно кварц, полевые шпаты и в меньших количествах слюды или другие темноцветные минералы); часто высокой плотностью выделившихся из расплава летучих (преимущественно воды и (или) углекислоты). Помимо трудностей, связанных с проведением опытов по нагреванию таких включений, всегда существуют затруднения в их диагностике. Кроме того для минералов, кристаллизующихся при высоких давлениях, необходимо учитывать температурные поправки к температуре гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) расплавных включений, так как эти температуры могут отличаться от истинных температур захвата включений.

В связи с этим следует рассмотреть следующие основные положения, с которыми обычно сталкиваются исследователи при изучении расплавных включений в минералах различных гранитоидов и пегматитов.

1. Вопросы диагностики включений раскристаллизованных силикатных расплавов, обоснование их первичности и особенности термометрических исследований. Здесь основным является выявление нормальности – аномальности включений. Критерии расщепления газово-жидких включений на нормальные и аномальные подробно изложены Н.П. Ермаковым [6,7], а для расплавных включений – И.Т. Бакуменко [1, 4, 13]. В кварце гранитоидов наряду с нормальными расплавными включениями очень широко распространены аномальные включения в виде комбинаций первых с различными минералами-спутниками либо с сингенетическими газово-жидкими включениями, захваченными при кипении расплава. Появление аномальных включений возможно также в результате частичной разгерметизации и перенаполнения затвердевших включений более поздними растворами или при нагревании в термокамере. Часто встречаются также комбинации различных минералов (полевых шпатов, слюд, апатита и т.д.) с флюидом газово-жидких включений. Из-за близости состава (часто и размеров) таких комбинированных включений с включениями минералообразующих расплавов диагностика последних бывает затруднительна.

Только при тщательных визуальных наблюдениях и термометрических исследованиях можно установить признаки, по которым комбинированные включения отличаются от нормальных. Для комбинированных включений характерно наличие тех же минералов, но без прилипших флюидных пузырьков, разброс в соотношениях фаз и, следовательно, разброс в температурах фазовых изменений при нагревании (в том числе и температур полной гомогенизации), различия в морфологии комбинированных и нормальных включений до и после гомогенизации (для нормальных включений, особенно после гомогенизации, характерны негативные формы минерала-хозяина).

Авторы проводили опыты по плавлению различных комбинаций минералов (кристаллов калишпата, кислого плагиоклаза, мусковита) с прилипшими газово-жидкими включениями. Для таких комбинированных включений, в отличие от нормальных раскристаллизованных, харак-

терно контактное плавление кристалликов полевых шпатов или мусковита с вмещающим кварцем и разброс в температурах полного расплавления фаз. Подобная последовательность фазовых изменений в комбинированных включениях близка к схеме, описанной Ф.Г. Рейфом [17] для включений с мусковитом в кварце некоторых гранитоидов. По целому ряду других признаков (наличие в одних зернах кварца наряду с кристалликами мусковита с флюидной фазой аналогичных кристалликов мусковита без флюидной фазы, высокие $T_{\text{гом}}$ и их значительный разброс и т.д.) весьма проблематично относить подобные включения с мусковитом к нормальным включениям раскристаллизованного гранитоидного расплава, хотя в принципе магматическая кристаллизация мусковита возможна, особенно в низкотемпературных расплавах.

Приведем некоторые примеры ошибочной, по нашему мнению, диагностики включений раскристаллизованных расплавов. Так, судя по описаниям и фотографиям включений в кварце гранитов и пегматитов, приводимых А.И. Захарченко [8, 9], эти так называемые "газово-отвердевшие" включения вероятнее всего являются аномальными или комбинированными, при этом они частично или полностью разгерметизированы в процессе нагревания, поэтому интерпретация результатов, полученных по этим включениям, представляется нам ошибочной.

Трудно согласиться также с данными Б.А. Дороговина, приведенными в его диссертационной работе, в которой указывается, что в микроклине глубинных аляскитовых гранитов Алданской хрусталеносной провинции обнаружены аморфные (стекловатые) включения. Вследствие медленной кристаллизации этих пород расплав во включениях должен полностью раскристаллизовываться, что подтверждается нашими исследованиями [19, 20].

Остановимся кратко на некоторых особенностях распределения и исследования расплавных включений в минералах гранитоидов. Включения часто распределены в виде азональных групп (по Н.П. Ермакову) — скоплений мелких первичных включений во всем объеме или какой-либо части зерна минерала-хозяина. Иногда в группе фиксируются сотни мелких сближенных относительно друг друга включений, и тогда отчетливо видны очертания групп, имеющих иногда негативные формы кварца. В этом случае первичность расплавных включений не вызывает сомнений. Наличие первично-вторичных расплавных включений фиксируется как по расположению их в виде цепочек, так и по нарушению целостности групп мелких первичных включений.

Когда в зернах кварца расплавных включений мало, то установить последовательность их захвата труднее, поскольку и вторичные включения могут располагаться аналогичным образом. Разница в температурах гомогенизации первичных и первично-вторичных включений может составлять несколько сотен градусов (например, во вкрашенниках кварца из кварцевых порфиров).

При зональном распределении расплавных включений температуры гомогенизации включений из одной зоны практически одинаковы. При

определении температур по азональным включениям, вследствие их неодновременного захвата, существуют некоторые трудности. Более часты случаи, когда включения одной группы захватывались минералом-хозяином в узком температурном интервале, и тогда разница в температурах гомогенизации этих включений невелика, а зачастую находится в пределах точности измерения. Но азональные включения одной группы могут захватываться минералом-хозяином в достаточно широком температурном интервале, и включения, приуроченные к центральным частям зерен кварца, будут более высокотемпературными, чем включения на периферии зерен. Например, в кварце гранитоидов Джидинского района (Зап. Забайкалье) в ряде случаев включения в центре зерна гомогенизировались при 770°C , а по краям — при 660°C .

Трудность определения интервала температур гомогенизации для азональных включений состоит в том, что нижний предел температур легко определяется по появлению первых гомогенных включений. Более же высокотемпературные нормальные включения трудно отличить от частично разгерметизированных или от аномальных включений раскристаллизованных расплавов с прилепившейся сингенетической флюидной фазой, температуры гомогенизации которых будут существенно завышены.

Еще раз отметим, что для получения равновесных температур основных фазовых превращений, и особенно температур гомогенизации расплавных включений в минералах пород кислого состава, нагревать их необходимо в медленном темпе, с выдержками по несколько часов. При быстром нагревании получаются завышенные температуры гомогенизации. Особо следует подчеркнуть необходимость тщательного наблюдения за герметичностью расплавных включений (особенно богатых водой) в процессе опытов по нагреванию. Как уже отмечалось нами и В.Б. Наумовым, большинство расплавных включений с высоким содержанием воды (например, в кварце поздних фаз гранитов Монголии, рапакиви Выборгского, Коростеньского и Салминского plutонов, камерных лейкититов различных районов) при нагревании разгерметизируются благодаря высокому флюидному давлению. Для замеров пригодны лишь самые мелкие (не более 3 — 4 мкм) включения. Нагревание таких включений необходимо проводить поэтапно и сочетать непосредственное наблюдение в термокамерах, совмещенных с микроскопом, с "закалкой" включений и просмотром препаратов на микроскопах с высокой разрешающей способностью (при больших увеличениях) для выявления микротрещин, которые могут нарушить герметичность включений.

Для гомогенизации крупных расплавных включений с фазой воды необходимо нагревать препараты в автоклавах с высоким внутренним давлением. В.Б. Наумову [14] в автоклавах (при $P = 3 \cdot 10^8$ Па) удалось гомогенизировать крупные включения при температуре 750°C , хотя при нагреве в обычных камерах включения разгерметизировались, и их гомогенизации не происходило даже при 1000°C . Очевидно, $T_{\text{гом}}$ расплавных включений с четко видимой водной фазой (около 1000°C и даже выше), полученные Ф.Г. Рейфом [18] для кварца гранитоидов Первомайского

массива в Забайкалье, значительно завышены из-за частичной разгерметизации этих включений в процессе нагревания. Такие высокие температуры никак не увязываются с высоким содержанием воды в этих включениях. Для этих же гранитов авторами, а также В.В. Шапенко (устное сообщение) по мелким расплавным включениям получены температуры около 750 – 700 °С.

2. Соответствие температур гомогенизации с температурами захвата расплавных включений. Для минералов, кристаллизующихся при небольших давлениях (например, в эффицивных и близповерхностных образованиях), соответствие этих температур доказано экспериментальными работами [2]. Для минералов, кристаллизующихся при высоких давлениях, необходимо рассмотреть возможные температурные поправки к температурам гомогенизации, обусловленные сжимаемостью расплава и минерала-хозяина. К температуре гомогенизации прибавляется отрицательная температурная поправка на сжимаемость минерала-хозяина и положительная поправка на сжимаемость расплава.

Отрицательная температурная поправка на сжимаемость минерала-хозяина равна приращению температур, которое необходимо для заполнения расплавом дополнительного объема во включении, появившегося после снятия нагрузки с минерала-хозяина. Для минералов, кристаллизующихся при давлениях до $1 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^8$ Па, эта поправка не превышает пределов точности измерения. Для затвердевших включений в кварце антактиков гранулитовой фации западной части Алданского щита, кристаллизовавшихся при $5 \cdot 10^8$ – $7 \cdot 10^8$ Па, эта поправка достигает (-30) – (-50) °С. Приемы определения температурных поправок приведены в работе [16]. Принято считать, что $T_{\text{гом}}$ всех включений, в том числе и расплавных, всегда ниже T захвата включений и кристаллизации минералов. Однако в случаях, когда давление летучих в расплаве примерно равно общему давлению (в условиях насыщения расплава летучими), $T_{\text{гом}}$ может оказаться выше T захвата включений.

В этих случаях гомогенный расплав во включении будет "всплыть" с выделением флюидной фазы при самом незначительном охлаждении, а затем (или одновременно) будут кристаллизоваться минералы-узники. При нагревании полная гомогенизация будет определяться по растворению флюидной фазы в расплаве. Здесь необходимо учитывать только лишь отрицательную температурную поправку на сжимаемость минерала-хозяина. Поправка на сжимаемость расплава не нужна, так как флюидная фаза появляется во включении при самом незначительном охлаждении, и температуры захвата включений (для насыщенных летучими расплава) будут меньше температур их гомогенизации на величину температурной поправки, определяемую сжатием минерала-хозяина. Примерами подобной схемы преобразования включений являются изученные нами включения раскристаллизованных расплавов в кварце антактиков гранулитовой фации, близких к насыщению в основном углекислотой, а также низкотемпературные раскристаллизованные включения в кварце пегматитов и поздних фаз некоторых гранитоидов, для которых однозначно доказано насыщение былых расплавов водой.

3. Определение количества летучих в расплаве и давления флюида. Оценки состава и количества летучих в расплаве основываются на том, что флюидная часть полностью раскристаллизованных включений должна соответствовать летучим, растворенным в минералообразующем расплаве в момент захвата включений. Несоответствие возможно при кристаллизации во включениях минералов, содержащих в своем составе компоненты летучих (слюды). В частично раскристаллизованных, и тем более в стекловатых включениях значительная часть флюидных компонентов может быть растворена в фазе стекла, поэтому изучение состава летучих в таких включениях может дать лишь частичное представление о составе летучих, растворенных в минералообразующих расплавах.

Данные о составе летучих (кроме воды) и их относительном (объемном) количестве могут быть получены ультрамикрохимическими анализами газовой фазы индивидуальных включений. При наличии фазы воды и (или) жидкой углекислоты их диагностика, определение концентрации и плотности осуществляются криометрическими исследованиями.

Косвенные данные о количестве воды дают температуры гомогенизации включений при сравнении их с экспериментальными диаграммами плавкости систем аналогичных составов в присутствии воды и (или) углекислоты. Для каждой группы пород и соответствующих им по составу расплавным включениям более низким температурам соответствуют более водонасыщенные расплавы.

Если отдельные фазы флюида (газ и жидкость) затвердевших включений визуально различимы и, следовательно, возможны их криометрические и термометрические исследования, расчет количества флюида в магме может быть проведен наиболее полно и точно. Сравнение криометрии флюида включений, температуры и типа его гомогенизации с экспериментально изученными системами позволяет определить состав, концентрацию и плотность флюидных фаз во включениях. Это наряду с замерами объемных соотношений силикатной и флюидной частей расплавных включений дает необходимые данные для расчетов количества воды или углекислоты. Такая методика была использована в наших исследованиях [3, 11, 20] и наиболее подробно изложена в специальной статье В.Б. Наумова [14].

В тех случаях, когда не удается замерить объемные соотношения фаз во флюидных обособлениях, что особенно характерно для бедных водой высокотемпературных раскристаллизованных включений, количество воды в магме можно оценить по температуре начала плавления силикатных фаз во включениях (температуре солидуса соответствующей системы). На диаграммах плавкости в присутствии воды и (или) CO_2 по температуре солидуса можно оценить давление воды, а по справочнику [5] ее плотность и с учетом объема интерстициональных пор (газовой фазы) рассчитать количество воды, растворенное в расплаве включений [4]. Эти расчеты справедливы для расплавов, не содержащих соединений фтора, лития и других компонентов, сильно понижающих температуру солидуса силикатных систем.

4. Определение давления летучих в расплаве и давления сосуществующего с ним флюида наиболее точно может быть проведено по группам сингенетических расплавных и флюидных включений [3, 12, 16]. Определив состав и концентрацию водных растворов или плотность углекислоты во флюидных включениях, по соответствующей экспериментально изученной РТВ-диаграмме оценивается давление. Оценка производится по пересечению изотермы гомогенизации неаномальных расплавных включений с изохорой, начинающейся из точки на двухфазовой кривой, соответствующей температуре гомогенизации сингенетических флюидных включений. Точность определения давления флюида в значительной мере зависит от степени соответствия системы во включениях экспериментально изученной.

Однако надежно диагностируемые случаи захвата минералами сингенетических расплавных и флюидных включений, по-видимому, очень редки. В.Б. Наумовым [14] предлагается проводить аналогичную оценку флюидного давления с использованием флюидного обособления расплавных включений. Расчет производится с учетом температур начала плавления силикатных фаз в этих включениях и, по мнению В.Б. Наумова, дает величины давления летучих меньше, чем давление летучих в момент захвата расплавных включений.

В отдельных случаях получаются близкие значения при оценке давления как методом, предложенным В.Б. Наумовым, так и при изучении сингенетических с расплавными газово-жидкими включениями. Однако в общем случае, поскольку включения богатых водой расплавов раскристаллизовываются в замкнутом объеме преимущественно с выделением безводных силикатов, давление воды в процессе кристаллизации непрерывно растет [10, 15]. Поэтому давление флюида в момент завершения раскристаллизации расплавных включений (т.е. при температуре начала плавления) выше, а не ниже давления летучих в магме при температуре захвата первичных включений. Следовательно, оценки давления по флюиду раскристаллизованных включений нельзя принимать за минимальные давления летучих при кристаллизации минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакуменко И.Т. Исследование стекловатых и раскристаллизованных включений в магматических минералах. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 2. М., Наука, 1970, с. 259 — 271.
2. Бакуменко И.Т., Коляго С.С., Соболев В.С. Проблема интерпретации термометрических исследований стекловатых включений в минералах и первые результаты проверки на искусственных включениях. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 5, с. 1127 — 1130.
3. Бакуменко И.Т., Косухин О.Н. О магматическом этапе пегматитового процесса. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 430 — 433.
4. Бакуменко И.Т., Чепуров А.И., Чупин В.П. Диагностика и особенности исследования расплавных включений. — В кн.: Генетическая минералогия по включениям в минералах, Новосибирск, 1978, с. 28 — 53 (Институт геологии и геофизики СО АН СССР).

5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
6. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Издво Харьковск. ун-та, 1950.
7. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979.
8. Захарченко А.И. Газово-отвердевшие включения остатков расплавов в границах, аплитах и пегматитах и их роль в познании гранитов и генезиса пегматитов. — В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. Александров, 1971, с. 66 — 75 (Труды ВНИИСИМС, т. 14).
9. Захарченко А.И. О переходах гранитных расплавов во флюиды, и о их характере и металлоносности (по включениям в минералах). — В кн.: Геохимия, минералогия, петрология (25 сессия МГК, докл. сов. геологов). М., Наука, 1976, с. 261 — 274.
10. Кадик А.А., Остапенко Г.Т., Френкель М.Я. Давление паров воды при кристаллизации магм в камере постоянного объема. — Геохимия, 1975, № 6, с. 812 — 821.
11. Косухин О.Н. Включения низкотемпературных расплавов в кварце камерных пегматитов. — Геология и геофизика, 1977, № 10, с. 66 — 72.
12. Косухин О.Н. О давлении флюида при пегматитообразовании. — Геология и геофизика, 1978, № 2, с. 148 — 151.
13. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. — Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1975, вып. 264.
14. Наумов В.Б. Определение концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах. — Геохимия, 1979, № 7, с. 997 — 1007.
15. Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
16. Раскристаллизованные включения в кварце автохтонных гранитов и мигматитов Алданского метаморфического комплекса и их петрологическое значение/ В.П. Чупин, А.А. Томиленко, И.Т. Бакуменко, Н.А.Шугурова — Зап. Сиб. отд. Всесоюз. Минер. о-ва, 1975, вып. 2, с. 14 — 27.
17. Рейф Ф.Г. Физико-химические условия формирования крупных гранитоидных масс Восточного Прибайкалья. Новосибирск, Наука, 1976.
18. Рейф Ф.Г. Условия и механизм зарождения рудоносных растворов на вольфрамовых месторождениях Забайкалья. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1675 — 1684.
19. Томиленко А.А., Чупин В.П. Изучение включений в кварце мигматитов и гранитов верхнеалданской свиты иенгрской серии Алданского щита. — Тр. Всесоюз. симпозиума "Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма". Т. 2, Новосибирск, 1972, с. 54 — 56.
20. Чупин В.П., Бакуменко И.Т., Соболев В.С. Раскристаллизованные включения расплавов в кварце гарнитов рапакиви. — Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 5, с. 1200 — 1204.

УДК 548.4

В.А. КАЛЮЖНЫЙ, Д.К. ВОЗНЯК

АНАЛИЗ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

При интерпретации результатов изучения включений большинство расхождений и неопределенностей обусловлено тем, что исследователи с разной степенью достоверности обосновывают: 1) первичную или вторичную генетическую природу включений; 2) характер гомогенного или гетерогенного наполнения в момент захвата; 3) различные изменения

включений, происходящие после их консервации ("постгенетические изменения").

В последние годы получены новые факты о процессах минералообразования на основании исследования характера преобразования включений.

Многообразие процессов преобразования включений с некоторой долей условности можно разделить на 1) преобразование формы включений (расшнуровывание, приобретение полностью включений формы равновесного отрицательного кристалла, отложение родственного вещества из раствора включений); 2) растрескивание включений; 3) перенаполнение включений; 4) изменение включений в градиентном тепловом поле.

Процессы 2 – 4 могут сопровождаться изменением формы включений, однако из-за специфики вызвавших из причин они рассматриваются отдельно.

Преобразование формы включений. Первоначальная форма включений обычно далека от равновесной формы отрицательного кристалла. Напомним, что форма отрицательного кристалла является равновесной (стабильной) для определенного химического состава растворов и РТ-условий кристаллизации, если соотношение аналогичных граней и ребер отрицательного и положительного равновесных кристаллов одинаково. Поверхность определенного объема минералообразующего раствора включения в момент консервации (иначе говоря поверхность первоначальной формы включения) может в десятки и сотни раз превышать поверхность равновесного отрицательного кристалла того же объема. Это различие и есть та движущая сила самопроизвольного преобразования формы включений в равновесную форму отрицательного кристалла.

В процессе преобразования начальная полость включения может распадаться на несколько, и если в этот период минералообразующий раствор остается гомогенным, то первичная плотность раствора во всех включениях будет одинаковой. В этом случае наличие распада первичной полости обычно трудно доказуемо. Однако преобразование полостей часто происходит в условиях, когда изначально гомогенный раствор становится гетерогенным. В последующем новые обособленные включения будут захватывать возникшие фазы в разных соотношениях.

Эти явления преобразования включений детально изучены Г.Г. Леммлейном [8] и названы процессом расшнурования включений. Температура гомогенизации любого изначально гетерогенного расшнурованного включения равна или больше истинной температуры его обособления. Изучение природных кристаллов показывает, что в них могут сочетаться группы включений, зараженных из первоначально гетерогенной среды, и включений, претерпевших расшнурование (см. таблицу). Обе группы включений имеют сходный облик. Нами предложен ряд признаков различия таких включений [6].

Особый интерес вызывают включения со световыми полосками, которые были описаны Г.Г. Леммлейном еще в 1950 г. Он наблюдал в топазе вокруг вторичных включений широкие каемки, обособленные от основного вещества топаза едва заметными световыми полосками. Они видны из-за незначительной разницы в показателях преломления основного ве-

Признаки различия включений гетерогенного происхождения и расшнурования включений

Признаки	Включения	
	гетерогенного происхождения	расшнурованные
Температура	Повторяемость равных температур	Температуры, как правило, не повторяются; большой интервал их значений
Форма полостей	Отрицательные кристаллы (особенно существенно газового наполнения) или удлиненные трубчатые включения	Неправильная, разветвленная; обычны реликты соединяющих каналов
Соотношение фаз	Наполнение отдельных включений не имеет связи с расположенным рядом	Наполнение отдельных включений имеет связь с соседними; общее суммарное соотношение фаз групп расшнурованных включений равно соотношению фаз нерасшнурованных включений; часты однофазовые жидкые включения

щества кристалла и слоя топаза, прилегающего к современной полости включений. Объем включения, отмеченный световой полоской, ограничивающей былье контуры вакуоли, на 20 % и более превышает современный объем полости включения. Такое уменьшение объема, по мнению Г.Г.Леммлейна, является следствием отложения вещества кристалла из полностью изолированного объема включения. Н.П. Ермаков, полемизируя с Г.Г. Леммлейном, указывал, что отложение вещества каймы происходило из омывающего полость включения раствора еще до его полного замыкания. Проведенные Н.П. Ермаковым и авторами эксперименты с включениями в природном топазе показали его незначительную растворимость при температурах, приближающихся к температурам захвата включений. Это не позволяло объяснить образование сравнительно большой массы вещества кайм за счет ее выделения из замкнутого включения. Наличие в одной зоне роста первичных включений с переменным (не постоянным) количеством топаза, обособленного световыми полосками, также отрицает утверждение Г.Г. Леммлейна о высокой концентрации вещества топаза в растворе включений и о выпадении его в виде неравновесных скелетных форм при резком снижении температуры.

Дальнейшие наблюдения [1] позволили по-новому объяснить образование этих своеобразных включений, примирив, с одной стороны, положение Г.Г.Леммлейна об изменении включений в полностью изолированном объеме полости без связи с окружающим кристалл минералообразующим раствором и, с другой стороны, очень малую растворимость раствором

включения вещества топаза при температурах захвата включений, которая была равна или близка к температуре их гомогенизации.

Образование таких включений обусловлено переотложением раствором включения вещества минерала по мере того, как его полость приобретала равновесную форму отрицательного кристалла. Оно находит подтверждение в таких наблюдениях. В препаратах, изготовленных по спайности топаза, современная полость включения может не соприкасаться с основным веществом минерала, и тогда световая полоска непрерывно опоясывает полость. Это отмечалось и ранее. Перерывы в окаймлении, давшие иное объяснение кристаллизации топаза каемок, а именно застойными условиями не полностью изолированной полости, нередко расположены в нескольких, часто взаимно противоположных местах полости включения. Механизм переотложения топаза раствором включения во многих деталях неясен, однако направленность изменений четкая: одни грани (в первую очередь с {001}) полости включения растворяются, другие (b {010}, M {110}, / {120}) растут за счет переотложенного вещества.

Известно, что количество переотложенного вещества при прочих равных условиях (величина, форма включений, физико-химические условия кристаллизации) зависит от времени. Это четко отразилось на разновозрастных группах включений в топазе, т.е. чем длительней раствор включения был при повышенных температурах и давлениях в контакте с минералом, тем более значительны изменения его формы и количества переотложенного вещества. Самые большие изменения претерпевают первичные и ранневторичные включения [1].

Разница в составе топаза, обособленного световыми полосками, и основного вещества кристалла возникает из-за того, что процесс переотложения вещества происходит при изменении температуры. Четкое реагирование состава топаза, переотложенного раствором включения, на изменения температуры может быть объяснено следующим образом. Топаз отличается постоянством химического состава, за исключением наблюдающихся колебаний ионов гидроксила и фтора, поэтому следует ожидать зависимость его состава от величины кислотно-щелочного потенциала. Изменение кислотности замкнутой порции раствора возможно при изменении температуры [9], которая влечет за собой и смену давления. Перестройка полости включения возможна и в изотермических условиях [8]. В случае с топазом при этом, естественно, световая полоска не возникнет. Показатель преломления переотложенного вещества обычно уменьшается в процессе преобразования полости включения, т.е. более ранний и более высокотемпературный топаз имеет и больший показатель преломления. Однако иногда некоторая часть переотложенного топаза (рис. 1, зоны 3, 4) резко нарушает указанный порядок смены показателей преломления. Более того, показатели преломления ее даже несколько превышают таковые основной массы кристалла.

Незначительное количество вещества, нарушающее плавное понижение показателей преломления (см. рис. 1, зоны 3, 4), и место этого вещества в переотложенной массе топаза указывает на то, что повышение температуры: 1) было непродолжительным и проявилось в конце процесса пегма-

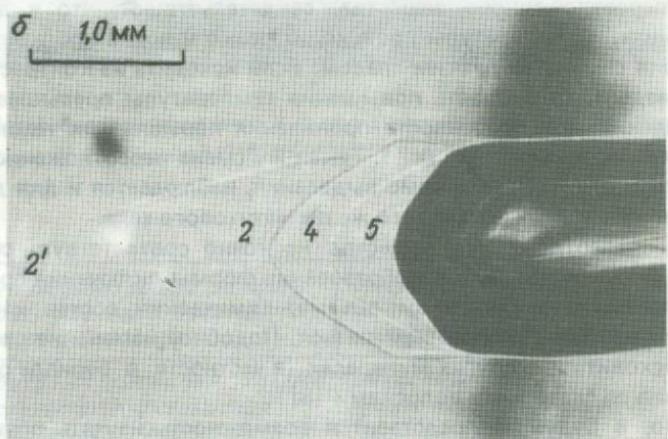
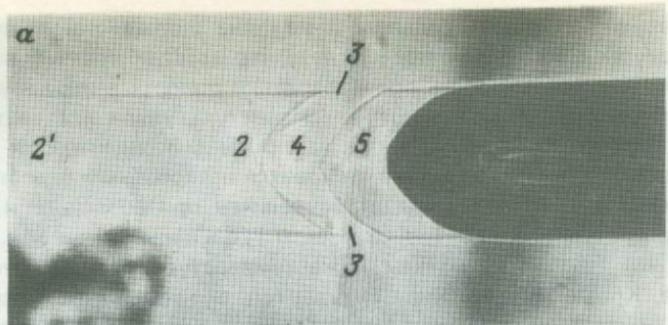
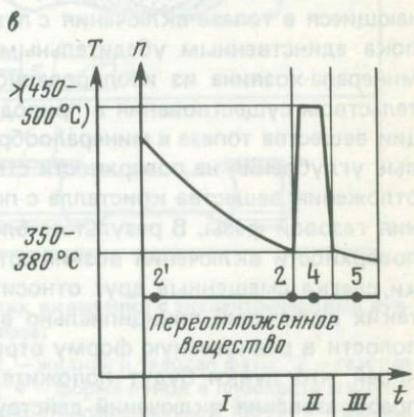


Рис. 1. Зависимость формы, расположения и показателей преломления вещества, переотложенного раствором первичного жидкок-газового включения в кристалле топаза, от изменения температуры и времени.

