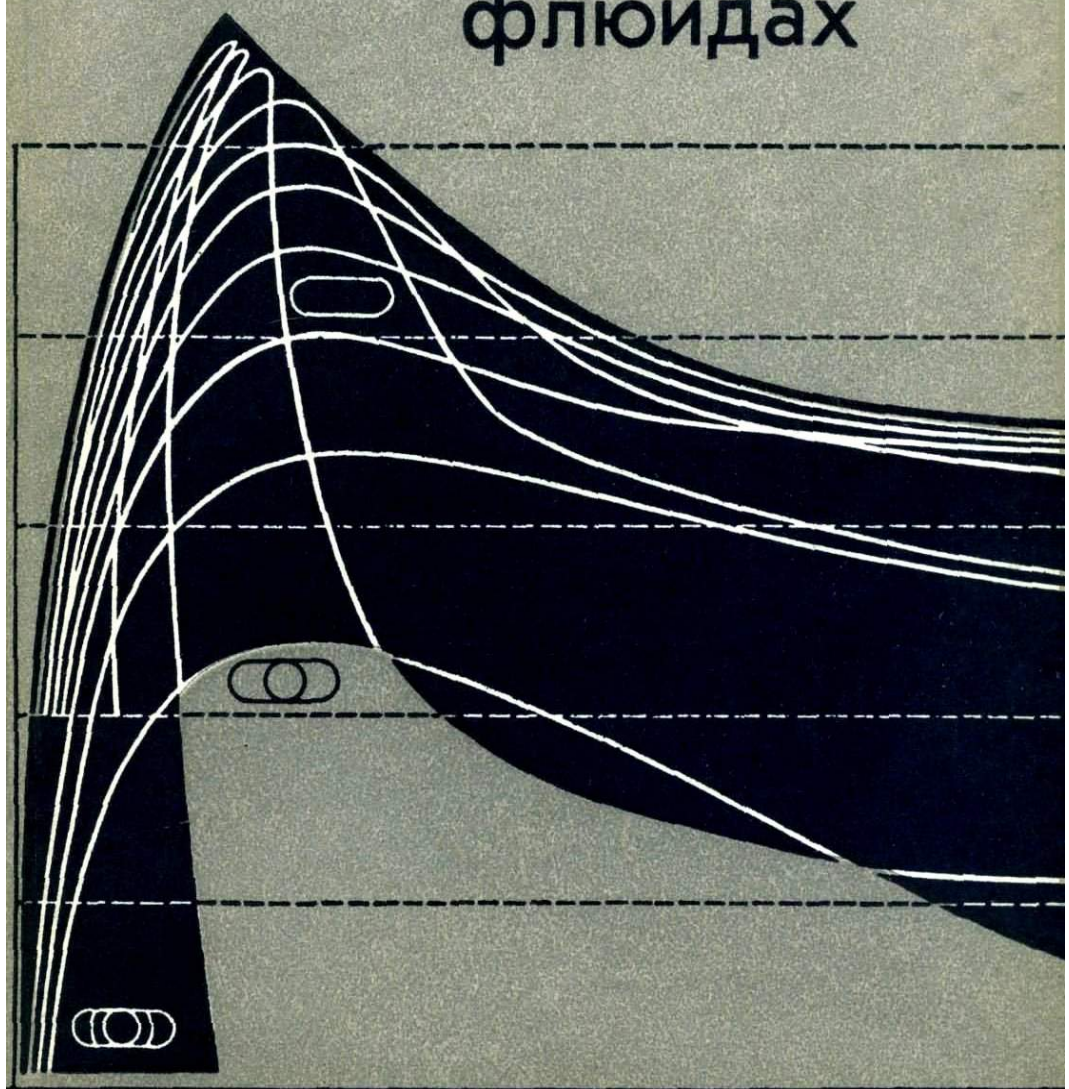


В.А. КАЛЮЖНЫЙ

# ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДАХ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

В. А. КАЛЮЖНЫЙ

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ  
О МИНЕРАЛО-  
ОБРАЗУЮЩИХ  
ФЛЮИДАХ

4723

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1982



**Основы учения о минералообразующих флюидах / Калужный В. А.** — Киев : Наук. думка, 1982. — 240 с.

В монографии рассмотрены кристаллогенетические и физико-химические предпосылки применения флюидных включений в минералах (реликтов среды минералообразования) для установления давления, температуры, состава и удельного объема — параметров процессов формирования месторождений полезных ископаемых. Дана оценка методов исследования включений. Разработаны применительно к включениям новые диаграммы состояния физико-химических систем летучий — нелетучий, важные также для общих экспериментальных и минералого-петрологических исследований. Теоретически обоснованы области рационального использования включений, возникающих из гетерогенных (кипящих) растворов, в качестве индикаторов давления и температур минералообразования. Особое место уделено информативности преобразованных (перенасыщенных, растресканных, расшнурованных и др.) включений.

Для геологов, минералогов и геохимиков, занимающихся изучением эндогенных месторождений полезных ископаемых, а также для студентов минералого-геохимической специализации.

Ил. 90. Табл. 19. Библиогр.: 258 назв.

Ответственный редактор *Н. П. Семененко*

Рецензенты *А. С. Щирица, Р. Ф. Сухорский*

Редакция литературы о Земле

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В прошлом о свойствах эндогенных флюидов судили косвенно, изучая состав, структуру и продукты изменения минералов. Более точное исследование флюидов стало возможным благодаря обнаружению их остатков, сохранившихся в виде микроскопических включений в минералах. В последние два десятилетия интерес к включениям в нашей стране и за рубежом резко возрос. Опубликовано очень много научных работ, однако не все аспекты проблемы флюидных включений получили достаточно полное освещение. В период становления рассматриваемого нового направления при исследовании минералообразующих флюидов возникли тенденции односторонней оценки возможностей включений для получения минералогенетической информации. Поэтому необходимо обратить особое внимание на наиболее важные, твердо установленные закономерности, составляющие основы учения о минералообразующих флюидах.

Во время работы над монографией автор неоднократно пользовался помощью и советами академика В. С. Соболева, академиков АН УССР Е. К. Лазаренко, Н. П. Семеновко и А. С. Поваренных, члена-корреспондента Н. И. Хитарова, докторов геолого-минералогических наук Д. П. Григорьева, Г. Б. Наумова, В. С. Балицкого, И. Л. Ходаковского