α — укорачивание полости вдоль {100}, вид в плоскости {001}; *β* — вытягивание полости по {001}, вид со стороны {010}. Пунктиром обозначен след передвижения вершины отрицательного кристалла; *в* — схема зависимости показателей преломления (*n*) переотложенного вещества от температуры и времени. Арабскими цифрами везде показаны зоны топаза разного светопреломления, а римскими — интервалы времени переотложения.



титообразования; 2) резко выделялось на фоне эволюционного понижения температуры. Необходимо подчеркнуть, что масштаб времени на рис. 1 непостоянен, так как скорость преобразования полости включения зависит также от температуры. Повышение температуры увеличивает концентрацию раствора во включении, а при ее снижении концентрация может уменьшаться настолько, что раствор становится неспособным переотлагать вещество минерала. Поэтому масштаб увеличен при воздействии повышенных температур (см. рис. 1, в, отрезок //), а в дальнейшем (см. рис. 1, в, отрезок ///) — уменьшен; чем ниже температура, тем значительней уменьшение. Кроме того, четкие контуры топаза, нарушающего порядок изменения показателей преломления с более ранними и более поздними порциями переотложенного вещества, свидетельствуют, что в данном случае повышение температуры происходит резко и после кратковременного действия сменяется резким спадом. Если исходить из контрастности фазового раздела, то скорость повышения температуры превышает скорость ее падения. Эти особенности проявления повышенных температур схематически изображены на рис. 1. Такая же смена переотложенного вещества, хотя и отличная по форме выделения, наблюдается и для других включений в кристаллах топаза того же пегматитового тела.

Так как переотложенное вещество не точно соответствует составу основной массы кристалла, а преобразование формы включения происходит в полностью изолированном объеме, химический состав начально захваченного раствора должен измениться. Подобное изменение раствора может происходить и в других минералах (в частности, в берилле отмечены включения со световыми полосками [8]).

Очевидно, в будущем представится возможность изучать оптически невидимые ореолы изменений вокруг включений, вызванные перестройкой его полости. Таким путем можно будет устанавливать изменения внешних условий кристаллообразования (подобно наблюдениям в топазе). Если вещество каемок, ограниченное световыми полосками, формировалось за счет переотложения вещества минерала в процессе приобретения его полостью равновесной формы отрицательного кристалла на встречающиеся в топазе включения с лунками [8], то это, очевидно, является пока единственным убедительным свидетельством отложения вещества минерала-хозяина из изолированного раствора включения, т.е. доказательством существования в природе иногда довольно высокой концентрации вещества топаза в минералообразующем растворе. Правильные округлые углубления на поверхности стенок включений возникают вследствие отложения вещества кристалла с понижением температуры после появления газовой фазы. В результате блокирования газовым пузырьком части поверхности включения возникают две-три и более эксцентрические лунки, слегка смешенные друг относительно друга (рис. 2). Возникновение таких включений принципиально возможно и путем преобразования его полости в равновесную форму отрицательного кристалла с той лишь разницей, что лунки будут положительными формами (рис. 3). В период преобразования включений действуют, безусловно, оба упомянутых процесса и в зависимости от скорости и времени переотложения вещества

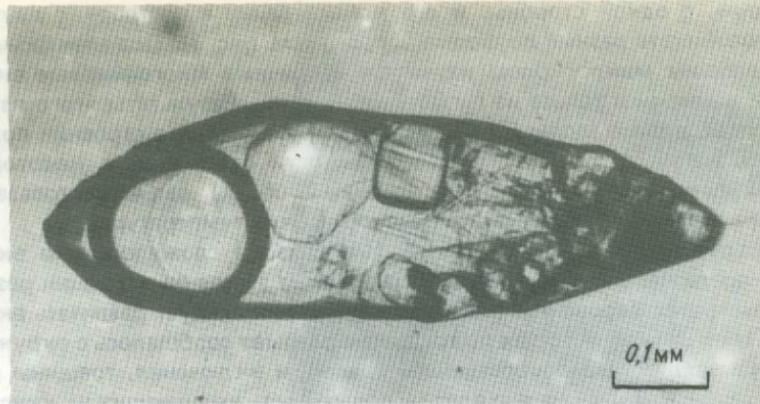


Рис. 2. Многофазовое включение в топазе с несколькими лунками под сдвинутым газовым пузырьком

Минералообразующий раствор содержал большое количество минерала-хозяина

Минералообразующий раствор почти не содержал вещества минерала-хозяина

Способ образования эксцентрических лунок:
в результате уменьшения растворимости при снижении температуры

путем переотложения вещества согласно принципу Гиббса-Кюри-Бульфа

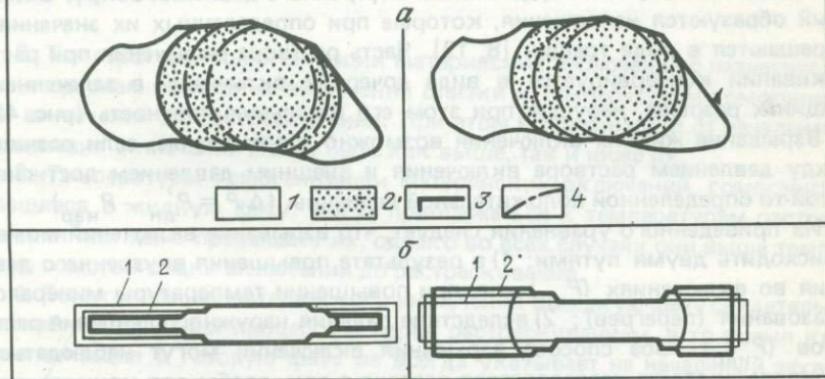


Рис. 3. Схема возможного образования жидкых включений с эксцентрическими лунками в топазе:

α — вид включений в плоскости спайности; 1 — жидккая и твердая фазы; 2 — газовая фаза; 3 — современные контуры включения; 4 — форма лунок в плоскости спайности {001} минерала; **β** — вид включений в плоскости, параллельной {001}: 1 — ранняя граница полости включения, 2 — более поздняя ее граница

кристалла, с одной стороны, и его концентрации в растворе, с другой, могут возникать разные по форме полости (см. рис. 3). Под электронным сканирующим микроскопом изучались вторичные многофазовые включения с лунками в топазе из пегматитов Волыни. Результаты этого изучения подтвердили выводы Г.Г. Леммлейна и М.О. Клия о строении полостей включений с лунками и о возможности отложения в некоторых случаях довольно значительного (около 2 об. %) вещества топаза из раствора включения при сравнительно невысоких температурах.

Растрескивание включений. Исторически сложилось, что включения, претерпевшие перегрев с образованием залеченных трещин разрыва, называются взорванными. Однако среди них следует различать включения, содержимое которых по трещинам разрыва сообщалось с окружающей кристалл минералообразующей средой, и включения, трещины разрыва вокруг которых не выходят на поверхность вмещающих их кристаллов и залечиваются растворами тех же включений. Последние мы называем растресканными.

Впервые возможность использования растресканных включений для суждения о температурном режиме образования минералов была сформулирована Г.Г. Леммлейном и М.О. Клия [8]. Они описали такие включения и получили их экспериментально при перегреве однофазовых жидких включений в натровой селитре. Долгое время взорванные включения детально не изучались, обычно их считали непригодными для термометрического анализа. Накопленный нами опыт изучения растресканных включений в минералах показывает, что они несут важную информацию об условиях минералообразования, и термометрическое исследование их целесообразно.

Физическая сущность возникновения растресканных жидких включений состоит в том, что под действием внутреннего давления вокруг включений образуются напряжения, которые при определенных их значениях разрешаются в виде трещин [8, 12]. Часть раствора включения при растрескивании консервируется в виде дочерних включений в залеченных трещинах разрыва, нарушая при этом его начальную плотность (рис. 4).

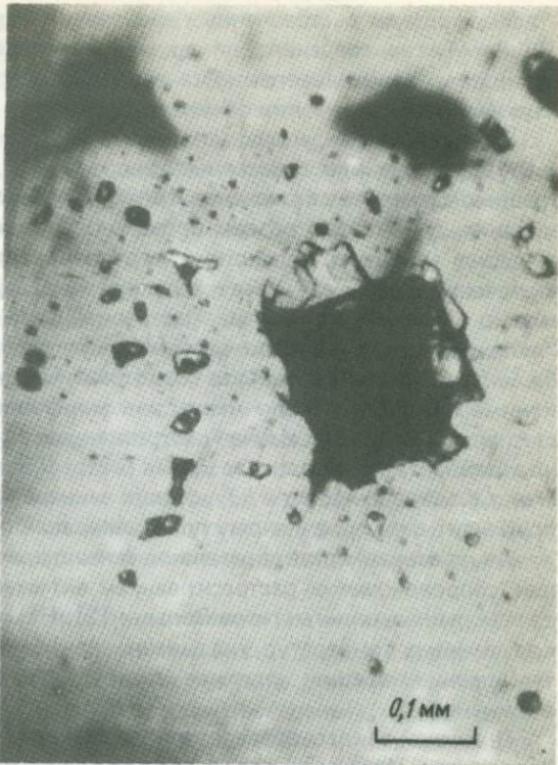
Взрывание жидких включений возможно в том случае, если разница между давлением раствора включения и внешним давлением достигнет какой-то определенной положительной величины ($\Delta P = P'_{\text{вн}} - P_{\text{нар}}$).

Из приведенного уравнения следует, что взрывание включений может происходить двумя путями: 1) в результате повышения внутреннего давления во включениях ($P_{\text{вн}}$), т.е. при повышении температуры минералообразования (перегрев); 2) вследствие падения наружного давления растворов ($P_{\text{нар}}$). Оба способа взрывания включений могут наблюдаться в природе, и задача исследователя состоит в том, чтобы для конкретного геологического объекта обосновать PT -условия их возникновения.

Ранее нами [2] был проведен детальный анализ условий растрескивания жидких включений, который позволил сделать следующие выводы.

1. Растрескивание жидких включений в природе может происходить в результате повышения температуры (перегрев), а также вследствие резкого падения внешнего давления минералообразующих растворов.

Рис. 4. Растресканные включения в кварце пегматитов Волыни



различных интенсивностей, сопровождаемые открытием трещин в кристаллах пегматитового кварца и граната. Установлено, что включение неоднородны по размерам, имеют различную форму и цвета. Наиболее распространены в виде небольших темно-серых пятен на светлой матрице. Трещины в кристаллах пегматитового кварца и граната неоднородны по форме, величине и расположению. Средний диаметр трещин в кристаллах пегматитового кварца составляет $0,1$ мм, в гранате — $0,05$ мм. Некоторые трещины могут быть очень длинными, в то время как другие имеют длину в $0,02$ — $0,03$ мм. Крупные трещины в кристаллах пегматитового кварца и граната неоднородны по форме, величине и расположению.

2. Температуры гомогенизации материнских включений с незначительными ореолами дочерних включений близки к температурам гомогенизации включений до растрескивания. При этом в зависимости от начального наполнения включений могут быть как выше, так и ниже их.

3. Температуры гомогенизации материнских включений, гомогенизирующиеся в жидкую фазу, могут приближаться к температурам растрескивания или даже превышать их, однако во всех случаях они выше температур гомогенизации включений до растрескивания.

4. Гомогенизация материнского включения в жидкую fazу свидетельствует об аналогичном процессе и перед растрескиванием, в то время как гомогенизация в газовую fazу не всегда указывает на начальный захват его из газа.

5. Исследование дочерних включений может дать сведения об истинных температурах залечивания трещин разрыва. Кроме того, залечивание трещин разрыва указывает на аутигеннуюность раствора растресканного включения по отношению к содержащему его минералу. Этот очевидный вывод приобретает важное значение при изучении растресканных включений неводных растворов [10].

Морфология растресканных включений изучена в основном в кварце [2, 8]. Такие сведения для других минералов почти отсутствуют, что отрицательно сказывается на качестве расшифровки истории становления изучаемых геологических объектов.

Имеются случаи, когда установить растрескивание включений весьма затруднительно или совсем невозможна. Так, при залечивании системы трещинок разрыва у включения относительно большого размера до растрескивания суммарного объема происходит значительное перераспределение вещества минерала, вследствие чего возникает сообщество соразмерных включений, которые четко разделить на дочерние и материнские невозможно. Трешины с такими растресканными включениями имеют вид "взлохмаченных". Физико-механические структурные свойства топаза, берилла и других минералов резко различны и вследствие этого растресканные включения будут иметь ряд морфологических отличий, которые следует еще выявить. Изучая растресканные включения в минералах, можно установить относительное время растрескивания и причины, вызвавшие его, т.е. детализировать *PT*-условия минералообразования и тем самым приблизиться к правильному пониманию природных процессов.

Двухразовое кратковременное повышение температуры кристаллизации, сопровождаемое растрескиванием включений, зафиксировано в кварце занорышевых пегматитов Волыни [2]. На кратковременность действия повышенных температур указывают низкие ($360 - 220^{\circ}\text{C}$) температуры залечивания трещин разрыва вокруг растресканных жидкогазовых включений.

Причиной такого температурного становления пегматитов может быть следующее. Известно, что с температурным интервалом $600 - 350^{\circ}\text{C}$ связано максимальное сжатие гранита при охлаждении. Время проявления растворов многофазовых включений в процессе минералообразования и характер их изменения свидетельствуют о том, что при температурах около 350°C , очевидно, происходит массовое разрешение напряжений в граните в виде трещин, которые могут проникать на большую глубину в области высоких температур. Вскрывание пегматитов контракционными трещинами сопровождается падением давления и подходом из областей более высокого давления (преимущественно снизу) высокотемпературных растворов [7]. Не исключено, что процесс остывания интрузива и становления пегматитов сопровождается также и тектоническими разрывными нарушениями, которые могли быть путями движения минералообразующих растворов повышенных температур.

Интересен случай использования растресканных включений для доказательства возможности кристаллизации кварца из метановых растворов. В скелетных кристаллах кварца Карпат, Крыма, Донбасса и других районов имеются многочисленные первичные включения метановых растворов. Их можно было бы оценить как ксеногенные, тем более что гетерогенность минералообразующего раствора при формировании таких кристаллов доказывается совместным нахождением включений метановых и водных растворов в периферийных зонах роста кристаллов и наличием

включений, в которых соотношение между метановой и водной составляющей самое различное. Однако находки растресканных включений метановых надкритических растворов, дочерние включения которых по составу аналогичны материнским, свидетельствуют о возможности роста кварца из метановых растворов [2]. Действительно, если трещины разрыва залечивались метановым раствором материнского включения, то, безусловно, возможен и рост самого кристалла из такого раствора. Свообразие состава и свойств вещества данного кварца [3, 11], очевидно, подтверждают вышесказанное.

Иногда сезонные колебания температуры поверхности земли уже достаточны для взрывания включений в минералах. Так, включения метановых растворов в кварце часто вскрываются трещинами, выходящими на поверхность кристаллов. Нагрев некоторых из них лишь до $40 - 70^{\circ}\text{C}$ (температуры, возможные для поверхностных участков почв) вызывает их взрывание. В некоторых включениях даже при комнатной температуре давление раствора достигает $760 \cdot 10^5$ Па [10]. Зимой, вследствие замерзания водного раствора включения, в кристаллах иногда возникают незалеченные трещины разрыва, которые могут не соединяться с поверхностью индивидов. Они наблюдаются обычно вокруг включений большого наполнения.

Явления так называемого перенаполнения включений [4, 5] путем вскрытия ранее возникших полостей более поздними трещинами, впоследствии залеченными, имеют большое значение для минералогенеза. Новыми трещинами могут вскрываться включения, ранее изолированные в залеченных трещинах (вторичные) или зонах роста (первичные). При этом форма и размеры вскрытого включения обычно сохраняются прежними, а содержимое (наполнение) изменяется, т.е. происходит заполнение полости новым флюидом — перенаполнение. Температуры гомогенизации, криометрические исследования, измерения pH раствора индивидуальных включений микрокалориметрическим методом показывают, что содержимое полости всегда полностью заменяется новым раствором, соответствующим раствору, залечивающему более позднюю трещину.

Полнота перенаполнения полостей включений обусловлена тем, что, во-первых, скорость диффузии или фильтрации компонентов раствора намного выше скорости залечивания трещин плохо растворимых минералов и, во-вторых, объем вскрытого включения обычно несоизмеримо мал по сравнению с полостью трещины.

Об относительном времени образования пересекающихся трещин можно судить, сравнивая форму, размеры, ориентировку и наполнение находящихся в них включений. Так, перенаполненные включения 1, 2, 3 (рис. 5) по величине, форме, расположению в трещине (она находится в плоскости рисунка) аналогичны другим жидкогазовым включениям этого типа А, а по наполнению отвечают более молодым сложным включениям углекислоты, находящимся в трещине, расположенной почти перпендикулярно к плоскости рисунка в направлении Б — Б. Кроме того, детальное изучение показало, что растрескивание включений типа А произошло до перенаполнения их более поздними растворами сложных включений

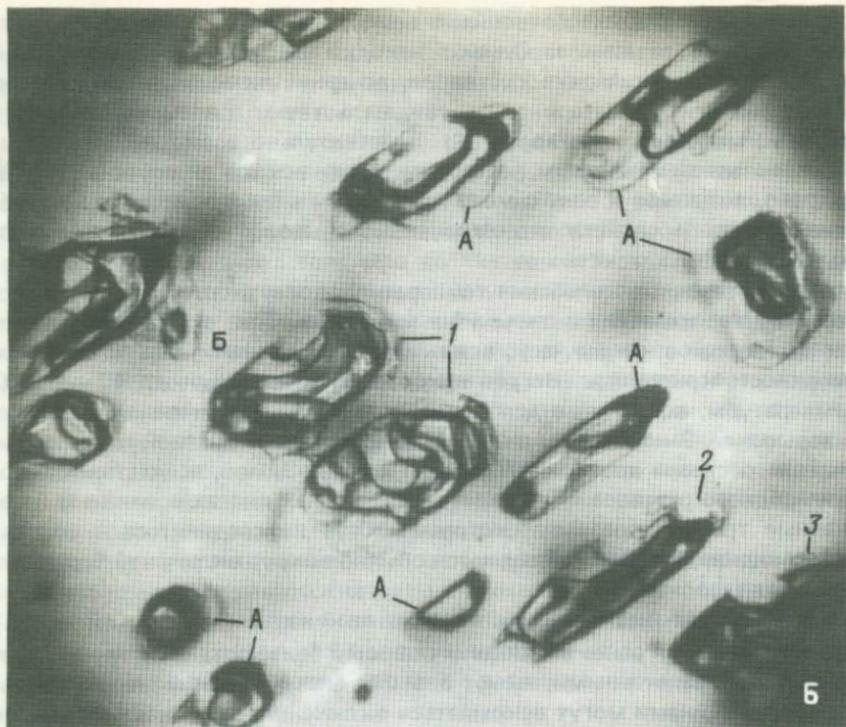


Рис. 5. Перенаполнение жидкко-газовых включений

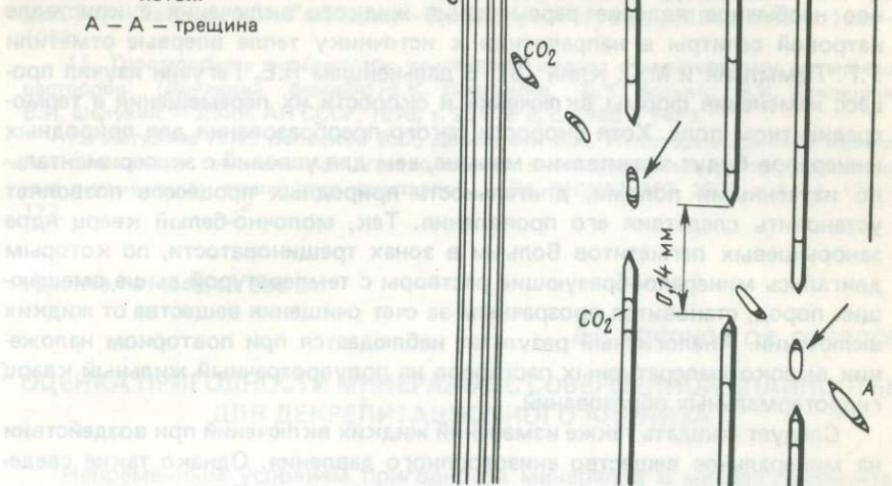
А – поздние включения; Б – Б – трещина, содержащая ранние сложные включения углекислоты; 1, 2, 3 – перенаполненные включения

углекислоты, потому что перенаполненные включения имеют ореолы дочерних включений, аналогичные другим включениям типа А. По данным криометрического анализа, раствор сложных включений углекислоты, а также перенаполненных, характеризуется более низкой соленостью. Если еще учесть, что дочерние включения вокруг перенаполненных включений не содержат жидкой углекислоты, а в растресканных сложных включениях углекислоты вообще не обнаружено, то данное утверждение не вызывает сомнений.

В кварце пегматитов Волыни нами было выделено 10 возрастных типов включений, среди которых содержались перенаполненные включения. На основании изучения этих включений были сделаны выводы об изменении агрегатного состояния, состава, температуры и давления минералообразующих растворов периода становления занорыша пегматитов [2].

Не все пересечения трещин позволяют решать вопрос об их возрасте. Нередко явления перенаполнения не наблюдаются или выражены неясно. Такие случаи можно объяснить, например, одновременным залечиванием пересекающихся трещин и другими причинами. В частности, иногда круп-

Рис. 6. Схема перенаполнения первичных трубчатых включений в кварце растворами вторичных включений с углекислотой.



ное включение одной из трещин лежит на линии цепочки более мелких включений другой залеченной трещины, но крупная полость включения не перенаполнена. Такое соотношение включений, скорее всего, свидетельствует о более молодом возрасте трещины с крупными включениями, иначе наблюдалось бы вскрытие и перенаполнение их. Этот непрямой способ установления возраста трещин менее точен.

Иногда при перенаполнении изменяется форма включений и, как следствие этого, может утрачиваться видимая связь пересечения. На рис. 6 представлено перенаполнение первичных трубчатых включений в кварце растворами более молодых включений. Интересно, что полости перенаполненных игольчатых включений при залечивании трещины разделяются, обособляясь в отдельные. Это происходит в тех случаях, когда в поперечнике полости перенаполненных первичных включений имеют размер $\leq 0,01$ мм. При этом, чем тоньше трубчатое включение, тем дальше удалена современная его полость от линии пересечения. Часто на месте пересечения возникает маленькое включение (на рис. 6 указано стрелкой). Поэтому, не установив факта перенаполнения (что не всегда очевидно), по первичным включениям минералообразующей среды можно сделать неправильные выводы об условиях образования содержащего их минерала. Описанные явления отмечаются в турмалине, апатите и других минералах, содержащих первичные трубчатые включения.

Таким образом, установление относительного возраста включений по результатам перенаполнения полостей, позволяет обосновать эволюцию

"серьезных изменений свойств окружающей среды" (по Г.Г. Леммлейну), т.е. решать наиболее острые проблемы современной теории минералообразования.

Изменение включений в градиентном тепловом поле. Подобное необычное явление перемещения жидкого включения в кристалле натровой селитры в направлении к источнику тепла впервые отметили Г.Г. Леммлейн и М.О. Клия [8]. В дальнейшем Я.Е. Гегузин изучил процесс изменения формы включений и скорости их перемещения в термо-градиентном поле. Хотя скорости такого преобразования для природных минералов будут значительно меньше, чем для условий с экспериментально изученными полями, длительность природных процессов позволяет установить следствия его проявления. Так, молочно-белый кварц ядра занорышевых пегматитов Волыни в зонах трещиноватости, по которым двигались минералообразующие растворы с температурой выше вмещающих пород, становится прозрачным за счет очищения вещества от жидких включений. Аналогичный результат наблюдается при повторном наложении высокотемпературных растворов на полупрозрачный жильный кварц гидротермальных образований.

Следует ожидать также изменений жидких включений при воздействии на минеральное вещество анизотропного давления. Однако такие сведения, относящиеся к природным объектам, нам не известны.

В заключение необходимо подчеркнуть, что разного рода преобразованные включения заслуживают самого пристального внимания исследователей, так как при их детальном изучении может быть установлена специфика сформировавших их природных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Возняк Д.К., Калюжный В.А. Преобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Волыни). — Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 5, 1192 — 1195.
2. Возняк Д.К., Калюжный В.А. Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Волыни). — Минерал. сб., 1976, № 30, вып. 2, с. 31 — 40; 1977, № 31, вып. 2, с. 22 — 30.
3. Возняк Д.К., Лазаренко Е.К., Павлишин В.И. Новый генетический тип кварца — скелетные кристаллы с включениями углеводородов. — Региональная и генетическая минералогия, 1978, вып. 2, с. 15 — 26.
4. Калюжный В.А. Методы вивчення багатофазових включень в мінералах. Київ, Вид-во АН УРСР, 1960.
5. Калюжный В.А. Перенаполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение. — Минерал. сб., 1971, № 25, вып. 2, с. 124 — 131.
6. Калюжный В.А. Генетическая информативность включений глубинных флюидов в минералах (протогетерогенные и расшнурованные включения). — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Київ, Наукова думка, 1978, с. 35 — 50.
7. Калюжный В.А., Возняк Д.К. Термодинамическая и геохимическая характеристика минералообразующих растворов пегматитов занорышевого типа (по жидким включениям в минералах). — Минерал. сб., 1967, № 21, вып. 1, с. 49 — 61.

8. Леммлвайн Г.Г., Клия М.О. Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973.
9. Наумов Г.Б., Дорофеева В.А. Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. — Геохимия, 1975, № 2, с. 248 — 258.
10. Про включение нафти в "мармаросских діамантах" /Д.К. Возняк, В.В. Грицик, В.М. Квасниця, Ю.А. Галабурда. — Допов. АН УРСР, Сер. Б, 1973, № 12, с. 1059 — 1062.
11. Типоморфные особенности кристаллов кварца с включениями метановых растворов (Донецкий бассейн) /Е.К. Лазаренко, Д.К. Возняк, В.И. Павлишин, В.И. Шелухин. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1446 — 1449.
12. Хетчиков Л.Н., Балицкий В.С., Дороговин Б.А. Некоторые причины изменения температур гомогенизации газово-жидких включений в минералах, не связанные с изменением температур кристаллов. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. 14, с. 174 — 177.

УДК 549.08: (548.4 + 550.84)

В.С. АПЛОНов, С.В. СОКОЛОВ

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ С СОВЕРШЕННОЙ СПАЙНОСТЬЮ ДЛЯ ДЕКРЕПИТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Непременным условием пригодности минералов в методе декрепитации для получения различной термобарогеохимической информации является отсутствие аномального растрескивания. При этом под аномальной мы понимаем декрепитацию, вызываемую окислением, разложением, возгонкой, плавлением, полиморфными переходами и т.п., а не разрушением включений минералообразующих сред в результате возрастания в них внутреннего давления. Проявление аномальной декрепитации предопределяет проведение экспериментов в области термической устойчивости минералов или в инертной атмосфере, а также необходимость учета эффектов, возникающих за счет полиморфных превращений.

Еще один фактор, вызывающий аномальную декрепитацию у минералов с совершенной и весьма совершенной спайностью, — это независимое от присутствия флюидных включений растрескивание по спайности [5, 14, 16 и др.]. В частности, считается, что в таких минералах, как сфалерит, галенит, кальцит, сидерит, барит, флюорит, аномальная декрепитация от спайности начинается при 270 — 300 °С и заканчивается при 500 — 600 °С [11].

Если придерживаться этой точки зрения, то минералы с совершенной спайностью непригодны для использования в декрепитационном анализе. Вместе с тем сразу же возникает ряд вопросов: 1) почему вышеупомянутые минералы (кроме кальцита), отличающиеся по кристаллографическим и механическим свойствам и обладающие неодинаковой способностью раскалываться по плоскостям спайности, характеризуются практически совпадающими температурами аномальной декрепитации? 2) чем объяснить установление для кальцита различных температур аномальной декрепитации, крайние значения которых растянуты от 250° [8] до 350 °С [4]? и 3) почему растрескивание по плоскостям спайности проис-

Таблица 1

Температуры декрепитации и гомогенизации включений в минералах с совершенной спайностью, °С

Минерал	Генетический тип	Генера- ция (разно- видность)	Температура массовой декрепитации		Температура гомогенизации	Ссылка на литера- турный источник
			от	до		
1	2	3	4	5	6	7
Сфалерит	Скарновый	I II	340 – 380			22
	Гидротермальный		400 – 480			7
	Кассiterитовый		220 – 340			
	"		200 – 310			6
	"		200 – 475	420 – 800		10
	Медно-молибденовый		280 – 360			28
Галенит	Полиметаллический		200 – 220	380 – 420		3
	Скарновый		320 – 360			22
	Гидротермальный		120			
	Кассiterитовый		300 – 320			16
	Медно-молибденовый		200 – 220	420 – 480		28
Молибденит	Полиметаллический					3
	Гидротермальный		180 – 220			28
Киноварь	Медно-молибденовый					
	Гидротермальный		50 – 110			
Антимонит	Сурьмяно-ртутный					
	Гидротермальный		35 – 140			12
Альбит	Сурьмяно-ртутный	I II				
	Грейзеновый		440 – 500			17
			330 – 370			

Продолжение табл. 1

Кальцит	Гидротермальный		300 – 330 140 160 80 210	500 – 570		19 2 3 16
	Свинцово-баритовый					
	Полиметаллический					
	"					
	Кассiterитовый	I	250 – 300	280 – 310 140 – 220 40 – 80		9
	Сурьмяно-рутный	II	180 – 230			
		III	100 – 120			
	Флюоритовый	I	240	110 – 132		24
	"	II	160			
		I	280	245 – 270 85 – 125		25
		II	220			
	Синтетический		210 – 300			18
Сидерит	Гидротермальный		280 – 340 290		240 – 255	7 25
	Кассiterитовый					
	Флюоритовый					
Доломит	Гидротермальный		320 – 380 230	500 – 560	130 – 145	19 25
	Свинцово-баритовый					
	Флюоритовый					
Вольфрамит	Гидротермальный		400 300 – 350 110 – 360			27 15
	Молибден-вольфрамитовый					
	Кассiterит-вольфрамитовый					
	Кварц-вольфрамитовый					
Шеелит	Скарновый	I	290 – 320	250 – 290 210 – 250		1
	"	II	250 – 280			
			320 – 400			
	Гидротермальный (метасоматический)		120 – 420			Данные М.А. Кудриной

Продолжение табл. 1

Минерал	Генетический тип	Генера- ция (разно- видность)	Температура массовой декрепитации		Температура гомогенизации	Ссылка на литера- турный источник
			от	до		
1	2	3	4	5	6	7
Барит	Гидротермальный	I	280	420	170 – 235 165 – 210	19 2 3 28 25
	Свинцово-баритовый		70 – 90	180 – 190		
	Полиметаллический		160 – 220			
	"		240 – 340			
	Медно-молибденовый		290			
Флюорит	Флюоритовый	II	260		210 – 325 150 – 290	17 13
	Грейзеновый		230 – 320			
	Пегматитовый	I	200 – 300			
	Гидротермальный		100	220	136 – 220 130 – 165 96 – 120 60 – 78	2 6 16 12
	Полиметаллический		220 – 340			
	Кассiterитовый	II	140			
	"		110			
	Сурьмяно-ртутный		175			
	Флюоритовый	III	140		205 – 225 110 – 150	24
	"		110			
		I	350			
		II	230			25

ходит только до определенной температуры, не превышающей 600 °С ? На эти вопросы трудно ответить, считая спайность первопричиной растрескивания. Но они без труда разрешаются, если принять, что декрепитация минералов, с совершенной спайностью, как и всех прочих, вызывается разрушением включений минералообразующей среды (разумеется, при отсутствии указанных выше факторов, приводящих к возникновению действительно аномальной декрепитации). Такой взгляд на декрепитацию минералов, обладающих совершенной спайностью, был обоснован одним из авторов настоящей статьи [23] и позднее подтвержден другими исследователями [20, 26].

Высказанные противоположные позиции существуют в практике термобарогеохимических исследований до настоящего времени. Сложившийся двойственный подход к рассматриваемым минералам привел к необходимости более детально рассмотреть вопрос о спайности как возможной причине возникновения аномального растрескивания, независимого от разрушения флюидных включений. Если обсуждаемый феномен действительно имеет место, то он, надо полагать, проявится во всех минералах с совершенной спайностью. Поэтому была поставлена задача изучить его на большем числе минералов из образований различных генетических типов. Собранные литературные данные и полученные результаты по температурам декрепитации и гомогенизации включений сведены в табл. 1 и 2.

В наших опытах декрепитационный анализ большинства проб проводился на усовершенствованной установке Д-1 с пьезодатчиком в качестве регистратора импульсов. Условия эксперимента: темп нагревания 20°/мин, размер монофракции от -1,0 до +0,5 мм и от -0,5 до +0,25 мм; только для кальцитов с "аномальным" растрескиванием (образцы В.Б. Наумова) исследовалась фракция от -0,35 до +0,07 мм. Температуры гомогенизации замерялись в термокамере конструкции Б.П. Романчева [21]. Опыты осуществлялись в интервале термической устойчивости природных и искусственно выращенных минералов. Последние были синтезированы как в гидротермальных (кальцит, флюорит), так и в расплавных условиях (флюорит, фториды стронция и бария). Все минералы в процессе нагревания до 700 – 800 °С не претерпевали полиморфных переходов.

Анализ материалов табл. 1 и 2 позволяет сделать следующие выводы.

1. Исследованные минералы различного генезиса, обладающие совершенной и весьма совершенной спайностью, характеризуются широким интервалом температур начала массовой декрепитации. Необходимо подчеркнуть, что для сфалерита, галенита, кальцита, барита и флюорита этот интервал значительно выходит за вышеупомянутый диапазон аномальной декрепитации (270 – 300 °С) в сторону как более низких, так и более высоких температур.

2. Температуры конца массовой декрепитации также во многих случаях перекрывают пределы окончания аномальной декрепитации (500 – 600 °С). В ряде образцов сфалерита, галенита, карбонатов, барита и флюорита массовая декрепитация заканчивалась до 500 °С, а в некоторых доломитах, баритах и флюоритах – при 170 – 220 °С, т.е. даже до начала аномальной декрепитации.

Температура декрепитации и гомогенизации включений в минералах
с совершенной спайностью, °С

Таблица 2

Минерал	Генетический тип	Генера- ция (разно- видность)	Температура массовой декрепитации		Визуально замеренная температу- ра декрепи- тации	Температура гомогенизации
			от	до		
Альбит	Карбонатитовый	I II	320 260	520 470		220 – 350
Кальцит	Карбонатитовый	I II* III IV	280 – 380 260 – 360 240 – 280 200 – 220	550 – 650 520 – 620 380 – 480 320 – 340		
	Гидротермальный* Гидротермальный**	I II	230 – 330 230 190 250	420 – 600 700 700 450	≥ 260	240 – 245
	Синтетический					
	Карбонатитовый	I II	240 – 300 210 – 270 190 – 210 30	440 – 590 370 – 560 330 – 410 170		
Доломит	Метасоматический					
	Осадочный					
Барит	Карбонатитовый		220	480		
	Гидротермальный		210	430		
	Гидротермальный		290	410		
Флюорит	Гидротермальный*		240 – 300	480 – 600		120 – 175***
	Гидротермальный*		210 – 350	600 – 640		
	Гидротермальный		240	620	≥ 240	120 – 125
	Гидротермальный****		180	530	≥ 215	170 – 230
	Синтетический*****		480	690	≥ 480	450 – 455

* Образцы Д.Н. Хитарова. **Образцы В.Б. Наумова. ***Температура гомогенизации замерена М.Н. Кандиновым. ****Образец А.В. Козлова. *****Образец А.Д. Шушканова.

3. Закономерное снижение температур начала декрепитации от более ранних генераций минералов к более поздним в пределах одного генетического типа или месторождения (установлено для сфалерита, альбита, кальцита, шеелита, барита, флюорита) косвенно свидетельствует в пользу того, что причиной растрескивания являются включения минералообразующей среды. Более определенно это предположение подтверждается параллельным снижением температур гомогенизации, замеренных в тех же самых образцах кальцита, шеелита, барита и флюорита.

4. Полученные температуры гомогенизации, как правило, меньше температур начала массовой декрепитации, а визуально наблюдаемое в термокамерах взрывание флюидных включений хорошо согласуется с ними и целиком попадает в интервалы массового растрескивания, зафиксированные на декрепитографе.

Таким образом, массовая декрепитация в минералах с совершенной спайностью обусловлена присутствием включений минералообразующих сред. Приведенные в табл. 3 обобщенные данные по всем исследованным минералам свидетельствуют о широких вариациях температур начала массовой декрепитации, которые существенно отличаются от температур начала аномального растрескивания. Разброс крайних значений температур декрепитации, достигающий $240 - 380^{\circ}\text{C}$ (см. табл. 3), следует объяснять различием фазового состава и состояния в момент гомогенизации включений в минералах, образование которых происходило при неодинаковых физико-химических условиях. Весьма примечательно, что природные минералы с совершенной спайностью, не содержащие газово-жидких включений (исландский шпат, осадочный доломит, шеелит), или синтезированные из расплава (фториды кальция, стронция и бария), не декрепитируют при нагревании до $700 - 800^{\circ}\text{C}$. Это обстоятельство лишний раз свидетельствует об отсутствии причинной связи между спайностью и декрепитацией.

Таким образом, помимо действительно существующей аномальной декрепитации, вызываемой термической неустойчивостью или полиморфной перестройкой минералов, так называемой "аномальной декрепитации", обусловленной только спайностью, не происходит. Основываясь на изложенных и ранее опубликованных [23, 20, 26] данных, суммируем положения, подтверждающие этот результирующий вывод:

- значительные колебания температур начала массовой декрепитации, установленные для всех изученных минералов;
- последовательное снижение этих температур в ряду генераций одного минерала;
- соответствие между температурами декрепитации и гомогенизации, т.е. зависимость начала массовой декрепитации от фазового состава включений;
- подтверждение интервалов массового растрескивания визуальным наблюдением над температурами разгерметизации включений;
- отсутствие декрепитации в кальцитах, доломитах, флюоритах, шеелитах, не содержащих флюидных включений;
- хорошее совпадение в целом интервалов газовыделения от разруше-

Таблица 3

Интервалы температур начала массовой декрепитации включений в минералах с совершенной спайностью, °С

Минерал	Начало массовой декрепитации		Разница между максимальным и минимальным значением
	от	до	
Сфалерит	200	480	280
Галенит	120	360	240
Молибденит	180	220	40
Киноварь	50	110	60
Антимонит	35	140	105
Альбит	260	500	240
Кальцит*	80	380	300
Сидерит	280	340	60
Доломит*	30	380	350
Вольфрамит	110	400	290
Шеелит*	120	420	300
Барит	70	340	270
Флюорит*	100	480	380

*В отдельных образцах этих минералов декрепитация практически отсутствовала.

ния включений, выявленных на термобарических установках, с температурами массовой декрепитации, замеренными на приборах со звуковой фиксацией импульсов;

—отсутствие декрепитации в повторно нагреваемых минералах, не сохранивших герметичных включений.

Имеющиеся у нас данные по сопоставлению декрептограмм, полученных для одной и той же пробы на термобарической и термозвуковой установках, свидетельствуют о том, что интервал газовыделения нередко меньше температурного интервала массовой декрепитации, фиксируемой термозвуковым способом. Помимо того, число импульсов на декрептограммах минералов с совершенной спайностью обычно существенно больше, чем у парагенных с ними, но не обладающих спайностью (например, у кварца, апатита и других). По-видимому, спайность может быть причиной дополнительного растрескивания, не возникающего само по себе, а инициируемого разрушением включений и не приуроченного к строго определенным температурам. Следовательно, для решения практических задач минералы с совершенной и весьма совершенной спайностью применимы в методе декрепитации наряду со всеми прочими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алидодов Б.А. О температурах образования шеелита из месторождения Чорух-Дайрон (Северный Таджикистан). — Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1970, № 3, с. 77 — 82.

2. Брагин И.К. Температурные условия образования минералов Замбаракского рудного поля. — Узбекский геол. журнал, 1964, № 6, с. 11 — 18.
3. Гаврилук П.С., Керимов А.Д., Джеваров Ч.Д. Температурные условия образования баритовых жил Башкишлагского месторождения (Малый Кавказ). — Изв. АН Аз ССР. Сер. наук о земле, 1970, № 5, с. 25 — 32.
4. Долгов Ю.А. Расчленение термозвуковым методом осадочных терригенных кварцодержащих толщ неогена Закарпатья. — Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 1, с. 76 — 87.
5. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979.
6. Забарина Т.В., Куц М.И. Температурные условия оловянной минерализации одного из месторождений Дальнего Востока. — Геология и геофизика, 1964, № 1, с. 156 — 157.
7. Иванов В.В. Минералого-геохимические черты и некоторые физико-химические особенности формирования касситерит-силикато-сульфидных месторождений Северной Якутии. — Геохимия, 1963, № 9, с. 830 — 842.
8. Ингерсон Э. Методы и проблемы геологической термометрии. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 309 — 374.
9. Ишан-Шо Г.А., Морозов С.А. Термодинамические условия образования кальцитов некоторых сурьмяно-рутных месторождений Шинк-Магианского района. — Докл. АН Тадж. ССР, 1971, т. XIV, № 3, с. 52 — 55.
10. Костылева Е.Е. Некоторые методы изучения рудоносного кварца и опыт их применения. М., Наука, 1964.
11. Малышев Б.И., Наумов В.Б., Панов Г.И. Определение температур образования минералов методом декрепитации на месторождении Замбарак. — Геохимия, 1964, № 4, с. 357 — 361.
12. Мануарянц Б.О., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. — Геохимия, 1970, № 11, с. 1291 — 1301.
13. Москалюк А.А., Захарченко А.И. Результаты изучения газово-жидких включений в кристаллах флюорита и кварца пегматитов Карабского гранитного массива. — Тр. ВНИИСИМС, 1966, т. IX, с. 87 — 91.
14. Наумов В.Б. К вопросу об определении температур минералообразования методом декрепитации. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. II. М., Наука, 1968, с. 37 — 43.
15. Наумов В.Б., Иванова Г.Ф. Баротермометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений. — Геохимия, 1971, № 6, с. 627 — 641.
16. Наумов В.Б., Сущевская Т.М. Температурные условия формирования оловорудных месторождений Мяо-Чана. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., Наука, 1966, с. 285 — 289.
17. Недашковский П.Г. Применение метода декрепитации минералов для расшифровки стадий минералообразования метасоматических месторождений. — Тр. Дальневост. фил. СО АН ССР, 1961, вып. 14, с. 17 — 21.
18. Пальмова Л.Г. О соотношении температур образования и декрепитации искусственных кварцев, кальцитов и пиритов. — Изв. вузов, Сер. Геол. и разведка, 1972, № 3, с. 46 — 49.
19. Покровская И.В. Условия формирования руд свинцово-баритового месторождения Туюк. — Тр. ИГН АН Каз.ССР, 1963, т. 7, с. 52 — 76.
20. Прохоров В.Г. Кальцит Саралинского месторождения и его особенности. — В кн.: Минералогия и петрография рудных формаций Красноярского края. Красноярск, 1974, с. 41 — 47.
21. Романчев Б.П., Соколов С.В. Роль ликвации в генезисе и геохимии пород карбонатитовых комплексов. — Геохимия, 1979, № 2, с. 229 — 240.
22. Сазонов В.Д. Геохимическая и физико-химическая характеристика процессов гипогенной минерализации Курусайского рудного поля. — Тр. ИГН АН Тадж. ССР, 1962, т. 6, с. 137 — 164.
23. Соколов С.В. О возможности применения метода декрепитации к минералам

с совершенной спайностью. — В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., Наука, 1970, с. 121 — 125.

24. Файзиев А.Р. Минералогия и особенности генезиса флюоритовых месторождений юго-западного Карагина (Южный Тянь-Шань). Душанбе, Дониш, 1972, 160 с.

25. Файзиев А.Р. Минералогия и физико-химические условия формирования флюоритового месторождения Кули-Калон. — В кн.: Минералогия Таджикистана. Вып. 4. Душанбе, 1979, с. 37 — 48.

26. Файзиев А.Р., Алидодов Б.А. К термометрии минералов с совершенной спайностью. — Геология и геофизика, 1976, № 8, с. 140 — 144.

27. Четырбокая И.И. Особенности распределения тантала, ниобия и скандия в вольфрамитах. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, с. 112 — 129.

28. Юдин И.М. Некоторые данные о температурных условиях и последовательности образования эндогенных руд Коунрадского месторождения. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. II. М., Наука, 1968, с. 174 — 183.

УДК 550.4:552.578.2

Ф.П. МЕЛЬНИКОВ

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ

Среди многих научных проблем в геологических науках две проблемы всегда были и остаются в настоящее время особенно актуальными. Одна из них — это проблема происхождения руд и минералов, вторая — это проблема генезиса нефти и газа. Каждая из проблем сама по себе неисчерпаема. Решение тех или иных вопросов осуществляется присущими каждой проблеме методами и приемами. До последнего времени процессы рудообразования и процессы нефтеобразования рассматривались отдельно друг от друга как изолированные природные явления.

Сложившиеся представления о происхождении руд и минералов и представления о генерации нефти не были сходными, они резко отличались и отличаются. Да и действительно, что могло быть общего между штуфом полиметаллической и колчеданной руды и маслянистой горючей жидкостью. И это различие в представлениях о происхождении руды и нефти было не просто основано на элементарной логике, а обосновывалось термодинамически. Руда — это продукт действия высокотемпературных растворов, магматических процессов, высоких давлений. Нефть же — это продукт катагенеза, процессов осадкообразования сравнительно низких температур. Сравнительно давно уже было замечено присутствие различных газов и углеводородов на рудных месторождениях [9]. Однако такие факты парагенезиса считались просто случайным пространственным совпадением. В последние годы в связи с интенсивным освоением рудных месторождений количество таких факторов все увеличивалось. Горючие газы и битумы обнаруживались не только в рудных телах, но и во вмещающих их изверженных и метаморфических породах. Однако такие проявления практически не исследовались. Более того, считалось, что для рудных месторождений и вмещающих их изверженных и метаморфических пород вообще противопоказано присутствие горючих газов и битумов.

Приведем лишь несколько примеров взаимоотношения углеводородов и рудных месторождений. На медноколчеданных месторождениях центральной части Северного Кавказа и ртутных месторождениях Северо-Западного Кавказа в рудных телах и гидротермальных минералах были обнаружены многочисленные газопроявления и битуминозное вещество. Детально исследованы горючие газы и битумы Хибинского, Ловозерского и других интрузивных массивов Кольского полуострова [3]. На золоторудных месторождениях Урала, Сибири, Казахстана, Забайкалья были установлены постоянные выделения метана и наличие в рудных телах продуктов метаморфизма нефти. Е.М. Захаровой описано присутствие антраксолита на золоторудном месторождении Енисейского кряжа.

Нефтегазопроявления довольно часто встречаются в вулканических трубках. Например, на Нижне-Илимских месторождениях железных руд в районе кимберлитовых трубок "Удачная" и "Зарница" были обнаружены интенсивные выделения горючих и негорючих газов, жидкая нефть, твердый и вязкий асфальт. В кимберлитовой трубке "Мир" жидкую нефть выполняет небольшие полости и подходящие к ним трещины. В полостях она находится вместе с кварцем, пиритом и галенитом [9].

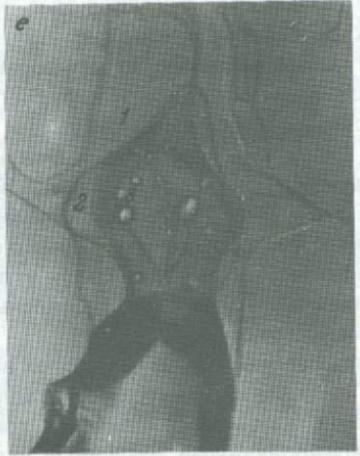
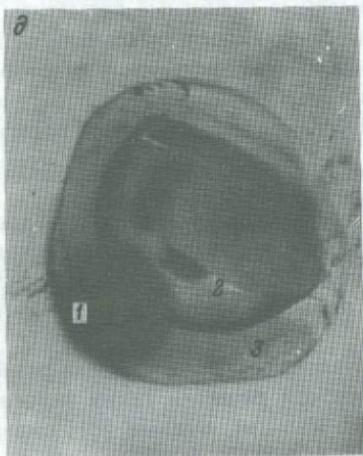
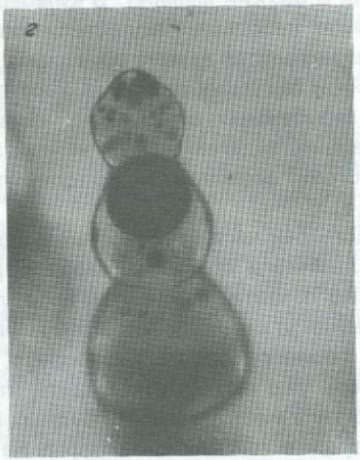
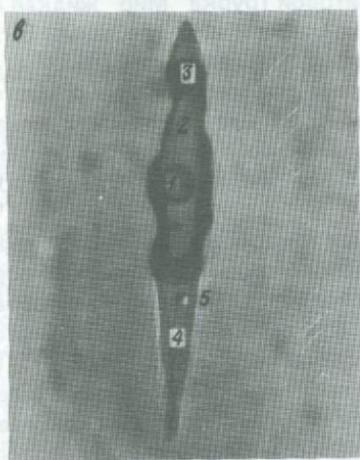
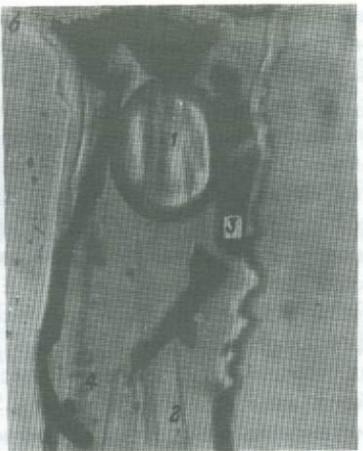
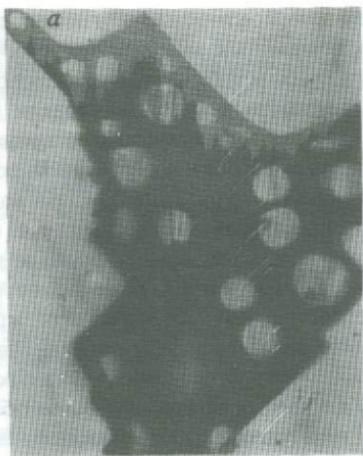
Газо- и битумопроявления характерны для многих рудных месторождений зарубежных стран. Так, например, на месторождениях железных руд Швеции, залегающих в гнейсах архейского возраста, было отмечено присутствие асфальта и продолжительное выделение углеводородных газов [5].

В большей части разрабатывающихся месторождений золота, серебра, свинца, цинка и других минералов, расположенных в архейских породах Канадского щита, были отмечены углеводородные газы. Разнообразные проявления углеводородов и битумов были выявлены также на месторождениях горного хрусталия, флюорита, исландского шпата [1, 2, 4]. Поэтому теперь уже можно утверждать, что практически нет ни одного генетического типа месторождений рудных или нерудных полезных ископаемых, на котором в той или иной форме не были бы обнаружены углеводороды.

Магматические, ликвационные, камерные гранитные пегматиты остаточных расплавов, скарновые, плутоногенно-гидротермальные, вулканогенно-гидротермальные, стратiformные, метаморфические месторождения различных металлов и нерудного сырья обнаруживают парагенетическую связь с различными битумами и углеводородами. И эта парагенетическая связь уже неоспорима. Факты такой связи уже нельзя игнорировать или квалифицировать как случайное совпадение.

Все это — многочисленные примеры макропроявлений углеводородов на рудных месторождениях. Однако они еще не давали полного основания для генетических выводов связи углеводородов с эндогенным минералообразованием. Тогда были выявлены примеры такой связи и на микроскопическом уровне.

За последние годы в минералах выявлена совершенно новая разновидность включений. Внутри кристаллической решетки таких эндогенных минералов, как кварц, флюорит, топаз, кальцит, рудные [6], оказались законсервированными различные углеводороды — газообразные, жидкие



и твердые (рис. 1). Следует отметить, что законсервированные в вакуолях жидкые и газообразные углеводороды при изменении температуры показывают отличное от водных растворов поведение. При медленном нагревании, например, двухфазового включения углеводородов в горном хрусталике уже при температуре + 53 °C включение гомогенизируется в газовую фазу, а при снижении температуры происходит вскипание, гетерогенизация включения (рис. 2). При замораживании этого включения жидкая фаза не замерзает в виде кристаллов, как это происходит с водными растворами, а затвердевает в виде аморфной массы (рис. 2, г). Но некоторые включения, как, например, двухфазовые включения нефти во флюорите, гомогенизируются в жидкую фазу (нефть) при температуре выше 300 °C, а при охлаждении до комнатной температуры приобретают исходный вид. Причем никаких видимых изменений с нефтью во включении при этом не происходит.

При изучении проблем миграции нефти и газа возникает необходимость внедрения в нефтяную геологию физико-химических методов и эксперимента при исследовании закономерностей и определении параметров, которыми предопределяется перемещение углеводородов. Известно, что исследования последних лет в области нефтяной геологии свидетельствуют в пользу миграции нефти в водорастворенном состоянии. Включения углеводородов в эндогенных минералах, в особенности содержащие водные растворы различных солей, можно использовать как объект для проведения различных экспериментов по изучению растворимости газообразных и жидких углеводородов и нефтей в водных растворах солей в широком диапазоне температур и давлений, состояния и фазовых равновесий водонефтяных растворов в различных термодинамических условиях. Эти исследования могут оказаться полезными для разработки методов измерения физико-химических параметров процессов миграции нефти и газа. Комплексное решение проблемы миграции нефти и газа имеет очень важное теоретическое и большое практическое значение.

Первичные включения углеводородов, нефти и битумов в эндогенных минералах свидетельствуют о непосредственном участии углеводородов в переносе и отложении минерального вещества. Такой перенос мог осуществляться в виде элементоорганических соединений [8], которые представляют собой жидкое вещество, образующееся в результате реакции металла с органическими соединениями типа этила, метила и других.

Рис. 1. Разновидности включений углеводородов, нефти и битумов в эндогенных минералах Ув. 300.

а — включение битумного вещества ячеистой структуры в горном хрусталике Алдана; б — часть крупного многофазового включения в горном хрусталике Алдана: 1 — газовая фаза, 2 — нефть, 3 — битумное вещество, 4 — парафин; в — комбинированное включение в горном хрусталике Алдана: 1 — газовая фаза, 2 — нефть, 3 — битумное вещество, 4 — водный раствор, 5 — кристаллик NaCl; г — включение нефти во флюорите; д — включение нефти во флюорите: 1 — газовая фаза, 2 — водный раствор, 3 — нефть; е — часть крупного включения в топазе из пегматитов Вольни: 1 — водный раствор, 2 — газовая фаза; з — капли углеводородов

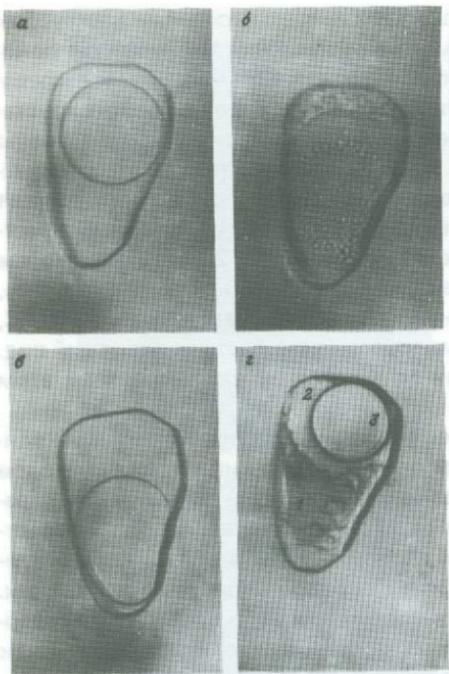


Рис. 2. Фазовые превращения углеводородов во включениях в горном хрустале. Ув. 300.
а) + 25 °C; б) + 45 °C; в) + 52 °C; г) – 180 °C. 1 – затвердевший углеводород, 2 – жидккая фаза, 3 – газовая фаза

в отсутствии воды. При разложении эти соединения распадаются на металлы и органические радикалы. Элементоорганические соединения обладают высокой летучестью и концентрированностью; они способны переносить большое количество металлов, не нуждаясь при этом ни в каких растворителях.

Таким образом, важнейшие процессы — минералорудообразование и нефтегазообразование — не только не являются разобщенными, независимыми, а наоборот, представляют собой, вероятно, единый процесс образования и преобразования вещества на Земле.

Степень влияния, характер взаимопроникновения, пространственные и временные взаимоотношения этих процессов — вот вопросы, которые ждут еще своего разрешения. Но это особая тема, которая потребует огромных усилий от исследователей и поиска новых путей исследования.

Многочисленные факторы парагенетической связи рудных месторождений и углеводородов и детальные исследования включений углеводородов в эндогенных минералах позволили высказать еще ранее предположение о непосредственном участии углеводородов в минералообразующем процессе [7]. Последующие исследования автора, а также других ученых подтвердили это предположение. Генетическая связь минералообразования с углеводородами реально доказана. Сейчас уже можно утверждать, что углеводороды являются активным действующим компо-

ментом минералообразующих растворов и по своей значимости и роли в минералообразовании занимают, по крайней мере, третье место после воды и углекислоты.

Научное и практическое значение исследований включений углеводородов и битумов в эндогенных минералах заключается в следующем.

1. В привлечении новых методов исследования: люминесцентной микроскопии, раман-спектроскопии и др. Они расширяют сферу воздействия термобарогеохимии как научного направления на другие виды месторождений полезных ископаемых, прежде всего на месторождения нефти и газа (методическая особенность).

2. В разрешении вопроса о роли углеводородов в эндогенном минералообразовании. Признание активной роли углеводородов в минерало- и рудообразовании приведет к серьезным дополнениям к нашим представлениям о рудообразующем процессе (генетическая особенность).

3. В разработке на основе включений углеводородов новых методов поиска и прогноза, с одной стороны, рудных месторождений, а с другой — нефтяных и газовых месторождений (прикладная особенность).

4. В раскрытии взаимосвязи и взаимообусловленности таких природных процессов, как нефтегазообразование и рудообразование, рассматривавшихся ранеедельно друг от друга. Признание взаимосвязи этих процессов неизбежно вызовет новые представления о парагенетической и генетической связи рудо- и нефтеобразующих процессов (мировоззренческая методологическая особенность).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Включения битумов в минералах некоторых гидротермальных месторождений Южного Тянь-Шаня и Памира (Таджикистан) /В.В. Могаровский, А.Р. Файзиев, Б.А. Алидодов, С.А. Морозов. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев, Наукова думка, 1978, с. 148 — 153.
2. Возняк Д.К., Павлишин В.И., Шелухин В.И. Углеводороды в кварце из жильных образований Донецкого бассейна. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев, Наукова думка, 1978, с. 127 — 134.
3. Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных пород. Л., Наука, 1967.
4. Калюжный В.А. Современное состояние проблемы "Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по включениям в минералах)". В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования, Киев, Наукова думка, 1978, с. 3 — 14.
5. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. Ленинград, Недра, 1973.
6. Мельников Ф.П. Включения углеводородов, нефти и битумов в эндогенных минералах. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов, 1976, с. 38 — 46.
7. Мельников Ф.П. Роль углеводородов в эндогенном минералообразовании. — В кн.: XI съезд Междунар. минералог. ассоц. т. II. Тез. докл. Новосибирск, 1978, с. 68 — 69.
8. Слободской Р.М. Элементоорганические соединения и некоторые проблемы эндогенной геологии. — Геология и геофизика, 1977, № 5, с. 52 — 66.
9. Фридман И. Природные газы рудных месторождений. М., Недра, 1970.

ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МИНЕРАЛАХ

Изучение включений органического вещества в минералах изверженных горных пород и других эндогенных образований, в течение долгого времени занимавшее весьма скромное место среди быстро развивающихся исследований включений (например, реликтов минералообразующих сред), в последние два десятилетия начинает привлекать все большее и большее внимание. Возрастающий интерес к этим включениям, в которых углерод находится в восстановленной форме, объясняется разными причинами. В их изучении видится возможность получения определенной информации, характеризующей окислительно-восстановительные свойства минералообразующих сред и возможные формы переноса рудогенных элементов, использования в качестве критерия при поисках месторождений нефти и газа в осадочных породах и, наконец, получения данных, свидетельствующих о возможности абиогенного синтеза сложных углеводородов и неорганического происхождения нефти. С другой стороны, сведения об органическом веществе в минералах могут быть полезными при термобарометрических исследованиях и при изучении содержимого включений минералообразующих сред.

К включениям органического вещества, рассматриваемым в данной работе, относятся те углеродистые соединения сложного состава, которые обычно описываются под названиями жидкый и твердый битум, нефтеобразные вещества, жидкие или твердые углеводороды, капли нефти, битумоиды и т. п. В. Н. Флоровская предлагает понятие "битуминозное вещество" (битум) использовать для тех органических веществ, которые реально присутствуют в кристаллах в виде самостоятельных образований и доступны для непосредственного изучения в штуфах или с помощью микроскопа. К битумоидам следует относить то вещество, которое непосредственно в кристаллах (породах) не наблюдается, а выделяется (экстрагируется) из них тем или иным способом [8].

Методика изучения органического вещества в минералах имеет свои специфические черты, которые отличают ее от общепринятых способов исследования включений минералообразующих сред. Эта специфичность обусловлена формами нахождения органического вещества в минералах и некоторыми его свойствами, например способностью люминесцировать в видимой области спектра под воздействием ультра- или сине-фиолетовых лучей.

По формам нахождения можно выделить: 1) органическое вещество находящееся в трещинах, кавернах и тому подобных открытых пустотах в минералах (породах); 2) органическое вещество, находящееся в изолированных включениях в кристаллах, образовавшихся на стадиях роста и последующей эволюции минералов; 3) органическое вещество, распределенное в кристаллах в форме молекулярной примеси и, возможно, находящееся в связанном с кристаллической решеткой состоянии.

Не исключено, что между включениями органического вещества, имеющими микроскопические размеры, и органическим веществом, распределенным в кристаллах на молекулярном уровне, имеются переходные формы в виде включений субмикроскопических размеров. Форма нахождения органического вещества в виде самостоятельных скоплений твердых или жидких битумов в трещинах и других открытых пустотах минералов или их агрегатов наиболее характерна для гидротермальных проявлений.

Генетически подобная форма нахождения органического вещества обычно объясняется переотложением органических компонентов гидротермальными растворами из вмещающих пород. Подобная точка зрения нашла, например, свое отражение в классификации жидких включений Г.Г. Леммлейна, в которой включения органического вещества отнесены к ксеногенным образованиям [7]. Но иногда появление органического вещества в гидротермальных образованиях, изверженных и метаморфических породах связывается с глубинными источниками [6].

Для решения различных вопросов термобарогеохимии наибольший интерес представляет органическое вещество, находящееся в кристаллах эндогенных минералов в виде изолированных включений. Первые описания подобных включений известны с прошлого века. Наиболее многочисленны находки включений с органическими веществами в минералах гидротермальных проявлений. В минералах пегматитов и изверженных породах эти включения встречаются реже и проведенные исследования в этой области немногочисленны.

В минералах органическое вещество может образовывать как самостоятельные включения, так и входить в состав многофазовых включений—реликтов минералообразующих сред. Чисто органические включения могут быть однофазовыми (твердыми или жидкими), двухфазовыми (наиболее часто — жидкий битум и газовая фаза) и многофазовыми, в которых наряду с газовой фазой, жидкими и газообразными углеводородами присутствуют выделения твердых битумов, а иногда и кристаллы неорганических минералов. В составе многофазовых включений, основная часть содержимого которых представлена консервированным маточным раствором, органическое вещество обычно присутствует в виде жидкой и твердой фаз. По времени своего образования включения с органическим веществом могут быть как сингенетичными, так и эпигенетичными по отношению к периоду кристаллизации.

Механизм образования включений органического вещества в гидротермальных минералах обычно связывается с представлениями о гетерогенной минералообразующей среде, в которой органические компоненты присутствуют в виде отдельных капель или частиц. При росте кристаллов эти частицы и капли попадают на растущие грани, что приводит к возникновению первичных включений. Проникая вместе с минералообразующими растворами в трещины на различных этапах роста и преобразования кристаллов, органическое вещество может консервироваться в виде различных типов вторичных включений. Подобный механизм образования включений

органического вещества из гетерогенных гидротермальных систем достаточно полно изучен экспериментально [1, 17, 18].

В гораздо меньшей степени исследована форма нахождения органического вещества в минералах в виде молекулярной примеси [8, 9, 13, 14].

Схема изучения органического вещества в минералах определяется теми задачами, которые ставит перед собой исследователь. В одних случаях основное внимание может быть сосредоточено на изучении только органического вещества в его различных формах нахождения в минерале, в других — изучение проводится попутно с исследованиями включений минералообразующих сред, в составе которых битумы образуют самостоятельные фазы, и в третьих — цель состоит в определении возможного влияния органического вещества на результаты определения состава газовой фазы при термическом вскрытии включений.

Люминесцентная макроскопия — просмотр образцов минералов в ультрафиолетовом свете и капельно-люминесцентный анализ используются главным образом для изучения битумов, находящихся в трещинах и открытых порах минералов и их агрегатов. Она дает возможность выявить характер распределения битумов в минералах и сделать предварительную оценку их состава и содержания. Методики проведения подобных исследований и используемая аппаратура достаточно полно освещены в монографии, составленной под редакцией В.Н. Флоровской [8].

Для изучения органического вещества, образующего самостоятельные изолированные микроскопические включения в минералах или находящегося в виде отдельных фаз во включениях минералообразующей среды, основным средством исследования является микроскопия с использованием для освещения препарата как обычных, так и ультрафиолетовых источников света. Эти исследования могут производиться с помощью поляризационных микроскопов и бинокулярных луп, оснащенных дополнительными устройствами для наблюдений в ультрафиолетовом свете (осветители ОИ-18, ОИ-17). Кроме этого выпускаются специальные ультрафиолетовые и люминесцентные микроскопы, из которых наиболее известны микроскопы типа ЛМ в различных модификациях. Обладая определенными удобствами для работы в ультрафиолетовых лучах, эти биологические микроскопы имеют существенный недостаток — они не позволяют вести наблюдения в поляризованном свете. Общую характеристику приборов для люминесцентной микроскопии и приемов работы на них можно найти в монографиях [3, 8].

Большие возможности для изучения включений органического вещества в минералах представляют универсальные микроскопы, выпускаемые некоторыми зарубежными фирмами. Эти сложные и дорогие приборы оснащаются несколькими источниками света, среди которых имеются ртутные лампы. С помощью этих приборов, обладающих преимуществами поляризационных микроскопов, ведутся наблюдения в проходящих и отраженных лучах. Как правило, они оснащаются автоматизированными системами для микрофотографирования.

Однако для начального этапа исследований включений органического вещества в ультрафиолетовых лучах вполне достаточно приобрести кши-

роко распространенному поляризационному микроскопу МИН-8 недорогой осветитель ОИ-17, в комплект которого входят все необходимые светофильтры и специальная насадка к микроскопу для изучения люминесценции изучаемых объектов в падающих ультра- и сине-фиолетовых лучах. В качестве препаратов для изучения включений органического вещества под микроскопом можно использовать вырезанные из кристаллов плоскопараллельные полированные с двух сторон пластинки, как это рекомендуется для исследований обычных включений минералообразующих сред [7]. Однако изготовление подобных пластинок оправдано только при наличии крупных кристаллов, обладающих высокой прозрачностью. Изучение включений в минералах, слагающих горные породы с мелко-, средне- и крупнозернистой структурой или в крупных кристаллах с плохой прозрачностью, рационально вести в открытых утолщенных шлифах (0,1 – 0,5 мм), полированных только со стороны, обращенной к объективу микроскопа. Изготовление таких препаратов менее трудоемко и является более простой операцией, чем приготовление тонких полированных плоскопараллельных пластин. При изготовлении толстых шлифов следует обратить внимание на то, чтобы была исключена проварка в канадском бальзаме образца перед его наклейкой на предметное стекло.

После просмотра полированного шлифа на поляризационном микроскопе, изучения характера включений и отметки их для дальнейших исследований шлиф помещается в растворитель (хлороформ, ксилол и т.п.). В растворителе канадский бальзам вымывается. Полученная тонкая полированная с одной стороны пластинка тщательно промывается хлороформом и спиртом и закрепляется на чистом предметном стекле кусочками липкой ленты полированной стороной вверх. Препарат готов для изучения в ультрафиолетовых лучах. Промывка пластинки обеспечивает удаление природного органического вещества и канадского бальзама, находящихся в открытых трещинах. Таким образом исключаются посторонние источники люминесценции, не связанные с органическим веществом, содержащимся в изолированных полостях включений. В дальнейшем эти пластинки могут быть использованы для исследований включений в термо- и криокамерах и для получения микрофотографий.

Предварительная диагностика включений органического вещества, в состав которых входят жидкая, газовая и твердая фазы, может проводиться по особенностям окраски жидкости, характерным формам выделения твердых фаз (комочки, примазки и т.п.). Более точно принадлежность жидкой фазы к органическим веществам устанавливается по ее люминесценции в ультрафиолетовом свете. Во включениях, основной объем которых занят газовой фазой, а люминесцирующая жидкость располагается в виде капель на стенках и в углах вакуолей, дополнительным диагносцирующим признаком может служить изменение температуры конденсации паров по сравнению с температурой перехода жидкой фазы в газообразное состояние [3].

Твердые фазы во включениях люминесцируют не всегда. Их органи-

ческая природа может проявиться при сравнительно низких температурах плавления или может быть установлена по растворимости в органических жидкостях (если размеры включений позволяют его вскрыть). Однофазные включения твердого органического вещества часто не люминесцируют и не реагируют с органическими растворителями. Их надежная диагностика может быть выполнена в том случае, если размеры включений позволяют выделить количество вещества, достаточное для прямого минералогического изучения [8].

Во включениях сложного состава, в которых одновременно присутствуют водный раствор, не смешивающаяся с ним органическая жидкость и твердые фазы (обычные кристаллы-узники и органическое вещество), основным средством диагностики остаются люминесцентная микроскопия и характер фазовых превращений при нагревании. Кроме этого, полезным может оказаться и метод криометрии.

Наличие в минералах включений органического вещества необходимо учитывать при термобарометрических исследованиях. Экспериментальные работы по синтезу минералов в гидротермальных системах с добавками тяжелых продуктов перегонки нефти показали, что присутствие твердых и жидких битумов в составе включений маточного раствора существенно влияет на температуры гомогенизации [1, 17, 18]. С другой стороны, совместное нахождение в кристаллах первичных включений водных растворов и органической жидкости может быть использовано для оценки истинных температур и давлений при гидротермальном минералообразовании [19].

Методы люминесцентной макро- и микроскопии позволяют выявить в минералах включения органического вещества, изучить закономерности их распределения в кристаллах и сделать выводы о времени их консервации, а по характеру люминесценции и данным термометрии получить некоторые представления об их количественном составе.

Основным средством изучения состава и содержания органического вещества в минералах являются методы аналитических исследований органических компонентов, которые удается извлечь из тонкоизмельченных минералов путем температурной отгонки или экстракцией органическими растворителями.

Метод температурной отгонки был применен К.К. Матвеевым [9] при изучении битумов в шеелите, амазоните и морионе. Отгонка битумов производилась в алюминиевой реторте Фишера. Простая установка для извлечения битумов нагреванием в вакууме приведена в работе [4]. Известным достоинством метода извлечения органического вещества с помощью нагревания является принципиальная возможность проводить уже в ходе извлечения разделения выделяемых компонентов по их температурам кипения, создав на выходе из сосуда, где производится нагревание пробы, растянутую зону температурного градиента. Во избежание окисления органического вещества температурную отгонку следует проводить в вакууме или в токе инертного газа.

Органические компоненты, которые извлекаются из минералов подобным методом, представляют собой, по существу, продукты пиролиза

сложных органических соединений, содержащихся в минералах. Таким образом, результаты последующего изучения этих продуктов дают неполные сведения о составе органического вещества и главным образом характеризуют его наиболее летучие компоненты.

Наибольшее распространение при изучении состава органического вещества (битумов и битумоидов) в минералах и породах получили методы, использующие экстракцию органическими жидкостями (обычно хлороформ, спиртобензол, реже петролейный эфир) [3, 13, 17, 18, 19]. Эти методы разрабатываются уже в течение длительного времени, главным образом в связи с вопросами изучения органического вещества осадочных горных пород и задачами нефтяной геологии. Методика и техника проведения подобных исследований изложены в многочисленных руководствах [2, 5, 8, 10, 15].

В общем случае методы изучения органического вещества, использующие экстракцию, разделяются на два вида анализа — люминесцентно-битуминологический и химико-битуминологический.

Люминесцентно-битуминологический анализ основан на зависимости между содержанием и составом растворимых в органических жидкостях компонентов органического вещества, содержащегося в минерале или породе, и комплексом люминесцентных свойств, наблюдаемым в растворе или в капиллярной вытяжке на бумажной хроматограмме [8]. К достоинствам этого метода можно отнести малую массу проб, необходимых для анализа (несколько граммов), простоту экстракции, которая проводится при комнатной температуре, и возможность сравнительно быстрого изучения большого количества проб.

Химико-битуминологический анализ основан на изучении экстрактов органического вещества, извлекаемых путем обработки измельченных пород и минералов органическими растворителями. Для проведения экстракции чаще всего используются аппараты Сокслета. Выделенные экстракты подвергаются широкому спектру аналитических исследований. Изучаются элементный состав органического вещества (содержание C, H, S + O + N), его групповой состав (содержание масел, смол, асфальтенов), групповой состав углеводородов и т.д. При этих исследованиях широко используются методы газовой и газово-жидкостной хроматографии. Эти же экстракты изучаются и с помощью ИК-спектроскопии.

В практике битуминологических исследований в зависимости от применяемого растворителя и схемы экстракции различают свободный битумоид "А" (хлороформенный и спиртобензольный), получаемый при обработке пробы сначала хлороформом, а затем спиртобензолом, и связанный битумоид "С" (хлороформенный и спиртобензольный), который извлекается после удаления из экстрагируемой пробы битумоида "А" и обработки ее 10 %-ной соляной кислотой. Предполагается, что обработка породы (минерала) кислотой приводит к разрушению солеобразных органических компонентов и способствует их переходу в растворимое состояние.

Методы исследования органического вещества, использующие для его извлечения термическое воздействие и экстракцию органическими раствори-

рителями измельченных проб пород или минералов, обладают некоторыми общими характерными особенностями.

1. Эти методы, особенно с использованием экстракции, как правило, являются валовыми. Результаты их применения дают представления об усредненном составе органического вещества вне зависимости от его формы нахождения в минералах.

2. Извлечение органического вещества как с помощью нагревания, так и путем экстракции в общем случае сопровождается его разрушением. При термическом извлечении органическое вещество подвергается пиролизу, при экстракциях происходит избирательное растворение его отдельных компонентов. Кроме этого, при горячей экстракции (в аппаратах Сокслета) состав извлекаемого органического вещества может изменяться в результате температурного воздействия и длительного взаимодействия с растворителем. Таким образом, при экстракции извлекается не все органическое вещество (включения которого вскрыты при данной степени измельчения минерала), а только те его составные части, которые растворяются в экстрагирующей жидкости. Органическое вещество, образующее включения субмикроскопического размера или располагающееся в виде молекулярной примеси в кристаллической решетке, практически может быть экстрагировано только при полном разрушении решетки. В практике подобные исследования могут быть проведены только на минералах, хорошо растворяющихся в кислотах (кальцит и т.п.).

В конкретных случаях возможны приемы, которые позволят дифференцированно подойти к извлечению органического вещества в зависимости от формы его нахождения в минералах. При термическом извлечении температуры отгонки могут быть определены по температурам декрепитации включений, в которых предполагается присутствие органических компонентов (при низких температурах декрепитации после нагревания пробы следует подвергнуть ее экстракции для извлечения высококипящих компонентов). При использовании метода экстракции разделение может быть проведено по размерам включений приготовлением из одной пробы ряда навесок с различным размером частиц, их тщательной очисткой теми же органическими растворителями, последующим тонким измельчением (или растворением) и проведением экстракции. Подобный подход был применен, например, при изучении органического вещества в кристаллах кальцита [14].

Особое значение преобретает органическое вещество в минералах при изучении состава газовой фазы включений минералообразующих сред, производимое с использованием термических методов их вскрытия, а также при исследованиях газов, выделяющихся при прокаливании пород. Присутствие органического вещества в той или иной форме, по-видимому, присуще всем минералам, слагающим эндогенные образования, от изверженных интрузивных пород до гидротермальных жил. Большой объем исследований, проведенный в Лаборатории газов и битумов горных пород Кольского филиала АН СССР, показал, что практически все типы изверженных пород содержат рассеянное органическое вещество, извлекаемое органическими растворителями (обычно тысячные доли

весовых процентов). Выше уже приводились ссылки на источники, в которых описаны включения органического вещества в минералах пегматитов и гидротермальных жил. В сводной работе [16] проведен анализ 258 упоминаний различных исследователей о присутствии углеродистых веществ в эндогенных минералах.

Очевидно, что применение термического метода вскрытия включений минералообразующих сред может сопровождаться разложением органического вещества, содержащегося в минералах в различной форме, с образованием углеродсодержащих газов. Такие исследования были выполнены О.Ф. Мироновой, Г.Б. Наумовым и В.Б. Наумовым [11, 12] и показали принципиальную возможность появления различных газообразных компонентов за счет разложения органического вещества и процессов вторичного синтеза. Появление этих компонентов в извлеченных газах может привести к ошибкам в оценке истинного состава газовой фазы исследуемых включений.

Определение возможных масштабов новообразования газов за счет термической диссоциации органического вещества требует проведения специальных экспериментальных работ. Влияние термического разложения органического вещества может быть снижено за счет тщательной очистки органическими растворителями навесок минералов, подготовленных для исследований. Однако при этом надо иметь в виду, что таким образом могут быть удалены органические компоненты, растворимые в применяющихся жидкостях и находящиеся на поверхности зерен или в открытых микротрещинах. Органическое вещество, находящееся в изолированных микровключениях или рассеянное в кристаллической решетке, сохраняется в минерале и таким образом остается потенциальный источник ошибок в оценке получаемых результатов.

Таким образом, в результате усилий многих исследователей теория и методы изучения включений минералообразующих сред разработаны полно и всесторонне и широко применяются в практике геологических исследований. По сравнению с этим направлением теоретические и методические вопросы изучения органического вещества в минералах значительно отстают в своем развитии и требуют к себе большего внимания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В.С., Дороговин Б.А. Экспериментальное изучение участия углеводородов в процессе гидротермального минералообразования. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Тез. республиканская совещ. Львов, 1975, с. 23 — 24.
2. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения/В.Н. Флоровская, Р.Б. Зезин, Л.И. Овчинникова и др. М., Наука, 1968.
3. Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород. Л., Наука, 1967.
4. Икорский С.В. Извлечение битумов из включений в минералах методом нагревания. — Тез. докл. IV регионального совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования, 1973, с. 305 — 306 (Изд-во Ростовск. ун-та).
5. Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М., Недра, 1976.
6. Кудряев Н.А. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах. Л., Гостоптехиздат, 1958.

7. Леммлейн Г.Г. Классификация жидких включений в минералах. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1959, ч. 88, вып. 2, с. 137 — 143.
8. Люминесцентная битуминология. Под ред. проф. В.Н. Флоровской. М., Изд-во Московск. ун-та, 1975.
9. Матвеев К.К. О нахождении битумов в минералах. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1947, ч. 76, № 2, с. 129 — 136.
10. Методы битуминологических исследований: Л., Недра, 1975.
11. Миронова О.Ф., Наумов Г.Б. Источники метана и других углеводородов при анализе газово-жидких включений. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978, с. 241 — 243.
12. Наумов Г.Б., Миронова О.Ф., Наумов В.Б. Соединения углерода во включениях гидротермальных кварцев. — Геохимия, 1976, № 8, с. 1243 — 1251.
13. Об окраске и люминесценции гаукманита/В.Н. Флоровская, Т.А. Теплицкая, Р.Б. Зезин, Л.И. Овчинникова. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 2, с. 450 — 453.
14. Раменская М.Е., Оглоблина А.И., Белов Н.В. Люминесцентноспектральный анализ молекулярных примесей в кристаллах кальцита и особенности их распределения по пирамидам роста. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 4, с. 858 — 861.
15. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л., Недра, 1966.
16. Флоровская В.Н., Раменская М.Е. Углеродистое вещество в эндогенных минералах. Бюлл. МОИП. Отд. геол., 1979, т. 54, № 5, с. 105 — 111.
17. Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А. Влияние жидких углеводородов на температуры гомогенизации и декрепитации включений в искусственном кварце. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, т. 14, с. 159 — 161.
18. Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А. Влияние соединений углерода на температуры гомогенизации газово-жидких включений. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов, 1975, с. 22 — 23 (Тез. Республ. совещ.).
19. Garcia- Iglesias Jésus, Touray Jean-Claude. Hydrocarbures liquides en inclusions dans la fluorite du gisement de "La Cabana" (Berbés, Asturias, Espagne). — Bull. Soc. Franc. minér. et cristallogr., 1976, v. 99, N 2 — 3, p. 117 — 118.

УДК 548.4

В.С. БАЛИЦКИЙ

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ

Термобарогеохимические исследования по включениям в минералах весьма широко используются в настоящее время при изучении физико-химических условий процессов минералообразования как в нашей стране, так и за рубежом. Только в 70-е годы в нашей стране было опубликовано около 1300 работ, связанных с изучением включений в минералах.

В основе термобарогеохимии, как известно, лежат представления о том, что формирующиеся в процессе роста кристалла объемные дефекты-вакуоли захватывают часть маточной среды, которая, будучи герметизирована, в течение длительного геологического времени может обратимо

сохранять свой фазовый состав и свойства и, таким образом, нести информацию об условиях кристаллизации. Для изучения включений в минералах разработаны многочисленные методы исследований — от классических химических и гомогенизации до самых современных, позволяющих выполнять тончайшие наблюдения и анализы (электронная микроскопия, лазерная раман-спектроскопия, масс-спектроскопия изотопов, нейтронно-активационный анализ и др.).

В отличие от других направлений минералогии и геохимии, термобарогеохимические исследования применяются для установления конкретных численных величин таких важнейших параметров минералообразования, как температура, давление, состав, концентрация, агрегатное состояние и плотность минералообразующей среды, без которых невозможно охарактеризовать генезис месторождения, а также решить целый ряд задач, связанных с поисками и оценкой полезных ископаемых. В связи с этим особо важное значение при термобарогеохимических исследованиях по включениям в минералах приобретает достоверность получаемых результатов. Однако именно этот вопрос во многих случаях как раз и продолжает оставаться наиболее дискуссионным. И не без основания, как считают противники термобарогеохимии (и мы должны с этим отчасти согласиться), поскольку практически все методики исследований включений разрабатывались ранее и продолжают разрабатываться в настоящее время на природных минералах, т.е. фактически "вслепую" или на далеких от прототипа моделях.

При разработке методик обычно постулируется, что в системе минералообразующая среда — минерал — включение информирует о физико-химических параметрах минералообразующей среды несет в себе включение. Но априори, в случае природных минералов, нам, практически ничего не известно о физико-химических параметрах как минералообразующей среды, так и включений в минералах. Результаты, полученные при разработке той или иной методики, просто не с чем сопоставить, и следовательно, нет оснований считать их достоверными. Еще более неопределенным становится решение задачи, когда данные по изучению включений, полученные на основе такой методики, начинают переноситься на характеристику минералообразующей среды. Здесь возникает следующее звено неопределенностей — во-первых, неизвестно, насколько достоверные данные получены при изучении самих включений (т.е. надежность методики), во-вторых, насколько полученные физико-химические характеристики включений в минералах соответствуют (и в какой мере) таковым маточной минералообразующей среды.

Указанные неопределенности всегда оставались в поле зрения исследователей включений, и как только появились возможности выращивания искусственных кристаллов различных соединений, сразу же были предприняты попытки проверить существующие методы и доказать применимость их для расшифровки физико-химических условий процессов минералообразования. Это новое направление в термобарогеохимических исследованиях включений, связанное с искусственными аналогами природных минералов, несет в себе

практически единственную возможность корректной оценки разработанных методик изучения включений и соответствия их составов и свойств маточным минералообразующим средам. К сожалению, подобных работ, несмотря на созданную в нашей стране мощную индустрию выращивания многих аналогов природных минералов, выполнено недостаточно для решения даже наиболее дискуссионных вопросов термобарогеохимии.

Вначале остановимся на том, что уже однозначно доказано с помощью синтетических аналогов природных минералов. Прежде всего, это правомерность и экспериментальная обоснованность метода гомогенизации включений, наиболее полно показанные на кристаллах синтетического кварца, выращенных в гидротермальных растворах [12, 15, 16]. Эти работы оказались удачными и в том отношении, что исследования включений в синтетическом кварце сопровождались изучением $P - V - T - X$ -соотношений в соответствующих минералообразующих системах [6, 7]. Результаты исследований однозначно показали, что в случае сингенетических включений агрегатное состояние в них полностью соответствует агрегатному состоянию маточной среды; фазовые переходы во включениях и в маточной среде при нагревании и охлаждении происходят идентично. Температура гомогенизации растворов во включениях полностью соответствует температуре гомогенизации маточной среды в автоклаве и зависит главным образом от плотности растворов; меньшее влияние на нее оказывают концентрация и химическая природа растворенных компонентов. В общем случае температура гомогенизации может быть принята за минимально возможную температуру кристаллизации, и только при росте кристалла в гетерогенной среде и захвате включением жидкой фазы температура гомогенизации соответствует температуре кристаллизации. Когда же кристаллизация происходит в гомогенном растворе, для определения истинной температуры необходимо вводить поправку на давление. Величина этой поправки для чистой воды и растворов электролитов относительно невысоких концентраций (порядка 4–5 %) при давлениях до $5 \cdot 10^7$ Па не превышает $30 - 40^\circ\text{C}$, но достигает более сотни градусов при $1,5 \cdot 10^8$ Па [12]. Увеличение концентрации нелетучих компонентов повышает температуру гомогенизации, а летучих, наоборот, понижает.

Соответствие температур гомогенизации растворов во включениях в кристаллах и соответствующих минералообразующих систем было также установлено при выращивании кристаллов кальцита, барита, флюорита, изумруда и ряда других минералов в гидротермальных растворах и растворах-расплавах [1, 2, 3, 4, 8, 19].

Что касается других методов, используемых в термобарогеохимии, то проверка их на синтетических аналогах природных минералов осуществлена далеко не так полно, как для метода гомогенизации, а ряд методик на синтетических соединениях, полученных в заведомо известных условиях, еще вообще не опробован. Так, оценка ультрамикрохимического метода изучения индивидуальных включений дана, по-видимому, только в одной работе [11]. В ней в качестве объектов исследований также использовались кристаллы синтетического кварца, выращенные в растворах различного (фиксированного) состава. При выращивании кристаллов

создавались условия для образования в них сингенетичных газово-жидких включений. После опыта "отработанный" раствор и индивидуальные включения анализировались на компоненты, заведомо находящиеся в исходном растворе. Как видно из табл. 1, в жидкой фазе включений были обнаружены все компоненты маточных растворов, хотя концентрации их не всегда находятся в удовлетворительном соответствии. Ионы S^{2-} в жидкой фазе включений кристаллов, выращенных в сульфидно-щелочных растворах, не определялись. Но на присутствие серы во включениях указывал при их вскрытии реактив запах сероводорода, и также непосредственное обнаружение его волюметрическим методом (до 78 об%) в газовой фазе индивидуальных включений; pH жидкой фазы включений исходного и "отработанного" растворов практически не отличались. Тем не менее осталось не выясненным, с чем связано в ряде случаев несовпадение концентраций компонентов в растворах некоторых включений и в "маточных" растворах — с ошибкой метода или с какими-то другими причинами.

На ряде кристаллов кварца, а также кальцита и фторфлогопита осуществлялась попытка оценить надежность волюметрического метода анализа газов в индивидуальных включениях [13]. Оказалось, что результаты анализов газов во включениях качественно коррелируют с составом исходных растворов (расплавов), из которых росли кристаллы (табл. 2). Однако точный состав газов и их соотношения в минералообразующей системе во время роста кристаллов или после завершения опытов оставались неизвестными. Поэтому однозначно судить о достоверности анализов и соответствии составов газов во включениях и в маточной среде не представлялось возможным.

Имеются также экспериментальные данные о составе включений в кристаллах вольфрамата магния и кальция, ганита и изумруда, выращенных из соответствующих растворов-расплавов [16]. Включения в них, представленные, как правило, стеклом, близким по составу к составу плавня (т.е. "маточного" раствора), и газовым пузырьком, гомогенизируются при температурах, практически не отличающихся от температур роста кристаллов. При определении состава таких включений широко используются оптические исследования и рентгеноспектральные методы анализа. Вот, пожалуй, и все экспериментальные данные, полученные при изучении индивидуальных включений в кристаллах синтетических аналогов природных минералов, которые позволяют объективно оценивать состояние работ по выяснению достоверности результатов исследования включений в минералах и степени соответствия составов включений и маточной минералообразующей среды.

Менее однозначные ответы, с точки зрения теоретической и экспериментальной обоснованности, пока получены для методик, в которых исследования проводятся не на индивидуальном включении, а на их множестве. Это, как известно, изучение включений методами декрепитации, водных вытяжек, а также газовой экстракции. Возможность использовать эти методики при термобарогеохимических исследованиях уже неодно-

Таблица 1

Сопоставление составов растворов (исходных, "отработанных" и во включениях в кварце)

№ опыта	Раствор	рН	Состав, г/л					Объем включений, мл
			Li^+	Na^+	Cl^-	S^{2-}	SiO_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Исходный "Отработанный" Во включениях искусственного кварца	>12 >12 >12		24,0 12,8 10,0	1,35 1,15 0,62		32,1 7,0	0,0099
2	Исходный "Отработанный" Во включениях искусственного кварца	>12 >12 >12		22,8 20,0	0,36 0,44		30,6	
3	Исходный "Отработанный" Во включениях искусственного кварца	13,2 13,5		10,8 10,5		5,2 5,0	10,8	0,005
4	Исходный "Отработанный" Во включениях искусственного кварца	>12 10 13		30,4 21,2 13,4			4,0 6,6 8,0	
5	Исходный "Отработанный" Во включениях искусственного кварца	>12 10,2 13	0,69 0,21	29,0 24,2 25,0			4,4	0,05

Таблица 2

Состав газов в индивидуальных включениях из синтетических кварца, кальцита и фторфлогопита, об. % [13]

Nº опыта	Минерал (маточный раствор)	Диаметр газового пузырька, мм	H ₂ S, SO ₂	NH ₃ + CO ₂	CO ₂	CO	NO	O ₂	H ₂	N ₂ + ред- кие газы	SiF ₄
1	Кварц (NaOH)	0,01 0,012	0,0 0,0	— —	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	20,8 21,0	0,0 0,0	79,2 79,0	— —
2	Кварц (Na ₂ CO ₃)	0,274 0,280 0,356 0,226 0,177	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	— — — — —	49,6 50,2 48,9 51,5 53,5	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	10,4 9,5 10,0 8,5 7,5	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	40,0 40,3 41,1 40,0 39,0	— — — — —
3	Кварц (Na ₂ CO ₃ + + H ₂)	0,18 0,096	0,0 0,0	— —	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0	88,7 89,7	11,3 10,3	— —
4	Кварц (Na ₂ S)	0,447 0,467 0,136 0,081	78,0 77,5 77,0 75,5	— — — —	0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0 0,0	22,0 22,5 23,0 24,5	— — — —
5	Кальцит (NH ₄ Cl)	0,0 0,0 0,0	61,7 62,0 61,5	— — —	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	8,1 8,5 8,2	0,0 0,0 0,0	30,2 29,5 30,3	— — —
6	Фторфло- гопит (силикат- ный расп- лав)	0,0 0,0 0,0	— — —	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	1,04 1,20 1,00	44,1 43,8 44,2	54,5 55,0 54,8

кратно рассматривалась [9, 10, 17, 18]. Не касаясь частных критических замечаний, отметим лишь те работы, в которых применимость указанных методов проверялась на искусственных кристаллах, выращенных в контролируемых условиях. Метод декрепитации (взрывания) включений все еще часто используется для оценки температур образования минералов, хотя подобное применение его рядом исследователей отрицается.

Возможность использовать метод декрепитации включений при определении температур роста кристаллов была проверена экспериментально на синтетическом кварце, выращенном при температурах от 317 до 375 °С и давлениях от $1 \cdot 10^7$ Па до $2 \cdot 10^8$ Па [5, 14]. Было установлено, что температуры декрепитации включений отличаются от истинных температур кристаллизации кварца, причем температуры начала взрывов включений понижаются по мере увеличения давления, при котором росли кристаллы. Минимальное давление при взрыве включений было определено равным $8 \cdot 10^7$ Па. При более низких давлениях роста кристаллов температуры начала декрепитации выше температур кристаллизации и по мере уменьшения давления эта разность возрастает. При более высоких давлениях температура начала декрепитации ниже температур кристаллизации; по мере увеличения давления эта разность также увеличивается. И, наконец, при давлении кристаллизации порядка $7 \cdot 10^7$ Па температура начала массовой декрепитации соответствует истинной температуре роста кристаллов.

На примере включений в синтетическом кварце было также показано, что $T_{дек}$ включений повышается с уменьшением их размеров (например, с уменьшением размеров зерен от 0,3 до 0,011 мм $T_{дек}$ увеличивается от 214 до 366 °С), а также размеров самих включений (большее количество взрывов в образцах с большими размерами включений) и положения включений внутри зерна (включения, расположенные в центральной части зерен, взрываются при более высокой температуре) [14].

Очевидно, полученные данные по декрепитации включений в синтетическом кварце отражают общий характер процесса взрывания включений в других минералах. Однако конкретные величины по критическим давлениям во включениях, при которых начнут разрушаться вакуоли, температурным поправкам, зависимостям взрывов от размеров включений и размеров фракции анализируемых зерен могут быть получены только при исследованиях их синтетических аналогов, выращенных при контролируемых условиях. Специально должны быть рассмотрены минералы со спайностью, а также минералы, подверженные термическому разложению.

Из приводимых данных следует, что метод декрепитации уже в настоящее время может использоваться для приближенной оценки температур кристаллизации кварца, но с учетом данных, полученных на синтетических кристаллах. Возможности использования в этих целях других минералов могут быть определены только после соответствующих методических уточнений, проверенных на синтетических аналогах исследуемых минералов.

Особый случай представляет собой метод водной вытяжки. Несмотря на его широкое применение при изучении химизма включений и минерало-

образующих сред, этот метод до сих пор не опробован на синтетических образцах. В то же время сама методика досконально разработана. Широкое использование инструментальных методов анализа (например, таких как активация, атомная адсорбция, ионоселективная потенциометрия и др.) позволяет проводить анализ большинства ионов из малых объемов растворов и, следовательно, тратить небольшие количества минералов. Основные дискуссионные вопросы здесь сосредоточены на способах подготовки к водной вытяжке исходных минералов, вскрытии в них газово-жидких включений и экстракции из этих включений растворимых в воде компонентов. Неясностей в этих вопросах еще очень много. В частности, до сих пор не доказано, каким способом лучше вскрывать включения: истиранием минералов или путем взрываания (декрепитации) включений. При истирании минералов очевидно часть примесных компонентов из минерала-хозяина и особенно из так называемой "неструктурной" примеси, характерной для низкотемпературных гидротермальных минералов, не переходит в раствор. С другой стороны, нет еще полной ясности об адсорбции ионов из растворов водной вытяжки на поверхности частиц растиретого минерала.

При вскрытии включений декрепитацией с последующим экстрагированием из них растворимых компонентов по-прежнему не доказано, все ли включения вскрываются, и насколько полно осуществляется экстракция растворимых компонентов. Если эти вопросы будут решены в пользу метода, то он безусловно явится более перспективным, чем метод растирания проб, поскольку позволит одновременно определять составы жидкой и газовой фаз.

К настоящему времени известна только одна работа, выясняющая возможность применимости метода водной вытяжки для характеристики состава включений и минералообразующей среды на основе изучения синтетических минералов [11]. Исследования проводились снова на кристаллах кварца, переполненного однотипными трубчатыми газово-жидкими включениями длиной около 0,5 мм и диаметром порядка 0,1 мм. Подготовка пробы к анализу проводилась по известной методике путем растирания кварца. Кристалл был выращен в растворах сульфида натрия. Количественный анализ водной вытяжки с пересчетом на суммарный объем включений был выполнен только для натрия. Концентрации его в растворах включений и исходном растворе оказались практически идентичными.

Полученные результаты весьма обнадеживают, однако их едва ли можно считать исчерпывающими для оценки достоверности метода. Об этом свидетельствует хотя бы такой факт. Для изучения включений методом водной вытяжки нами были синтезированы кристаллы кальцита размером 1–3 мм в поперечнике из водных растворов 10-%ного NH_4Cl . В качестве дополнительных компонентов в раствор вводились хлориды калия и натрия (табл. 3). Шихтой служил раздробленный чистый монокристаллический кальцит. Растворение шихты осуществлялось при 300 °C, а рост кристаллов – при 270 °C. Коэффициент заполнения автоклава равнялся 0,83.

Таблица 3

Сопоставление химических составов водных вытяжек из синтетического кальцита с составом исходного и "отработанного" маточного раствора

№ образца	Содержание компонентов, в числителе — в мг·экв, в знаменателе —, в г/л									
	K	Na	NH ₄	Ca	Mg	Cl	HCO ₃	F	SO ₄	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	0,005	0,028	Не опр.	0,105	0,001	0,045	0,079	0,068	0,002	6,02
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	Не опр.	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	<u>0,022</u>	<u>0,097</u>	<u>0,051</u>	<u>0,135</u>	<u>0,011</u>	<u>0,295</u>	Следы	Не обн.	<u>0,008</u>	" "
	17,40	44,60	19,20	54,00	2,60	210,0			7,20	
III ^I	<u>0,027</u>	<u>0,063</u>	<u>0,002</u>	<u>0,338</u>	<u>0,008</u>	<u>0,090</u>	<u>0,270</u>	" "	<u>0,031</u>	8,00
	5,30	7,30	0,25	33,75	0,45	16,00	82,35		7,50	
IV	—	—	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—	Не опр.	Следы	Не опр.	Не опр.
	55,7	70,7				264,0				
IV ^I	—	—	" "	" "	" "	—	" "	"	" "	" "
	4,38	9,69				22,19				
Исходный р-р	<u>0,14</u>	<u>0,85</u>	<u>1,8</u>	—	—	<u>2,9</u>	" "	" "	Не обн.	5,7
	5,3	19,7	33,9	Не обн.	Не обн.	101,2				
"Отработанный" р-р	<u>0,146</u>	<u>0,84</u>	<u>2,05</u>	<u>0,003</u>	—	<u>2,25</u>	" "	" "	" "	7,8
	5,7	19,5	36,9	0,13	Не обн.	98,9				

Однотипные пробы (навески от 40 до 100 г) были разосланы в ряд термобарогеохимических лабораторий и проанализированы в них методом водной вытяжки. Как видно из табл. 3, полученные результаты несопоставимы ни между собой, ни с анализами исходного и "отработанного" растворов. Причины этих расхождений еще не установлены. Возможно, они связаны с относительно небольшой (порядка 40 г) навеской исходного материала. Во всяком случае, подобные расхождения — серьезный тормоз для постановки специальных методических исследований, которые должны выяснить возможности применения водных вытяжек для изучения состава включений и палеогидротермальных растворов.

В заключение можно резюмировать следующее. Термобарические исследования по включениям в минералах в настоящее время широко используются при изучении процессов минералообразования. Однако достоверность полученных результатов в целом ряде случаев продолжает оставаться дискуссионной, поскольку практически все методы изучения включений разработаны на природных минералах, т.е. по существу "вслепую". Особенно это относится к методам, в основе которых лежит валовый анализ включений в минералах. Решение вопросов достоверности методов термобарогеохимии может успешно решаться при использовании в качестве исходных объектов синтетических аналогов природных минералов, получаемых в заведомо известных и контролируемых условиях. К сожалению, подобные работы в настоящее время практически не проводятся ни в нашей стране, ни за рубежом. Поэтому их целенаправленная постановка представит одну из основных задач современной термобарогеохимии и должна осуществляться комплексно с привлечением специалистов в области выращивания синтетических аналогов природных минералов и разработчиков методов термобарогеохимических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрусенко Н.И., Пушников В.Г. О газово-жидких включениях в синтетическом исландском шпате. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов. М., 1968, с 221 — 224.
2. Включения минералообразующих сред в минералах, синтезированных из расплавов/Л.Н. Хетчиков, Б.А. Дороговин, С.А. Сандомирская, Е.В. Полянский. — Термобарогеохимия в геологии. Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1, с. 20 — 21.
3. Ганеев И.Г., Ермаков Н.П., Мельников Ф.П. Газово-жидкие включения в синтетическом кварце, выращенном из растворов NaCl. — Тез. докл. IV регионального совещ. по термобарогеохимии. Ростов-на-Дону, 1973 г., с. 281.
4. Марын А.А., Дороговин Б.А. Влияние минерализатора на температуру гомогенизации включений. — Термобарогеохимия в геологии. Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. I, с. 194.
5. Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температуры образования, гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 1, с. 183 — 185.
6. Самойлович Л.А. О зависимостях между давлением, температурой и плотностью водных растворов гидроокиси натрия. — Тр. VIII совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии, 1971, с. 195 — 200.
7. Самойлович Л.А., Хетчиков Л.Н. О температурных поправках на давление

к температуре исчезновения газовой фазы водных растворов некоторых солей. — Геохимия, 1968, № 12, с. 1462 — 1468.

8. Симонов В.А. О включениях в искусственном содалите. — Термобарогеохимия в геологии. Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1, с. 198.

9. Сущевская Т.М. Недостатки метода водных вытяжек при анализе состава включений. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 80 — 83.

10. Сущевская Т.М. Об интерпретации данных химического анализа жидкой фазы включений в минералах. — Геохимия, 1976, № 1, с. 115 — 119.

11. Хетчиков Л.Н., Балицкий В.С., Гаспарянц Н.Р. О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газово-жидких включений в минералах. — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 5, с. 1179 — 1182.

12. Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А., Самойлович Л.А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газово-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. — Геология рудных месторождений, 1968, № 3, с. 87 — 97.

13. Хетчиков Л.Н., Шугурова Н.А. Исследование состава газов во включениях в искусственных минералах. — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 1, с. 211 — 213.

14. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. К вопросу о возможностях метода декрепитации в термометрии минералов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 7, с. 92 — 97.

15. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А., Дороговин Б.А. Влияние углекислого газа на соотношения термодинамических параметров водных растворов некоторых солей. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3, с. 700 — 703.

16. Хетчиков Л.Н. Включения минералообразующих сред в искусственных кристаллах и их значение для термобарометрии. — Тез. докл. IV региональн. совещ. по термобарогеохимии. Ростов-на-Дону, 1973, с. 13.

17. Хитров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газово-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., 1968, с. 76 — 80.

18. Хитров Д.Н., Пашков Ю.Н., Наумов В.Б. Современное состояние методов исследований включений минералообразующих сред. — Термобарогеохимия в геологии. Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1, с. 38.

19. Шацкий В.С., Лебедев А.С. Включения в синтетических бериллах. — Термобарогеохимия в геологии. Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1, с. 195.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ПРИ ПОИСКАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 553.21/24

Н.П. ЕРМАКОВ, А.В. ПИЗНЮР

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЛОКАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНДОГЕННОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Термобарогеохимия как новое направление в геолого-минералогических науках оформилась в Советском Союзе [1], где была осуществлена разработка первых принципов использования термобарогеохимических данных в теории эндогенных процессов и в практике поисково-оценочных работ [1, 2].

Теоретические проблемы эндогенного минералообразования благодаря термобарогеохимическим данным стали более объективно обоснованными и рациональнее используемыми в практике. Заслуживают внимания те из них, которые в конечном итоге предполагают построение пространственно-временных схем с целью прогнозирования и оконтуривания рудных тел:

- 1) стадийность эндогенных процессов;
- 2) постадийное изменение минерального состава руд;
- 3) постадийное изменение температуры, давления, агрегатного состояния, состава и концентрации каждого потока минералообразующих флюидов в горизонтальном и вертикальном направлениях;
- 4) зональность отложения (одностадийная) и пульсационная (многостадийная) зональность в пространстве и во времени;
- 5) пути передвижения и ширина каждого потока рудообразующих флюидов (рудоподводящие, рудораспределяющие структуры);
- 6) вскипание флюидов в пространстве и во времени, связь его с минералообразованием и роль понижения давления, вызывающего вскипание, в разрушении комплексов металлов и стимулировании рудообразования;
- 7) временное и пространственное место кристаллизации руд в общей схеме минералообразования (выделение продуктивных стадий);
- 8) вертикальный и горизонтальный термобарогеохимические палеографиданты продуктивных стадий;
- 9) глубина формирования руд, размах оруденения, уровень эрозионного среза, прогнозная оценка оруденения на глубину, форма и размеры рудных тел.

Непосредственное использование термобарогеохимических параметров минералообразования в практике поисково-оценочных работ позволило разработать следующие методы:

— декректофонический метод поисков и оценки рудных тел с помощью термозвуковых, углекисловодометрических и дегидратационных испытаний пород [2, 3];

- шлиховзрывной метод поисков рудных тел с помощью декрепитации включений в легкой фракции шлихов [2];
- метод диагностики продуктивных стадий для локальной оценки оруденения [6 – 8].

Метод диагностики продуктивных стадий апробирован на конкретных месторождениях, проверен и внедрен в практику локальной оценки молибденового оруденения и использовался в различных вариациях для поисков и оценки оруденения [4]. В основе этого метода лежат следующие факторы (причины оруденения): 1) специфичность состава, концентрации, агрегатного состояния растворов, из которых формировались минералы продуктивных стадий, и их отличие от растворов непродуктивных стадий; 2) оптимальные температурные условия кристаллизации руд; 3) перепады давления при формировании оруденения. Все три фактора тесно связаны друг с другом.

Первый подразумевает визуальное обнаружение в минералах продуктивных ассоциаций специфических газово-жидких включений. Так, для молибденового оруденения такие включения содержат минералы-узники галита. Концентрация растворов включений достигает 50 – 60 %·экв хлорида натрия. С такими включениями нередко существуют водно-углеводородные, указывающие на гетерогенезацию высокоплотных рудообразующих флюидов. Поскольку типоморфные включения рудообразующих геохимических сред обнаруживаются визуально, то данный метод локальной оценки оруденения вначале был назван "визуальным методом продуктивных стадий". Позже, когда к данному фактору были присоединены другие (температура и давление), также относящиеся к продуктивным стадиям, этот метод получил название "метода продуктивных стадий", или "метода диагностики продуктивных стадий".

Второй фактор – оптимальные температуры кристаллизации руд – послужил исходным материалом для построения схем палеотемпературной зональности оруденения, оценки палеотемпературных градиентов, установления путей движения и участков разгрузки продуктивных рудообразующих растворов. Сам по себе этот фактор оказался очень важным оценочным критерием, что показано в статье Ю.В. Ляхова, публикуемой в данной книге.

Третий фактор – перепады давления при формировании промышленного оруденения – тесно связан с первым и вторым. Некоторые исследователи [5, 9] считают давление одним из основных факторов минералообразования. Очевидно, давление является причиной не только отделения летучих от магм, растворов, распада комплексов металлов и кристаллизации рудных минералов, но и контрастности минерального состава в жилах, регулятором щелочности-кислотности растворов, удержания или выделения вещества из раствора.

Все три фактора проявляются в продуктивные стадии достаточно отчетливо, но с разной степенью интенсивности. Их оптимальное сочетание в пространстве совпадало с участками промышленного оруденения. На новых участках проверялось данными бурения и химического опробования. С их помощью произведена разбраковка площадей, оконтурены

промышленные рудные тела и отделены от безрудных участков, даны прогнозы на глубокие горизонты.

Комплексное сочетание термобарогеохимических критериев на основе геологических, минералогических и геохимических данных помогает более уверенно проводить поисково-оценочные работы. Термобарогеохимические критерии можно рекомендовать на различных стадиях освоения месторождения. На стадии поисков молибденового оруденения положительными являются следующие критерии:

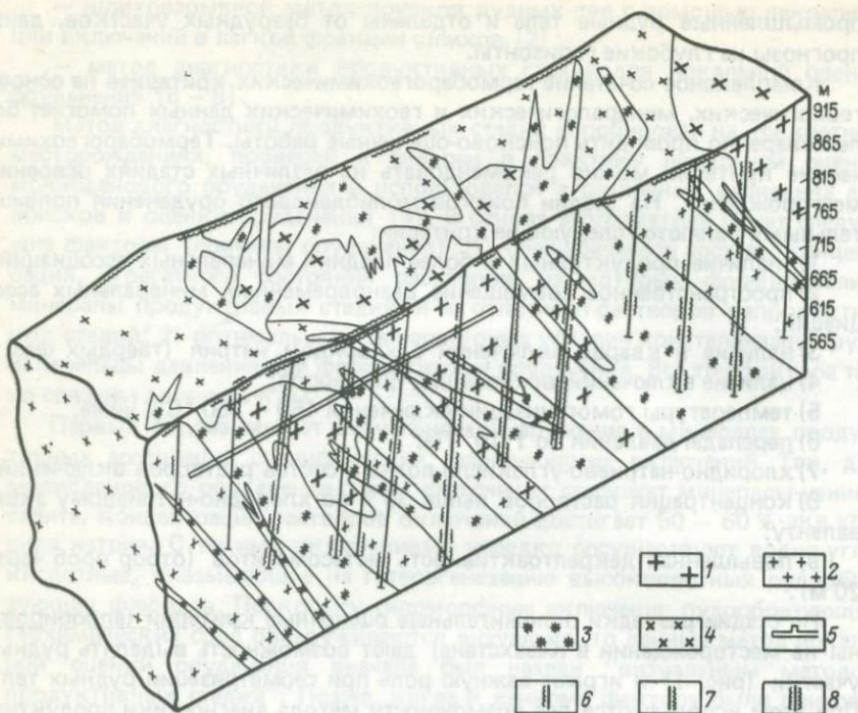
- 1) наличие продуктивных и более поздних минеральных ассоциаций;
- 2) пространственное совмещение разновременных минеральных ассоциаций;
- 3) наличие в кварце включений с хлоридом натрия (твердых фаз);
- 4) наличие включений вскипавших растворов;
- 5) температуры гомогенизации включений 450 – 350 °С и ниже;
- 6) перепады давления до $1 \cdot 10^8$ Па;
- 7) хлоридно-натриево-углекисло-водный состав растворов включений;
- 8) концентрация растворов выше 30 % по хлоридно-натриевому эквиваленту;
- 9) повышенная декрептоактивность метасоматитов (отбор проб через 20 м).

На стадии разведки положительные оценочные критерии (апробированы на месторождении в Казахстане) дают возможность выделять рудные участки (рис. 1) и играют важную роль при геометризации рудных тел*. При этом используются все возможности метода диагностики продуктивных стадий для выделения рудовмещающих структур и оконтуривания рудных тел. Особая роль при этом отводится:

- выявлению постстадийного распределения минеральных ассоциаций на площади месторождения и его глубоких горизонтах;
- выявлению вертикальной и горизонтальной зональности в минеральном составе руд каждой стадии;
- установлению постстадийного изменения агрегатного состояния, состава, концентрации, давления и температуры растворов по мере их продвижения от своего источника;
- уточнению путей и ширины движения каждого потока растворов;
- выявлению участков вскипания растворов каждого потока и сопоставление их с данными химического опробования;
- выявлению рудоподводящих, рудораспределяющих и рудовмещающих структур;
- оконтуриванию и разбраковке рудных тел (отбор проб через 5 – 10 м).

На стадии эксплуатации месторождения термобарогеохимические данные помогают уточнять контуры рудных залежей на глубоких горизонтах, выделять в них "окна" пустых пород, от чего зависит выбор оптимального

* Отсутствие керна в некоторых интервалах скважин не позволило подтвердить результаты химического опробования термобарогеохимическими данными.



Блок-диаграмма участка Жирекенского месторождения.

1 — крупнозернистые граниты; 2 — мелкозернистые граниты; 3 — гранит-порфиры; 4 — диоритовые порфириты; 5 — подземные горные выработки; 6 — оруденение по термобарогеохимическим данным; 7 — оруденение по данным химического опробования; 8 — термобарогеохимические данные, сопоставленные с результатами химического опробования

варианта системы отработки, направления проходки и плотности горных выработок (подготовительных и очистных), полнота извлечения разведенных запасов, потери и разубоживания руд. Отбор проб следует проводить через 3—5 м. Метод диагностики продуктивных стадий в различных вариантах использовался и используется на территориях Восточного и Западного Забайкалья, Саян, Якутии, Казахстана, Средней Азии, Кавказа, Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Изд. Харьковск. ун-та, 1950.
2. Ермаков Н.П. Использование включений минералообразующих растворов в теории рудообразования, практике поисков и при выращивании минералов. — В кн.: Исследования минералообразующих растворов. М., 1966, с. 5—26.
3. Ермаков Н.П. Проблема развития физико-химических методов поисков скрытых и закрытых пневматолитово-гидротермальных месторождений. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., 1968, с. 189—198.

4. Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюк А.В. Физико-химические основы прогнозирования постмагматического оруденения (по термобарогеохимическим данным). М., Недра, 1981.

5. Наумов Г.Б., Ходаковский И.П. Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений. — В кн.: I Междунар. геохим. конгресс (докл.). Т. I. М., 1973, с. 20 — 32.

6. Пізнюк А.В. Включення мінералоутворюючих розчинів у мінералах як додатковий критерій при пошукуватривальних роботах. — В кн.: 40 наукова конференція за 1965 рік (тези доповідей). Львів, 1966, с. 31 — 32.

7. Пізнюк А.В. Прогнозная оценка и оконтуривание рудных тел по данным термобарогеохимии. — Минерал. сб. Львовск. ун-та. Львов, 1975, № 29, вып. 4, с. 83 — 86.

8. Пізнюк А.В. Сочетание физико-химических (термобарогеохимических) факторов развития промышленного оруденения — основа дополнительных критериев прогнозирования молибденовых месторождений. — Минерал. сб. Львовск. ун-та. Львов, 1979, № 33, вып. 2, с. 27 — 32.

9. Пізнюк А.В., Торчинюк Р.Н. О роли давления при рудообразовании. — Минерал. сб. Львовск. ун-та, Львов, 1976, № 30, вып. 2, с. 65 — 73.

УДК 553.21/24

Ю.В. ЛЯХОВ

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ФАЦИАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПОИСКОВ И ОЦЕНКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Среди разнообразных направлений прикладной термобарогеохимии [3] наиболее важными являются прогнозно-оценочные и поисковые аспекты, разрабатываемые на примере месторождений многих рудных формаций, особенно постмагматических. В общем случае задача состоит в определении главных физико-химических параметров продуктивного рудообразования, построении схем их пространственно-временной изменчивости и в анализе этих материалов с учетом конкретной геологической структурной обстановки.

На современном этапе термобарогеохимических исследований, когда отчетливо наметился переход к обобщению материалов на формационной основе [1, 6 и др.], для целого ряда рудных формаций установлены сравнительно узкие интервалы вариации температуры, давления, химического состава среды продуктивного минералообразования и (на этой основе) разработаны комплексы термобарогеохимических поисково-оценочных критериев, в частности, для месторождений золота, свинца и цинка, молибдена, вольфрама, олова, сурьмы, ртути, флюорита, горного хрусталия [4]. Намечается такая возможность и для многих других видов полезных ископаемых. Реализация этой предпосылки может быть осуществлена лишь с помощью двух- и трехмерных моделей (карт, схем, блок-диаграмм), раскрывающих характер термобарогеохимической зональности конкретных рудных объектов. Однако, как видно из публикуемых материалов, в области пространственного моделирования термобарогеохи-

мических процессов проявляется некоторое отставание наряду с их достаточно полной изученностью во времени. Далеко не каждое термобарогеохимическое исследование прогнозно-поискового плана сопровождается построением таких моделей, что существенно снижает качество прогноза, а стало быть и эффективность поисково-оценочных работ. Это объясняется, по-видимому, не только значительной трудоемкостью и длительностью проводимых исследований, но и отсутствием единых унифицированных норм построения и интерпретации пространственных моделей, в том числе палеотемпературных.

Анализ опубликованных и собственных материалов приводит к выводу, что тепловые поля, в условиях которых развивалась эндогенная минерализация, обладали неоднородностью, вполне "ощутимой" с помощью методов как гомогенизации, так и декрепитации включений. Эти методы, обладая определенными достоинствами, в решении рассматриваемого вопроса далеко не равнозначны, что следует учитывать при интерпретации данных. Температура декрепитации включений, как известно, функционально связана с большим числом переменных, которые, как правило, в условиях валового анализа учесть трудно; например, вариации размеров вакуолей, их наполнения, концентрации солей, газов, степени метаморфизма минеральных агрегатов и другие характеристики. Поэтому получаемая информация не всегда однозначна и позволяет прийти лишь к самым общим выводам о характере палеотемпературной зональности. Напротив, температура гомогенизации включений, свободная от большинства факторов, влияющих на декрепитацию и отличающаяся от истинной температуры минералообразования только на величину поправки, учитывающей давление, с большой достоверностью позволяет характеризовать даже мелкие детали палеотемпературного поля. Некоторый опыт, полученный автором при исследовании зональности золоторудных и свинцово-цинковых месторождений с помощью метода гомогенизации, позволяет выделить следующие важнейшие положения в методике построения и интерпретации пространственных палеотемпературных моделей.

1. Необходимость в каждом конкретном случае четкого разграничения признаков фациальной и пульсационной палеотемпературной изменчивости. Это возможно только при наличии детально разработанной температурно-парагенетической схемы стадийности развития рудного процесса с выделением и оценкой величины межстадийных перепадов температуры и ее внутристадийных флуктуаций.

2. Точность как пространственной, так и возрастной привязки исходных данных при выявлении характера фациальной палеотемпературной зональности, что достигается исследованием прозрачных и полупрозрачных минералов одной и той же генерации, ассоциативная принадлежность которой проявлена достаточно четко и не вызывает сомнения.

3. Система и необходимая плотность термометрически охарактеризованных точек, в общем случае зависящих от масштаба проводимых исследований (металлогеническая провинция, рудный пояс, район, поле, месторождение, тело), их детальности, характера конкретной геологической задачи и намеченного типа палеотемпературной модели — плоскостной или

объемной. С постепенным укрупнением объекта исследования изменяется и характер возможной модели с нанесением изотерм: проекция на плоскость или поперечное сечение — для рудного тела; план, разрез, блок-диаграмма или аксонометрическая проекция — для месторождения и рудного поля; карта-схема — для рудного района и более крупных территорий. Частота опробования для объектов крупнее месторождения определяется естественной плотностью оруденения, рудные тела рационально опробовать, используя систему горных выработок и скважин по сетке в среднем 25×25 м, расширяя или сужая ее в зависимости от решения геологических задач; например, до 2 — 5 м при определении направления и амплитуды пострудных перемещений [5].

4. Необходимая достоверность термометрической характеристики конкретных точек наблюдения обеспечивается путем примерно десятикратного воспроизведения результатов гомогенизации обособленных групп сингенных равнотемпературных включений (более пяти) с расхождением температуры не более 2 — 3°, максимум 5 °C; достаточным оказывается 40 — 60 замеров, характеризующихся отчетливо одномодальным распределением. В противном случае, связанном обычно с разного рода аномалиями ("расшнурование", частичная разгерметизация, гетерогенность в момент изоляции включений и др.) или с пространственным совмещением разновременно образованных включений (многомодальное распределение), полученные результаты учитывать не следует.

5. При анализе пространственного распределения температурных данных целесообразно учитывать те, которые установлены по семействам самых ранних, обычно более высокотемпературных первичных и первично-вторичных включений. Это объясняется тем, что с развитием вторичных включений низкотемпературная граница выделения минеральных парагенезисов, как правило, проявлена менее отчетливо.

6. Построение пространственных палеотемпературных моделей осуществляется либо методом графической интерполяции, что позволяет сразу же учитывать особенности геологического строения объекта, либо с помощью тренд-анализа на ЭВМ, которая анализирует как общие закономерности распределения параметра, так и некоторые локально проявленные факторы. Причем виду того что для ЭВМ все точки наблюдения равнозначны, в массив информации для тренд-анализа следует включать лишь те данные, которые характеризуются единством геолого-структурных условий; после этого полученные фрагменты уточненного распределения температуры сводятся на геологической основе в общую схему.

7. Важным моментом является оценка степени соответствия полученной термометрической модели естественному палеотемпературному полю. При методе гомогенизации такое несоответствие определяется величиной температурной поправки на давление в каждой точке наблюдения.. В случае жильных месторождений, когда рудовмещающие трещины и минерализованные зоны представляют собой части единой сообщающейся системы, для которой сколько-нибудь существенные градиенты давления не характерны, такая поправка может рассматриваться в качестве систематической ошибки, не исказжающей общей картины. В исследованных нами золото-

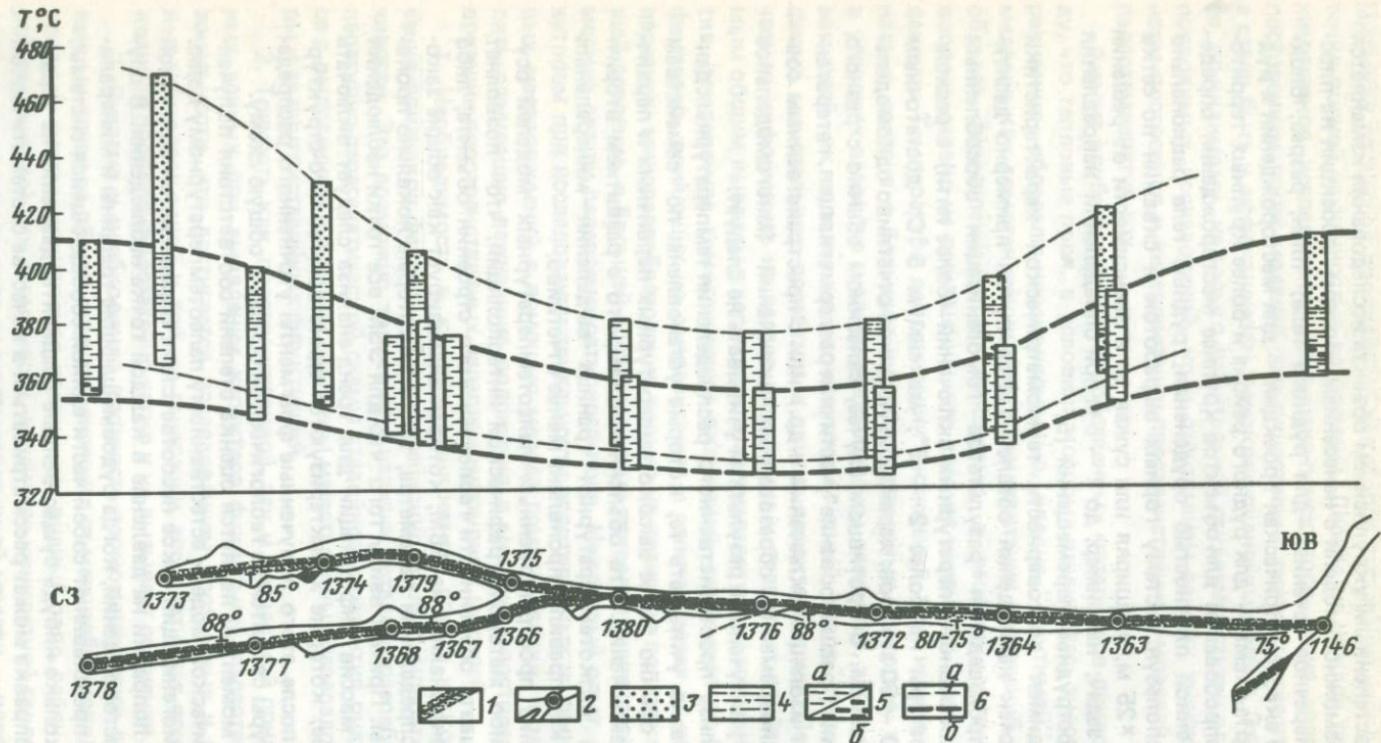


Рис. 1. Унаследованный характер изменения температурных условий по простиранию жилы на разных стадиях минералообразования (золото-сульфидно-кварцевое месторождение, Забайкалье).

1 — жила и зоны околожильного изменения; 2 — горные выработки, места отбора и номера проб. Состояние растворов, предполагаемое по включениям: 3 — газообразное, 4 — критическое, 5 — жидкое (а — слабоконцентрированные, б — высококонцентрированные); 6 — линии изменения температурных пределов гомогенизации первично-вторичных включений в кварце кварц-турмалиновой (а), пирит-кварцевой (б) ассоциаций, сформированных в разные стадии

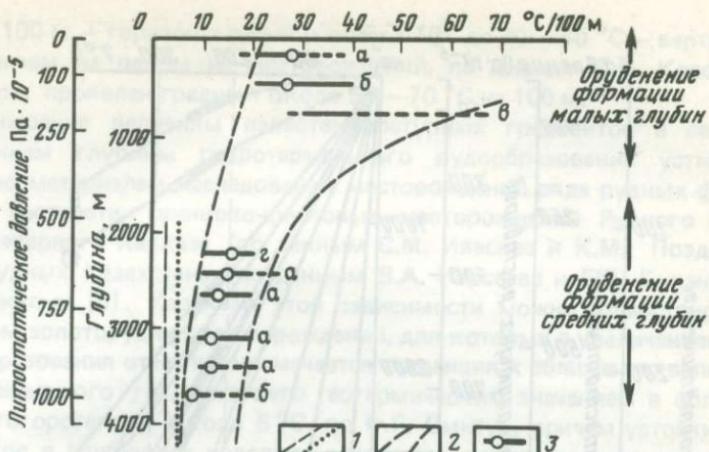


Рис. 2. Зависимость величины вертикального палеотемпературного градиента от глубины развития оруденения.

1 — геотермические градиенты континентов ($3,3^{\circ}/100\text{ м}$) и областей активного орогенеза ($5^{\circ}/100\text{ м}$), по Ф.Г. Смиту (1968); 2 — зона возможных вариаций палеотемпературного градиента разноглубинных гидротермальных систем; 3 — диапазон изменения величины вертикальных палеотемпературных градиентов, установленный по данным термометрии для месторождений Забайкалья (а), Северного Казахстана (б), Приморья (г) и Урала (з)

рудных месторождениях Забайкалья вариации изменчивости температурной поправки в пределах значительного диапазона глубин измерялись несколькими градусами и в редких случаях достигали 10°С .

Таким образом, термометрические модели рудных объектов жильного типа, построенные по данным гомогенизации включений, по-видимому, могут рассматриваться как наиболее близкое подобие естественных температурных полей, что важно для решения многих вопросов теоретической и прикладной геологии. Имеющиеся данные показывают, что постмагматическое оруденение в целом развивалось в условиях довольно сложно построенных градиентов палеотемпературных полей, степень напряженности и конфигурация зон которых во многом определялись конкретной геолого-структурной ситуацией. Конфигурация температурных зон изменялась от сложно-концентрической около родственных интрузивов (рис. 1) до приближенно-линейной вдоль крупных долгоживущих разрывов, выполнявших роль рудоподводящих каналов (рис. 2). Причем, как удалось показать на примере ряда золоторудных полей Забайкалья, в условиях длительного "функционирования" системы рудо-распределяющих каналов отчетливо проявляется унаследованность общей конфигурации зональности от ранних стадий рудообразования к поздним, однако степень ее напряженности и температура конкретных зон оруденения со временем закономерно снижались (рис. 3).

Величина и изменчивость градиентов в палеотемпературных полях,

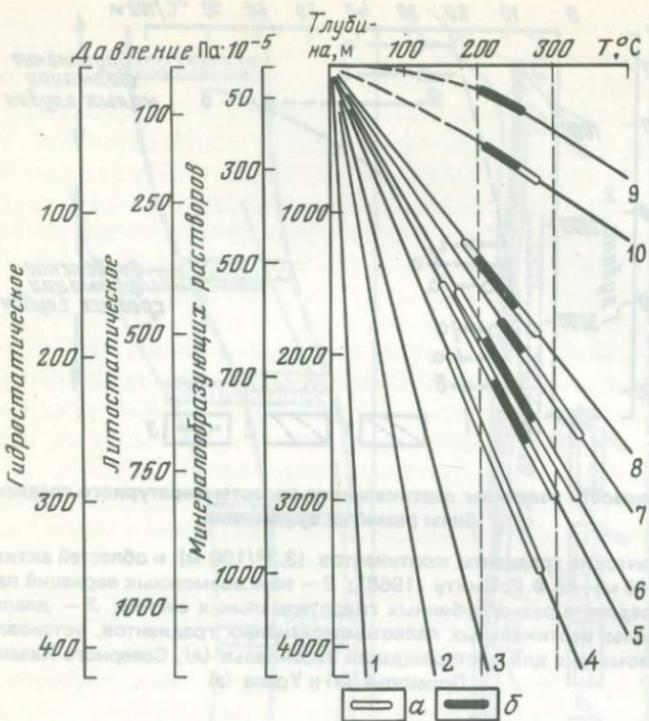


Рис. 3. Установленные палеотемпературные градиенты и предполагаемый размах оруденения в некоторых месторождениях золота.

Средние геотермические градиенты по Ф.Г. Смиту, $^{\circ}\text{C}/100 \text{ м}$; 1 – древних щитов (1°); 2 – континентов ($3,3^{\circ}$); 3 – зон активного орогенеза (5°). Средние палеотемпературные градиенты золоторудных месторождений: 4 – Казахстана (8°), 5 – 9 – Забайкалья ($10^{\circ}, 11^{\circ}, 13^{\circ}, 15^{\circ}, 30^{\circ}$); 10 – Приморья (30°). Температурные интервалы развития продуктивных стадий (а) и главных золотоносных парагенезисов (б), по данным гомогенизации газово-жидких включений

по-видимому, в большей мере зависят от глубины развития рудных формаций и степени анизотропности геологической среды. К такому выводу приводят материалы термобарогеохимических исследований, опубликованные по месторождениям ряда золоторудных, редкометальных, ртутно-сурьмянных, свинцово-цинковых и флюоритовых формаций. В зонах оруденения значительных и средних глубин (более 1 – 1,5 км) горизонтальный градиент изменяется от 3 – 4 до 10 $^{\circ}\text{C}$ на 100 м, а вертикальный – от 7 – 10 до 20 $^{\circ}\text{C}$, на средних глубинах чаще составляет 12 – 16 $^{\circ}\text{C}$ на 100 м; лишь вблизи главных рудоподводящих каналов эксплозивных брекчий типа "трубок" в золоторудных месторождениях Забайкалья отмечаются аномальные значения градиентов – до 15 $^{\circ}\text{C}$ и 30 $^{\circ}\text{C}$ на 100 м соответственно по простирианию и падению рудных тел. В зоне малых глубин (менее 1 км) отмечается более широкий диапазон градиентов: 1 –

7 °С на 100 м – горизонтальный и от 6 – 10° до 30 – 40 °С – вертикальный, причем на одном из месторождений, по данным Т.Н. Косовец и соавторов, проявлен градиент около 50 – 70 °С на 100 м.

Уменьшение величины палеотемпературных градиентов в связи с увеличением глубины гидротермального рудообразования устанавливается по материалам исследования месторождений ряда рудных формаций; в частности, свинцово-цинковых месторождений Рудного Алтая [2] и Северного Кавказа (по данным С.М. Иvasива и К.М. Поздеева), золоторудных Казахстана (по данным В.А. Нарсеева и Е.В. Бухановой) и Забайкалья [5]. Характер этой зависимости можно иллюстрировать примером золоторудных месторождений, для которых с увеличением глубины образования отчетливо намечается тенденция к сближению величины гидротермального градиента с его геотермическим значением в областях активного орогенеза (около 5 °С, по Ф.Г. Смиту), причем устойчивость градиентов в глубинных условиях возрастает и пределы вариации сокращаются. Все это подтверждает представления Н.В. Петровской о повышении степени термостатирования процессов глубинного минералообразования и на графике золоторудных месторождений иллюстрируется увеличением угла наклона линий усредненных градиентов.

Очевидно, что расширение оруденения с глубиной вертикального размаха, свойственное не только месторождениям золота, может быть объяснено снижением величины палеотемпературного градиента (на графике – увеличение угла наклона) гидротермальной системы. Именно это обстоятельство – ключевое при перспективной оценке глубины и интервала распространения палеотемпературных зон, благоприятных для развития продуктивных минеральных комплексов того или иного состава. При этом, естественно, следует учитывать и другие физико-химические параметры, рассматриваемые в неразрывной связи с конкретными геологическими условиями.

Выявление участков, характеризующихся оптимальным сочетанием физико-химических и геологических условий оруденения, можно осуществлять с помощью метода "накладок" – совмещением схем распределения анализируемых параметров в пределах исследуемого геологического пространства. Такой анализ на базе пространственных палеотемпературных моделей рудных объектов, как показывает практика, позволяет решать довольно разнообразные задачи, связанные с выявлением и объяснением природы как пульсационной, так и фациальной зональности, судить о ее конфигурации, направленности, напряженности поля, а при соответствующей детальности исследований обеспечивает выявление более тонких деталей, необходимых для обнаружения главных рудоподводящих и рудораспределяющих каналов, участков дополнительной подпитки, путей и направления распространения рудоносных растворов.

Однако главным остается возможность с физико-химических позиций выделять благоприятные и неблагоприятные температурные зоны и уровни (см. рис. 1). Как можно судить по опубликованным материалам, это существенно облегчает выбор рационального направления поисково-разведочных, а в ряде случаев и эксплуатационных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров В.И., Сидоров А.А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М., Наука, 1979.
2. Грибшер Н.А. Палеотемпературные градиенты на колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., Наука, 1978, с. 130—135.
3. Ермаков Н.П. Использование включений минералообразующих растворов и расплавов в теории рудообразования, практике поисков, и при выращивании минералов. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов. М., Недра, 1966, с. 5—26.
4. Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В. Основные физико-химические параметры постмагматического рудообразования. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. 1. Новосибирск, 1979, с. 220—230.
5. Ляхов Ю.В. Палеотемпературная зональность золоторудных месторождений Забайкалья по газово-жидким включениям (особенности построения и интерпретации). — Минералог. сб. Львовск. ун-та, 1976, № 30, вып. 2, с. 40—54.
6. Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М., Наука, 1977.

УДК 553.677.3 (571.5)

Ф.М. РОЙЗЕНМАН, С.П. ФОРТУНАТОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ПОИСКАХ ФЛОГОПИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА АЛДАНЕ

Теоретические основы применения термобарогеохимических методов при поисках месторождений полезных ископаемых были разработаны Н.П. Ермаковым более 20 лет назад, однако эти методы еще не нашли широкого распространения в практике геологоразведочных работ. Существует ряд причин, снижающих практическую эффективность термобарогеохимических исследований. К их числу, помимо проблем, связанных с методикой и техникой экспериментов, в первую очередь следует отнести несовершенство методов обработки данных и построения термобарогеохимических карт, а также недостаточное комплексирование с другими поисковыми методами.

В настоящей работе рассматривается опыт применения термобарогеохимических исследований при поисках флогопитовых месторождений в Центральном Алдане. В процессе этих работ были выявлены благоприятные предпосылки для использования в поисковых целях методов гомогенизации, декрепитации и газового хроматографического анализа газово-жидких включений [2]. В настоящее время в практику геологоразведочных работ внедрена пока только декрепитационная съемка, поэтому ниже подробно рассматриваются методика и результаты ее применения, а также опыт комплексного прогнозирования флогопитоносных тел по декрепитационным и геологическим данным.

Алданские флогопитовые месторождения относятся к числу сравнительно хорошо изученных, благодаря работам Д.С. Коржинского, М.А. Липцарева, В.А. Галюка, С.П. Мурзаева и многих других исследователей, а также в результате большого объема геологосъемочных, геологоразведоч-

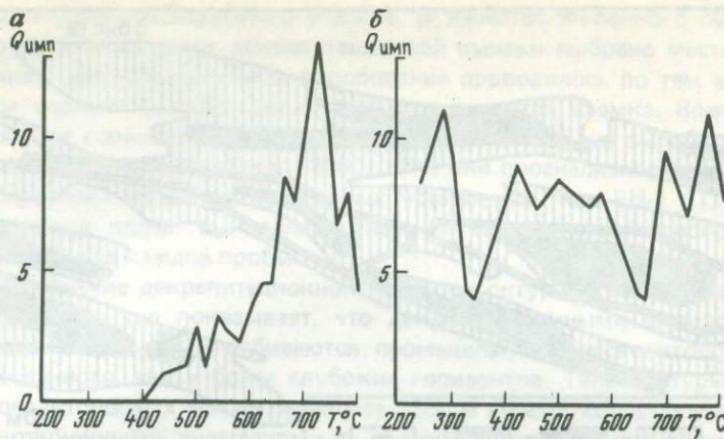


Рис. 1. Декрептограммы проб диопсидовых пород.

a — бесследные; *б* — слюдоносные

ных и эксплуатационных работ. За последние 17 лет Московским геологоразведочным институтом им. С. Орджоникидзе по методике [4] проведена геолого-геофизическая съемка масштаба 1:2000 и 1:10 000 на главных флогопитоносных полях Алдана, а в пределах месторождений — еще более детальная геологическая съемка карьеров и горизонтов подземных горных выработок. Для этих целей было задокументировано 30 км керна из поисковых и разведочных скважин, 30 км подземных горных выработок, десятки тысяч шурфов и канав. Геологическая съемка, проведенная на поверхности, привела к открытию двух промышленных флогопитоносных зон в Канкунском флогопитоносном поле, которые отрабатываются карьерами. Однако для глубинного прогноза одних этих данных оказалось недостаточно. Поэтому с 1975 г. параллельно с геологическим картированием проводилась декрепитационная съемка, причем за последние 4 года эта работа осуществлялась сотрудниками МГРИ и производственной декрептометрической лабораторией, созданной при комбинате "Алданслюда".

Флогопитовые месторождения центрального Алдана приурочены к определенным пачкам и пластам, сложенным существенно диопсидовыми кристаллическими сланцами [3, 5, 6]. Промышленные флогопитоносные тела представляют собой зоны магнезиальных скарнов, образовавшихся в результате метасоматического замещения диопсидовых сланцев и ортоtektitov под воздействием постмагматических растворов. Этот локальный метасоматоз протекал в условиях определенных геолого-структурных ловушек, в основном — в дисгармоничных складках типа волочения. Установлена достаточно четкая зависимость между размерами дисгармоничных складок и запасами приуроченных к ним флогопитоносных зон.

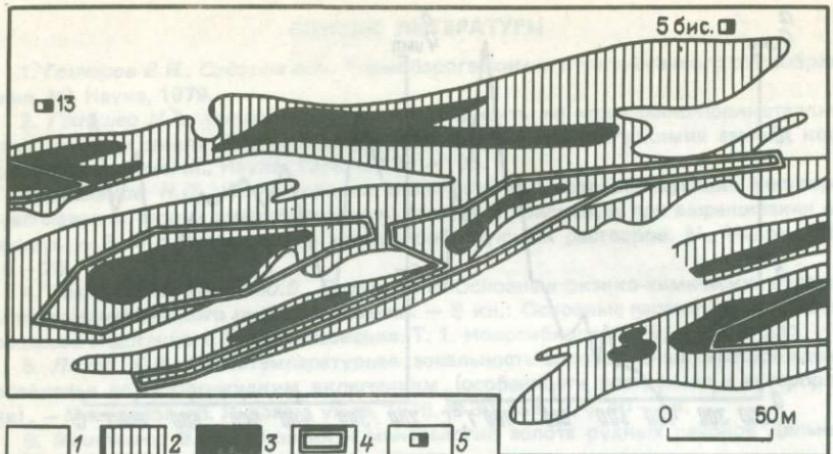


Рис. 2. Декрепитометрический план горизонта 1130 м месторождения Южного.

Зоны с различными значениями декрепитометрического поискового коэффициента D : 1 — $D = 0 - 7$; 2 — $D = 7 - 20$; 3 — $D > 20$; 4 — контуры промышленных флогопитоносных тел горизонта 1130 м и проекции контуров флогопитоносных тел горизонта 1089 м; 5 — шахты и их номера

Предпосылкой для проведения декрепитационной съемки в поисковых целях послужили существенные различия в характере декрепитации бесслюдных и слюдоносных диопсидовых пород. Эти различия заключаются в существовании пика декрепитационной активности в низкотемпературном интервале (до 320°), характерного только для флогопитоносных метасоматитов (рис. 1).

Большое число микровзрывов включений характерно для экзоконтактовых ореолов "пропаривания" вокруг флогопитоносных тел. Из анализа декрептограмм на рис. 1 следует, что в качестве показателя промышленной слюдоносности следует принять не общую сумму микровзрывов включений во всем интервале нагрева проб (как это делается обычно), а лишь ту их часть, которая приходится на низкотемпературный интервал. Чтобы ослабить мешающее влияние неравномерности распределения включений в минералах и горных породах, в качестве поисково-оценочного коэффициента (D) принято отношение суммы взрывов в интервале до 300° ($\Sigma 300^\circ$) к их сумме во всем интервале нагрева ($\Sigma 800^\circ$):

$$D = \frac{300^\circ}{800^\circ} \cdot 100 \%$$

Чем выше коэффициент D , тем больше, при прочих равных условиях,

перспективы исследуемого участка. В качестве эталонного объекта для отработки методики декрепитационной съемки выбрано месторождение Южное. Декрепитационное опробование проводилось по тем же подземным горным выработкам, что и геологическая съемка. Всего на трех шахтных горизонтах с шагом 5 м опробовано 10 км выработок. Общее количество проб составило 2000. Все они проанализированы в полевой лаборатории на декрепитационных установках типа ЕН-1 [1]. На погоризонтные планы выносились значения поисково-оценочного коэффициента D для каждой пробы.

Сравнение декрепитационной карты с контурами разведанных флогопитоносных тел показывает, что декрепитационными аномалиями (со значениями $D > 7$) отбиваются промышленные флогопитоносные тела как данного, так и более глубоких горизонтов. Так, контуры крупных флогопитоносных зон на горизонте 1130 м хорошо сопоставляются с декрепитационными аномалиями в южной части шахтного поля (рис. 2). Под центральной аномалией промышленная слюдоносность вскрыта подземными горными выработками на горизонте 1089 м, а под северной аномалией — скважинами ниже горизонта 1049 м. Вместе с тем на декрепитационных картах имеются аномалии, не связанные с известными флогопитоносными телами и, по-видимому, являющиеся "ложными". Таких аномалий в шахтном поле оказалось 37 % от их общего числа. Из этого можно сделать вывод, что вероятность обнаружения промышленных флогопитоносных тел по данным одной только декрепитационной съемки составляет 63 %. Эта величина немалая, но одной ее еще недостаточно для прогнозирования промышленной флогопитоносности. Для повышения надежности прогноза необходимо комплексирование декрепитационного поискового критерия с геологическими.

Как указывалось, для образования промышленных флогопитоносных зон необходимо благоприятное сочетание на участке трех геологических поисковых критериев: 1) литологического (наличие диопсидовых кристаллосланцев), 2) стратиграфического (наличие "продуктивных" пачек), 3) геолого-структурного (наличие складчатых структурных ловушек). Причем наиболее перспективными являются участки с дисгармоничными складками "оптимальных" размеров (с амплитудой 80–150 м).

Для количественной оценки надежности прогноза предлагается ввести понятие "поисковая вероятность", которая представляет собой вероятность обнаружения промышленных рудных тел при использовании определенного поискового критерия (или комплекса критериев). Расчет поисковой вероятности для каждого поискового критерия производится по формуле

$$P = \frac{C_1}{C_0} \cdot 100 \%,$$

где C_0 — величина, характеризующая распространение данного фактора (общая длина "продуктивных" пород и стратиграфических подразделений, число складок с определенными параметрами, общее количество декрепитационных аномалий и т.д.); C_1 — часть величины, относящаяся

к рудным объектам (общая длина рудных тел, число рудоконтролирующих складок, число декрепитационных аномалий, совпадающих с рудными телами и т.д.).

Для Центрально-Алданского района расчет поисковой вероятности производился по данным крупномасштабных геологических карт основных флогопитоносных полей (в пределах тех же полей производилось и прогнозирование). При этом оказалось, что поисковая вероятность использования литологического критерия составляет 10 %, стратиграфического 8 %, геолого-структурного 70 %, при совпадении всех трех геологических критериев 76 %. Поисковая вероятность декрепитационного критерия, как показано выше, равна 63 %.

В пределах Канкунского флогопитоносного поля по данным геологического картирования обнаружен участок, где на поверхности отсутствуют проявления промышленного флогопита, но установлено благоприятное сочетание геологических факторов, и в том числе откартирована складка "оптимальных" размеров. На данном участке в результате декрепитационной съемки выявлены четкие аномалии, хорошо сопоставляющиеся с элементами тектонической структуры. Общая поисковая вероятность, рассчитанная по декрепитационным и геологическим данным, составила 93 %. Это послужило основанием для составления соответствующей записки-рекомендации, переданной в комбинат "Алданслюда" для заверки. Из пробуренных в 1980 г. пяти скважин три скважины первого ряда (ближние к пачке диопсидовых сланцев) вскрыли флогопитоносное тело с промышленными содержаниями слюды.

1. Поисковая эффективность термобарогеохимических работ существенно повышается при их комплексировании с геологической съемкой. Геологические данные используются для выбора участков для постановки термобарогеохимических исследований, а также для расшифровки их результатов.

2. Поисковая вероятность, рассчитанная по данным декрепитационной и геологической съемок, вполне достаточна для обоснования глубинного прогнозирования промышленной флогопитоносности.

3. Поисково-оценочный коэффициент D , выведенный на флогопитовых месторождениях Алдана, может иметь и более общее значение, так как на месторождениях ряда других полезных ископаемых (мусковита, редкометальных пегматитов, медно-никелевых руд и др.) повышенная декрепитационная активность в низкотемпературном интервале (до 320°) также характерна для промышленных рудных тел.

4. Создание производственных декрептометрических лабораторий при геологоразведочных экспедициях и горнообогатительных комбинатах является весьма перспективным направлением для разработки и внедрения методов поисков и оценки месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков А.Н., Нefедов А.Д. Портативная полевая декрептометрическая установка. – В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., Наука, 1968, с. 90 – 94.

2. К вопросу о роли углекислотно-водных растворов в рудообразовании/Ф.М. Ройзенман, С.П. Фортунатов, Б.А. Дороговин и др. — Изв. вузов. Сер. Геол. и разн., 1975, № 12, с. 114 — 120.
3. Метаморфический комплекс Алданских месторождений флогопита/З.Н. Петрова, Л.К. Пожарская, В.М. Ройзенман и др. Новосибирск, Наука, 1975.
4. Роненсон Б.М., Ройзенман В.М., Ортенберг В.А. Методы расчленения метаморфических комплексов. Л., Недра, 1976.
5. Фролова Н.В., Клековкин Н.Ф. Стратиграфия архея Алданского массива и методика поисков и разведки Алданских месторождений флогопита. — Тр. Алданской экспедиции, 1945, вып. 2, с. 113 — 118.
6. Швецов Е.С., Механошин А.П. Закономерности размещения флогопитовых месторождений в Алданской флогопитоносной провинции. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 6. М., 1962, с. 373 — 384.

УДК 550.84

Г.Б. НАУМОВ, А.Н. САЛАЗКИН,
А.А. НИКИТИН, О.Ф. МИРОНОВА,
Н.И. САВЕЛЬЕВА

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ОРЕОЛОВ В РУДНЫХ ПОЛЯХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Петрографическое изучение гранитов, вмещающих рудные месторождения, выявило широкое распространение газово-жидких включений в породообразующих кварцах. Особенности распределения, температуры гомогенизации и декрепитации включений указывают на то, что большинство из них является вторичными по отношению к процессу становления горной породы, но тесно связано с эпигенетическими изменениями, происходящими в период гидротермальной деятельности. Поэтому результаты их изучения могут дать весьма ценную информацию о постмагматических процессах, протекающих в гранитоидах, и способствовать решению ряда важных генетических и поисково-оценочных задач.

Так, Н.П. Ермаков [2] показал широкие возможности использования декрептофонических ореолов при поисках слепых рудных тел; Н.С. Вартанова и др. [1] по включениям в кварцах гранитоидов Восточного Забайкалья дали оценку термобарических условий различных типов изменения пород; Ф.Г. Рейф и Е.Д. Бажеев [5] удачно применили включения с узниками галита для поисков вольфрамоносных жил Мариктиканского месторождения и т.д. На возможность использования ореолов развития вторичных флюидных включений обращалось внимание еще на Международном симпозиуме по прикладной геохимии в Остраве. Однако эти возможности используются явно недостаточно, что связано главным образом с отсутствием необходимых методик.

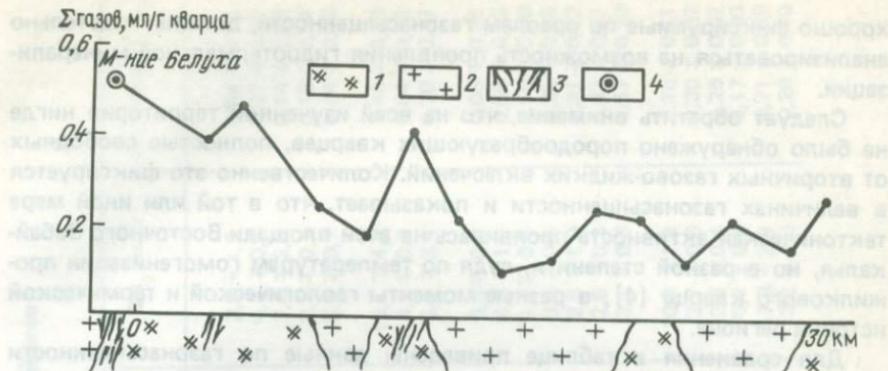
Визуальное изучение включений довольно трудоемко и не всегда технически возможно, особенно при весьма малых их размерах. Декрептофония горных пород — наиболее простой метод — ограничена возникновением побочных взрывных эффектов, связанных с физической анизотропией образцов (срастание минералов, спайность и т.д.), лимитирующих уровень чувствительности по полезному сигналу. Поэтому нами была

сделана попытка использовать методы экспрессного валового определения общего количества флюидных газов и отдельных важнейших компонентов для выявления ореолов развития газово-жидких включений в рудных полях различных гидротермальных месторождений. Для этой цели были разработаны установка и методика количественного определения состава включений из малых навесок кварца [3]. Методика позволяла определять: общую сумму газов, включая H_2O , приходящуюся на единицу массы кварца (газонасыщенность), количество H_2O (в мл/г кварца), приведенное к нормальным T и P , количество CO_2 и остальных газов и содержание хлора в пересчете на концентрацию во флюиде (возможно дальнейшее разделение и определение отдельных компонентов N_2 , CH_4 , Na^+ , K^+ и др.). Вскрытие включений осуществлялось термически при температуре до $500^\circ C$, что исключало возможность попадания в анализируемую пробу содержимого первичных магматогенных включений и компонентов, выделяющихся при α - β -переходе.

Возникновение вторичных газово-жидких включений в кварцах гранитоидов связано с образованием трещин в отдельных зернах и их последующим залечиванием. При этом в микротрещинах часть порового раствора остается консервированной. Масса флюида, содержащегося в этих включениях, тесно связана с интенсивностью и многократностью дробления зерен кварца, а его состав — с составом порового раствора, существовавшего в момент консервации включений. Поэтому общая газонасыщенность кварцев отражает прежде всего их интегральную палеотрещиноватость и является функцией тектонической активности, проявившейся в отдельных участках. Что касается состава растворов, то различные трещины, возникавшие при многократном дроблении, естественно, могли залечиваться разными растворами и при валовом определении мы получаем средневзвешенную их химическую характеристику. В ней объективно отразится относительная интенсивность проявления химизма различных процессов, что немаловажно для региональных построений, сопоставления истории геологического развития и особенностей гидротермальной деятельности на отдельных конкретных территориях.

В этой связи интересно сопоставить интенсивность развития включений гидротермальных флюидов на площадях рудных месторождений и за их пределами. Для этого были отобраны и проанализированы породообразующие кварцы гранитоидов, развитых в пределах известных рудных месторождений Восточного Забайкалья и на значительном удалении от них. Результаты анализов представлены в таблице, из которой видно, что как общая газонасыщенность, так и количество H_2O минимальны в породообразующих кварцах далеко за пределами рудных месторождений. Они, как правило, варьируют в интервале 0,1 — 0,25 мл/г кварца, давая для отдельных территорий относительно узкие пределы колебаний.

В отличие от безрудных площадей, в пределах полей гидротермальных месторождений аналогичные кварцы обнаруживают уже значительно большие значения газонасыщенности, поднимающиеся до 0,3 — 0,6 мл/г и даже выше. Заметно увеличивается и разброс данных как в пределах отдельных месторождений, так и для всей группы в целом. При этом пере-



Результаты опробования района м-ния Белуха

1 — граниты верхнеюрские (γJ_3) ; 2 — граниты карбона (γC) ; 3 — кварцевые жилы;
4 — среднее из девяти образцов

ход от фоновых значений газонасыщенности к рудным происходит постепенно и начинает заметно сказываться задолго до появления окорудных гидротермальных изменений и литохимических ореолов элементов-индикаторов. На рисунке приведен типичный характер распределения величин газонасыщенности в верхнепалеозойских и юрских гранитах около вольфрамового месторождения Белуха. Оба типа гранитов, более ранние, чем гидротермальные жилы за пределами месторождения, имеют одинаковую величину газонасыщенности кварцев, находящуюся в интервале значений 0,1 – 0,25 мл/г. На небольшом расстоянии от центральной части месторождения величины газонасыщенности поднимаются до значений 0,4 – 0,5 мл/г кварца. На всей площади месторождения в неизмененных (судя по петрографическим наблюдениям) гранитах значения газонасыщенности колеблются от 0,3 до 1,2 мл/г кварца, устойчиво сохраняя среднее значение, отличное от фонового. На некотором расстоянии от центральной части месторождения встречено небольшое рудопроявление, зафиксированное и локальным максимумом газонасыщенности. Однако и амплитуда, и ширина этого максимума значительно меньше, чем на самом месторождении.

Сравнение аналогичных данных по другим месторождениям показывает, что строение ореола газонасыщенности, его площадь и величина зависят от геологического строения и масштаба оруденения, однако во всех случаях они значительно шире, чем зоны гидротермальных изменений и литохимические ореолы. С другой стороны, нами не обнаружено устойчивой корреляции между амплитудами перемещений по наиболее крупным тектоническим нарушениям и интенсивностью ореолов газонасыщенности. Отдельные крупные нарушения могут практически не сопровождаться ореолами "пропаривания". Такие нарушения не должны быть перспективны в отношении развития гидротермального оруденения. В то же время крупные зоны многочисленных малоамплитудных подвижек,

хорошо фиксируемые по ореолам газонасыщенности, должны тщательно анализироваться на возможность проявления гидротермальной минерализации.

Следует обратить внимание, что на всей изученной территории нигде не было обнаружено породообразующих кварцев, полностью свободных от вторичных газово-жидких включений. Количественно это фиксируется в величинах газонасыщенности и показывает, что в той или иной мере тектоническая активность проявилась на всей площади Восточного Забайкалья, но в разной степени и, судя по температурам гомогенизации прожилкового кварца [4], в разные моменты геологической и термической истории региона.

Для сравнения в таблице приведены данные по газонасыщенности жильных кварцев из различных месторождений. Отдельные замеры здесь колеблются в очень широком интервале от первых десятых до нескольких миллиграмм на грамм кварца, давая в среднем значения несколько более высокие, чем в породообразующих кварцах. Однако здесь, наряду с вторичными, фиксируются и первичные газово-жидкие включения, вскрывающиеся при температурах до 500 °C. Поэтому полученные значения зависят уже не только от количества трещин и условий их залечивания, но и от особенностей кристаллизации, влияющей на распределение первичных включений. Значительно больший интерес представляют данные по химическому составу включений, которые могут сопоставляться с составом включений в породообразующих кварцах, поскольку формирование жильной минерализации и возникновение вторичных включений в породообразующих кварцах в целом связаны с единым постмагматическим процессом. Прямое определение воды и углекислоты во всех трех группах кварцев показывает, что их сумма всегда составляет более 95 % объема газовой фазы включений. На долю остальных газов приходятся первые единицы процентов. При этом вода всегда преобладает над углекислотой, на долю которой обычно приходится менее 25 % объема. Даже при содержании CO₂ 15 молей/1000 г H₂O, что соответствует 664 г/1000 г H₂O, молярный процент в смеси составит 21,4 %. Наиболее высокие содержания CO₂ получены по кварцам гранитоидов центральной части Кличкинского хребта, где среди древних вмещающих пород наиболее развиты карбонатные отложения. Для этих же пород получены и наиболее высокие содержания хлора, составляющие около 50 г/кг H₂O. Для всех остальных районов концентрация этих двух основных анионобразующих компонентов несколько ниже, однако данное заключение относится только к средним величинам и не должно распространяться на отдельные пробы, и тем более отдельные типы включений.

При сопоставлении полученных результатов по содержанию углекислоты и хлора по жильным и породообразующим кварцам прежде всего обращают на себя внимание значительные их колебания в каждой группе выборок, что, по-видимому, связано с вариациями химизма эпигенетических процессов в конкретных участках и типах месторождений. Однако нельзя не заметить и некоторые общие тенденции. Так, наибольшие кон-

Результаты анализов газово-жидких включений в кварцах различных районов и месторождений

Местоположение	Район, месторождение	Число анализов	Газонасыщенность, мл/г	H_2O , мл/г	CO_2 , мл/г	Cl , моль/кГ H_2O
За пределами рудных полей	Адун-Чолон	4	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,01	3,9 ± 1,3	0,84 ± 0,18
	Цаган-Олуй	11	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	4,2 ± 0,9	0,27 ± 0,06
	Агинский	5	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,01	7,4 ± 2,5	0,14 ± 0,04
	Борщовочный хребет	11	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02	2,4 ± 0,7	0,18 ± 0,14
	Таганлуйское поднятие	15	0,24 ± 0,03	0,22 ± 0,03	5,3 ± 0,7	0,44 ± 0,06
	Центральная часть Кличкинского хр.	18	0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,01	15,1 ± 4,2	1,40 ± 0,30
	Аргунский хребет	30	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,02	4,2 ± 0,7	0,84 ± 0,13
	Среднее		0,18 ± 0,06	0,16 ± 0,06	6,4 ± 3,4	0,70 ± 0,37
Рудное поле	Спокойнинское	4	0,13 ± 0,04	0,12 ± 0,03	6,6 ± 0,9	0,06 ± 0,06
	Балейское	4	0,32 ± 0,02	0,30 ± 0,02	4,3 ± 1,6	0,55 ± 0,23
	Бугдаинское	5	0,70 ± 0,12	0,68 ± 0,11	1,7 ± 0,5	1,10 ± 0,30
	Белухинское	9	0,53 ± 0,08	0,50 ± 0,08	3,4 ± 0,5	0,32 ± 0,05
	Кличкинское и Кадаинское	10	0,55 ± 0,04	0,52 ± 0,04	2,5 ± 1,0	0,91 ± 0,22
	Абагайтуйское	20	0,36 ± 0,10	0,34 ± 0,09	2,6 ± 0,3	0,47 ± 0,07
	Среднее		0,45 ± 0,12	0,42 ± 0,08	3,1 ± 0,8	0,57 ± 0,20
Рудные жилы месторождений	Спокойное	4	0,56 ± 0,17	0,47 ± 0,15	10,8 ± 1,8	0,16 ± 0,11
	Белуха	9	0,80 ± 0,10	0,66 ± 0,16	2,7 ± 0,6	0,30 ± 0,07
	Кличка	10	0,40 ± 0,10	0,37 ± 0,10	2,8 ± 0,4	0,25 ± 0,07
	Абагайтуй	21	1,31 ± 0,20	1,30 ± 0,18	0,7 ± 0,2	0,17 ± 0,03
	Алгача	4	0,68 ± 0,26	0,63 ± 0,28	7,8 ± 2,9	0,71 ± 0,59
	Среднее		0,91 ± 0,40	0,86 ± 0,40	2,9 ± 1,3	0,26 ± 0,10

центрации CO_2 и Cl характерны для кварцев безрудных территорий. Здесь содержание углекислоты колеблется от 2,4 до 15,1 моль/кг H_2O , а хлора от 0,14 до 1,4, составляя в среднем 6,4 и 0,7 моль/кг H_2O . Аналогичные кварцы в пределах месторождений дают уже ощутимо меньшие значения, которые в среднем составляют: CO_2 – 3,1 моль/кг H_2O и Cl 0,6 моль/кг H_2O . Еще более низкие значения характерны для жильных кварцев, где средние содержания CO_2 – 2,5 моль/кг H_2O , а Cl 0,3 моль/кг H_2O . Аналогичная тенденция выявляется и для отдельных конкретных участков и расположенных в них месторождениях. Так, для центральной части Кличкинского хребта содержание CO_2 составляет 15,1 моль/кг H_2O , а Cl 1,4 моль/кг H_2O , в районах месторождений Савинское № 5 и Кадая 2,5 и 0,91, а в жильных кварцах 0,8 и 0,25 моль/кг H_2O . Та же картина характерна для Талангуйского поднятия и месторождения Белуха, гранитоидов Аргунского хребта и месторождения Абагайтуй (см. таблицу). Однако для гранитов Агинского района и месторождения Спокойное картина иная. Здесь содержание углекислоты и хлора в кварцах гранитов несколько уменьшается при подходе к месторождению, возрастая вновь в жильных кварцах до значений, превышающих характерные для региона. Однако обратной тенденции (знаконаправленного увеличения содержания углекислоты и хлора от жильного выполнения к породам региона) нигде не обнаружено.

Эти предварительные данные указывают на широкие возможности использования массового изучения газово-жидких включений для изучения условий формирования рудных месторождений, их поисков и разведки.

Сочетание этих результатов с данными по температурам минералообразования, газовому составу и химизму растворов выявляет характерные закономерности распределения руд конкретных металлов в различных палеогидрохимических обстановках, что может использоваться для выявления относительной "открытости" геологических структур, их влияния на распределение рудных тел, глубину рудных интервалов и механизм процессов рудообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вартанова Н.С., Завьялова И.В., Щербакова З.В. Гранитоиды Восточного Забайкалья. Новосибирск, Наука, 1972.
2. Ермаков Н.П. Методы использования газово-жидких включений при поисках и разведке постмагматических месторождений и слепых рудных тел. – Сов. геология, 1966, № 9, с. 77 – 90.
3. Методические и аппаратурные разработки для геохимического картирования эндогенных процессов/О.Ф. Миронова, А.Н. Салазкин, Н.И. Савельева, Л.А. Коннева. Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Т. 1. Владивосток, 1978, с. 172.
4. Состав и свойства рудоносных флюидов гидротермальных месторождений Восточного Забайкалья/Г.Б. Наумов, А.Н. Салазкин, З.М. Моторина и др. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. 2. Новосибирск, 1979, с. 75 – 80.
5. Рейф Ф.Г., Бажеев Е.Д. О поисковом значении аномалий хлора, выявленных по кристалло-флюидным включениям. – Геохимия, 1976, № 5, с. 786 – 788.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	
<i>Методы современной термобарогеохимии</i>	
В.С. Соболев. О состоянии и задачах термобарогеохимических исследований	4
Т.М. Сущевская. Применение высокочувствительных инструментальных методов к анализу состава включений в минералах	6
Ф.Г. Рейф, Ю.М. Ишков. Возможности использования лазерного микроанализатора для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений	14
Д.Н.Хитаров. Значение и современное состояние методов анализа валового состава жидкой фазы включений	25
Ф.П. Мельников. Перспективы развития криометрических исследований включений минералообразующих растворов	31
А.С. Борисенко. Анализ солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии	37
В.А. Калюжный. Методы определения химического состава и pH жидкой фазы индивидуальных включений и вопросы интерпретации результатов	47
О.Ф. Миронова. Состояние методов анализа валового состава газовой фазы включений	58
Л.П. Носик, Ю.Н. Пашков. Методы исследования изотопного состава содержимого включений и вопросы интерпретации получаемых результатов	64
Ю.Н. Пашков. Вопросы применения метода декрепитации	73
А.Д. Хотеев. Методы и аппаратура для декрепитационных исследований	76
В.Б. Наумов. Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах	85
В.З. Ярошевич, Д.В. Аревадзе. Достоверность результатов изотопных исследований компонентов газово-жидких включений в минералах	94
М.Ш. Кавиладзе, Д.В. Аревадзе, В.З. Ярошевич, Н.В. Губин. Методика изучения изотопного состава водьфлюидных включений в минералах	102
С.Н. Гришина. Область применения индивидуального волюметрического газового анализа включений	108
Н.Г. Михайлова, В.С. Аппонов. О методике проведения водных вытяжек из минералов	111
О.В. Ошуркова, Ю.С. Парилов. Использование капиллярного изотахофореза при анализе солевого состава флюидных включений методом водных вытяжек	115
<i>Использование методов термобарогеохимии при изучении рудных месторождений</i>	
Ю.А. Долгов. Проблема герметичности включений в кристаллах	119
И.Т. Бакуменко. Сопутствующие, комбинированные и аномальные включения, критерии их распознавания и возможности использования	126
В.Б. Наумов, Л.А. Самойлович. Практические особенности использования метода гомогенизации	141
С.В. Соколов. Вопросы изучения разнофазовых включений в существующих минералах	146
В.П. Чупин, О.Н. Косухин. Изучение расплавных включений в минералах под кислого состава	154
В.А. Калюжный, Д.К. Возняк. Анализ генетической информативности преобразованных включений	161
В.С. Аппонов, С.В. Соколов. Оценка пригодности минералов с совершенной спайностью для декрепитационного анализа	175
Ф.П. Мельников. Термобарогеохимические исследования углеводородов во включениях	184
С.В. Икорский. Изучение органического вещества в минералах	190
В.С. Балицкий. Достоверность результатов термобарогеохимических исследований по включениям в минералах	198

<i>Использование методов термобарогеохимии при поисках рудных месторождений</i>	
<i>Н.П. Ермаков, А.В. Пизнюр.</i> Термобарогеохимические принципы локальной оценки и прогнозирования эндогенного оруденения	209
<i>Ю.В. Ляхов.</i> Термобарогеохимические исследования температурно-фациальной зональности и их значение для поисков и оценки гидротермальных рудных месторождений	213
<i>Ф.М. Ройзенман, С.П. Фортунатов.</i> Применение термобарогеохимических методов при поисках флогопитовых месторождений на Алдане	220
<i>Г.Б. Наумов, А.Н. Салазкин, А.А. Никитин, О.Ф. Миронова, Н.И. Савельева.</i> Результаты изучения флюидных ореолов в рудных полях Восточного Забайкалья	225

УДК 550.84 + 548.4

Соболев В.С. О состоянии и задачах термобарогеохимических исследований. — В кн.: Исследование методов термобарогеохимии при поисках и разведке рудных месторождений. М., 1982, с. 4 — 6.

Проведено сравнение тенденций в развитии методов термобарогеохимии у нас в стране и за рубежом. Рассмотрена необходимость более широкого использования методов термобарогеохимии в прикладных целях. Показаны области термобарогеохимических исследований, где наблюдается отставание. Намечены задачи, которые необходимо решить для повышения уровня работ.

УДК 549.08 + 548.4

Сущевская Т.М. Применение высокочувствительных инструментальных методов к анализу состава включений в минералах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 6 — 14.

Описаны высокочувствительные инструментальные аналитические методы, в настоящее время применяемые для анализа состава минералообразующих сред по включениям в минералах (атомная абсорбция, электрометоды, нейтронная активация, спектроскопия комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением, электронный и ионный зонд, масс-спектрометрия). Приведены примеры наиболее успешного их применения к анализу различных природных образцов и месторождений. Указаны ограничения, возможности и перспективы развития этих методов в плане исследования состава фаз во включениях. Выделены методы, которые рационально использовать при поисково-оценочных работах на месторождениях минерального сырья.

Табл. 1, список лит. — 29 назв.

УДК 553.1 : 423 : 548.4

Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Возможности использования лазерного микроанализатора для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 14 — 25 с ил.

Изложены результаты разработки лазерно-спектрального метода анализа рудообразующих элементов (W, Mo, Be, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, В) в жидкой фазе индивидуальных включений размером около 20 мкм с применением серийного лазерного микроанализатора. Приводятся результаты анализа эталонных включений и метрологическая характеристика методики. Методика апробирована на включениях жильного кварца Джидинского молибденово-вольфрамового месторождения и кварца Мариктиканского вольфрамового рудопроявления; получены количественные данные по содержанию в жидкой фазе W, Mo, Fe, Mn.

Табл. 4, ил. 2, список лит. — 17 назв.

УДК 550.84

Хитаров Д.Н. Значение и современное состояние методов анализа валового состава жидкой фазы включений. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 25 — 31.

Значение методов анализа валового состава жидкой фазы включений рассматривается в двух аспектах: с общих позиций значения данных о составе минералообразующих растворов для теории и практики геологических исследований и с точки зрения возможностей этих методов по сравнению с другими методами, применявшимися для аналогичных целей. Делается вывод о том, что несмотря на известные недостатки, в настоящее время (и в ощутимом будущем) метод водных вытяжек оказывается единственным методом, позволяющим определять полный количеств-

венный состав жидкой фазы включений. Обсуждаются вопросы точности и степени достоверности результатов, получаемых с помощью этого метода, и возможности оценки на их основе состава минералообразующих растворов.

Список лит. — 10 назв.

УДК 550.84

Мельников Ф.П. Перспективы развития криометрических исследований включений минералообразующих растворов. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 31 — 37.

Рассмотрены некоторые методические вопросы криометрии включений минералообразующих растворов. Приводятся сведения о динамике фазовых превращений во включениях с различной концентрацией солей при их охлаждении и замораживании, а также описывается изменение агрегатного состояния в газовых включениях и включениях с углеводородами.

Ил. 2, список лит. — 6 назв.

УДК 550.84

Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 37 — 47.

Изучено поведение растворов искусственных и природных газово-жидких включений при замораживании; это позволило выработать приемы анализа преобладающих солевых компонентов в растворах методом криометрии и установить ряд характерных признаков, по которым можно определить тип водно-солевой системы во включении. Этим же методом, кроме того, определяются состав и концентрация главных компонентов растворов в индивидуальных включениях, в составе которых резко преобладают одна или две соли. Характерными признаками, по которым можно установить тип водно-солевой системы во включении, являются: температуры эвтектики растворов, свойства твердых фаз, возникающих при охлаждении (оптические свойства, форма кристаллов, температурный коэффициент растворимости и т.д.), поведение раствора при замораживании, объемное соотношение фаз в раскристаллизованных включениях и др.

Табл. 2, список лит. — 10 назв.

УДК 548.4 : 553.12

Калужный В.А. Методы определения химического состава и pH жидкой фазы индивидуальных включений и вопросы интерпретации результатов. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 47 — 58.

Рассмотрены рефрактометрические и криометрические методы определения суммарной концентрации раствора. По светопреломлению раствора включений и результатам анализа водных вытяжек рассчитывается усредненный количественный компонентный состав флюида; при этом используются стандартные аналоги вытяжек. Извлекаемые из включений минералы-узники определяются с помощью кристаллооптических, рентгенометрических и микроспектральных методов; они характеризуют состав основных компонентов раствора включений. Для извлечения из вакуолей водного раствора применяется механический способ вскрытия твердо-сплавной иглой или зерном абразива во влажной камере. Качественный и количественный состав раствора включений объемом $>1\text{ mm}^3$ определяется методами ультрамикрохимического анализа; применяются также специальные механические и аппаратурные приспособления для микроманипулирования и проведения опытов в микроскопических объемах растворов.

Ил. 2, список лит. — 18 назв.

УДК 543.27

Миронова О.Ф. Состояние методов анализа валового состава газовой фазы включений. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 58 — 64.

Рассмотрено современное состояние методов валового анализа газовой фазы флюидных включений. Показана необходимость предварительного изучения образца. Разобраны различные методы вскрытия включений и сопутствующие им ошибки. Дан критический обзор существующих способов перевода извлеченной газовой фазы в хроматограф.

Ил. 1, список лит. — 25 назв.

УДК 550.84

Носик Л.П., Пашков Ю.Н. Методы исследования изотопного состава содержащегося включений и вопросы их интерпретации. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 64 — 73.

Рассмотрены вопросы соответствия измеренного изотопного состава элементов во включениях минералов изотопному составу этих элементов в момент консервации вакуоли. Показана возможность использования изотопных эффектов элементов в соединениях, содержащих включения и в кристаллической решетке минерала-хозяина для оценки физико-химических условий минералообразования.

Табл. 2, ил. 3, список лит. — 17 назв.

УДК 550.84

Пашков Ю.Н. Вопросы применения метода декрепитации. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 73 — 76.

Рассмотрены вопросы теории метода декрепитации. Показаны источники ложных импульсов при исследованиях с механоакустическими и барометрическими датчиками. Отмечается, что для оценки температур минералообразования без контроля методом гомогенизации применение метода декрепитации не обосновано.

Список лит. — 8 назв.

УДК 550.84

Хотеев А.Д. Методы и аппаратура для декрепитационных исследований. В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 76 — 85.

Рассмотрены методические вопросы декрепитационного анализа: механизм вскрытия газово-жидких включений при нагревании, влияние чувствительности декрепитометров на конечный результат анализа. Приведена блок-схема декрепитометра и описаны особенности построения функциональных узлов. Изложены некоторые методы контроля работы декрепитометров.

Ил. 6, список лит. — 10 назв.

УДК 548.4

Наумов В.Б. Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 85 — 94.

Рассмотрены некоторые аспекты определения давления по флюидным микротекстурам — возможности и особенности различных методик и точность определений. Обобщены полученные к настоящему времени результаты определений давле-

ния и сделаны новые выводы об особенностях формирования гидротермальных месторождений. Предложена методика определения плотности минералообразующих сред по включениям в минералах.

Табл. 2, ил. 3, список лит. — 17 назв.

УДК 621.039.3 : 548.4

Ярошевич В.З., Аревадзе Д.В. Достоверность результатов изотопных исследований компонентов газово-жидких включений в минералах. — В кн.: Исследование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 94 — 102 с ил.

Критически рассмотрена проблема извлечения флюидов из включений в минералах и возможности искажения их изотопного состава при подготовке образцов к масс-спектрометрическим изотопным измерениям. На примере опубликованных данных по изотопному составу аргона, воды и углекислоты показаны источники погрешностей методического характера, приводящие к снижению достоверности результатов и неадекватным генетическим интерпретациям.

Табл. 1, ил. 5, список лит. — 21 назв.

УДК 621.039.3 : 548.4

Методика изучения изотопного состава воды флюидных включений в минералах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений / М.Ш. Кавиладзе, Д.В. Аревадзе, В.З. Ярошевич, Н.В. Губин. М., 1982, с. 102 — 108.

Излагаются результаты изучения изотопного состава воды, включающие: 1) данные по методике разложения малых количеств воды до молекулярных водорода и кислорода с применением цинка и дифторида ксенона; 2) методику извлечения флюидов из газово-жидких включений как механическим, так и термическим путем, с разделением различных генетических групп включений. Подчеркивается, что при механическом вскрытии наблюдаются искажения в изотопном составе, связанные с адсорбцией паров воды.

Ил. 3, список лит. — 14 назв.

УДК 543.27

Гришина С.Н. Область применения индивидуального волюметрического газового анализа включений. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 108 — 111.

Рассмотрено взаимодействие пузырька газа с вмещающей жидкостью. Установлено, что скорость поглощения значительно изменяется в рабочем интервале температур и время растворения пузырька зависит от его начального радиуса. Показано, что на данном этапе невозможно выделение CO_2 из группы кислых газов по принятой методике.

Ил. 2, список лит. — 5 назв.

УДК 550.84

Михайлова Н.Г., Аплонов В.С. О методике проведения водных вытяжек из минералов. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 111 — 115.

Приведены экспериментальные исследования полноты извлечения содержимого включений в зависимости от способа вскрытия включений. Делается вывод, что содержание всех катионов и анионов в вытяжках из проб, подвергнутых только декрепитации, занижено по отношению к вытяжкам из проб, растертых до пудры. Таким образом, целесообразность истирания пробы при проведении водных вытяжек из минералов очевидна.

Табл. 2.

УДК 549.08+548.4

Ошуркова О.В., Парилов Ю.С. Использование капиллярного изотахофореза при анализе солевого состава флюидных включений методом водных вытяжек. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 115 — 118 с ил.

Рассмотрен метод, заключающийся в разделении анализируемой смеси электролитов на чистые электролиты под воздействием постоянного электрического поля в гидродинамическом потоке, осуществляющем в капилляре. Метод позволяет одновременно определять комплекс катионов и анионов из очень малых объемов растворов. Приведены условия одновременного определения Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} и Cl^- , CNS^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Ил. 2, список лит. — 5 назв.

УДК 548.4

Долгов Ю.А. Проблема герметичности включений в кристаллах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 119 — 126.

Рассмотрены вопросы герметичности включений в кристаллах и механизм прохождения в них диффузионных процессов, способных нарушить гомогенные плотности включений и изменить температуры их гомогенизации. Приведены примеры экспериментальной проверки герметичности включений. Делается вывод о сохранении значения включений как геотермометров и геобарометров при всех вариантах физических превращений под воздействием высоких температур и давлений. Однако иногда необходимы дополнительные исследования (наличие спайных минералов, цеолитов и т. д., условия, близкие к состоянию пластичности пород).

УДК 548.4

Бакуменко И.Т. Сопутствующие, комбинированные и аномальные включения, критерии их распознавания и возможности использования. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 126 — 140 с ил.

Наряду с нормальными включениями минералообразующих сред приведены и другие классы включений, дающие важную генетическую информацию. Они подразделяются на сопутствующие и аномальные включения. Даются характеристика и примеры разновидностей включений, относящихся к выделенным классам, а также возможности их идентификации и использования. Описаны наиболее характерные случаи аномализации включений.

Ил. 2, список лит. — 10 назв.

УДК 548.4

Наумов В.Б., Самойлович Л.А. Практические особенности использования метода гомогенизации. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 141 — 145.

Рассмотрены три основные проблемы, правильное решение которых необходимо для успешного применения метода гомогенизации флюидных включений в практике поисков и изучении месторождений полезных ископаемых: 1) наиболее правильный выбор материала для проведения гомогенизации, 2) наиболее правильное и точное проведение самого процесса гомогенизации включений, 3) наиболее правильное использование результатов гомогенизации включений.

Список лит. — 18 назв.

УДК 549.08:548.4

Соколов С.В. Вопросы изучения разнофазовых включений в существующих минералах. — В кн.: Использование методов термобарохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 146 — 154 с ил.

Установленная неоднородность фазового состава первичных включений может указывать на гетерогенное состояние минералообразующих растворов, а возникающие при этом плотностные и концентрационные флуктуации будут приводить к различию в температурах гомогенизации синхронно захваченных включений. Величины температур гомогенизации и фазовый состав включений не являются критерием их первичности или вторичности. Более полную и достоверную информацию об условиях рудогенеза можно получить, проводя изучение включений во всех минералах парагенетической ассоциации при тесной увязке получаемых термометрических данных с геологическими наблюдениями.

Табл. 1, ил. 2, список лит. — 20 назв.

УДК 550.84

Чуплин В.П., Косухин О.Н. Изучение расплавных включений в минералах пород кислого состава. — В кн.: Использование методов термобарохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 154 — 161.

Рассмотрены методические вопросы исследования расплавных включений в минералах гранитов и пегматитов, такие как правильная диагностика раскристаллизованных включений, обоснование их первичности, особенности термометрического изучения, соответствие температур гомогенизации истинным температурам кристаллизации, возможности оценки количества летучих, растворенных в расплаве.

Список лит. — 22 назв.

УДК 548.4

Калюжный В.А., Возняк Д.К. Анализ генетической информативности преобразованных включений. — В кн.: Использование методов термобарохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 161 — 175 с ил.

Приведены следующие процессы преобразования включений: 1) изменение формы включений (расширение, приобретение полностью включений формы равновесного отрицательного кристалла, отложение родственного вещества из раствора включения); 2) растрескивание включений; 3) перенаполнение включений; 4) изменение включений в градиентном тепловом поле. Рассмотрены механизмы процессов преобразований включений и возможность получения с помощью преобразованных включений генетической информации.

Ил. 6, список лит. — 13 назв.

УДК 549.08: (548.4+550.84)

Аплонов В.С., Соколов С.В. Оценка пригодности минералов с совершенной спайностью для декрепитационного анализа. — В кн.: Использование методов термобарохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 175 — 184.

Описано большое число минералов различного генезиса с совершенной спайностью и показано, что их декрепитация обусловлена разрывом включений минералообразующей среды. Это положение доказывается: 1) значительными колебаниями температур начала и окончания массовой декрепитации, 2) снижением температур декрепитации последовательных генераций одного минерала, 3) соответствием между температурами декрепитации и гомогенизации, 4) подтверждением интервалов массового растрескивания визуальными наблюдениями над температурами разгерметизации включений и другими фактами. Делается вывод о пригодности метода декрепитации к минералам с совершенной спайностью.

Табл. 3, список лит. — 28 назв.

УДК 550.4:552.578.2

Мельников Ф.П.. Термобарогеохимические исследования углеводорода во включениях. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 184 — 189 с ил.

Приведены сведения о проявлении углеводородов на рудных месторождениях различных генетических типов. Рассмотрены вопросы парагенетической и генетической связи эндогенного минералообразования и нефтегазообразования, а также научное и практическое значение исследований включений углеводородов в эндогенных минералах.

Ил. 2, список лит. — 11 назв.

УДК 549.08:543.8

Икорский С.В. Изучение органического вещества в минералах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 190 — 198.

Представлен обзор литературных данных о существующих методах изучения углеродистого вещества в различных формах его нахождения. Разобраны принятые схемы анализа, применяемые приборы, методы приготовления препаратов и диагностика органического вещества в минералах. Рассмотрены ошибки, возникающие при извлечении и анализе углеродистых веществ и влияние этих веществ на результаты анализа газово-жидких включений.

Список лит. — 32 назв.

УДК 548.4

Балицкий В.С. Достоверность результатов термобарогеохимических исследований по включениям в минералах. — В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений: М., 1982, с. 198 — 208.

Описанная достоверность результатов термобарогеохимических исследований по включениям в минералах продолжает в ряде случаев оставаться дискуссионной. Это связано с тем, что практически все методы термобарогеохимии разработаны на природных минералах, т.е. фактически "вслепую". Проверка методов термобарогеохимии при изучении включений в синтетических аналогах природных минералов проведена в недостаточном объеме. Особенно это касается валовых методов анализа. Доказывается необходимость постановки специальных исследований по оценке существующих методов на синтетических минералах.

Табл. 3, список лит. — 19 назв.

УДК 553.21/24

Ермаков Н.П., Пизнюк А.В. Термобарогеохимические принципы локальной оценки и прогнозирования эндогенного оруденения. — В кн.: Использование ме-

тодов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 209 – 213 с ил.

Изложены основы метода оценки и прогнозирования продуктивных стадий эндогенного оруденения, в основе которого лежат данные комплексных термобарогеохимических исследований – температура, давление, агрегатное состояние и состав минералообразующих флюидов. Метод апробирован на месторождениях молибденовых руд различных регионов СССР и может быть распространен на месторождения других металлов.

Ил. 1, список лит. – 9 назв.

УДК 553.21/24

Ляхов Ю.В. Термобарогеохимические исследования температурно-фациальной зональности и их значение для поисков и оценки гидротермальных рудных месторождений. – В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 213 – 220 с ил.

Предложенные принципы и приемы построения и интерпретации (с помощью ЭВМ) пространственно-вещественных моделей позволяют достаточно определенно судить о природе и разнообразных деталях палеотемпературной зональности рудных объектов и решать многие вопросы как теоретической, так и практической геологии. В частности, установленное снижение величины палеотемпературных градиентов при переходе от приповерхностных ($50 - 20^{\circ}\text{C}$ на 100 м) к глубинным ($20 - 5^{\circ}\text{C}$ на 100 м) условиям свидетельствует об увеличении термостатирования гидротермальных систем и позволяет судить об относительной глубине и вертикальном разломе продуктивного оруденения.

Ил. 3, список лит. – 6 назв.

УДК 553.677.3 (571.5)

Ройзенман Ф.М., Фортунатов С.П. Применение термобарогеохимических методов при поисках флогопитовых месторождений на Алдане. – В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982, с. 220 – 225 с ил.

Рассмотрены научные предпосылки применения термобарогеохимических методов (декрепитация, концентрация) поисков флогопитовых месторождений Алдана. Обосновывается методика комплексирования термобарогеохимических и геологических поисковых критериев. Вводится понятие о поисковой вероятности, рассчитанной по данным декрепитометрической и геологической съемок. Приводятся результаты комплексного прогнозирования.

Ил. 2, список лит. – 6 назв.

УДК 550.84

Результаты изучения флюидных ореолов в рудных полях Восточного Забайкалья. – В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений/Г.Б. Наумов, А.Н. Салазкин, А.А. Никитин, О.Ф. Миронова, Н.И. Савельева. М., 1982, с. 225 – 231 с ил.

Зафиксированы широкие ореолы гидротермальной проработки гранитов, установлена разная степень газонасыщенности гранитов рудных инерудных районов, определен различный состав растворов на разных стадиях минералообразования; это может быть использовано для выявления относительной "открытости" геологических структур, их влияния на распределение рудных тел, глубину рудных минералов и механизм процессов рудообразования.

Табл. 1, ил. 1, список лит. – 6 назв.

3851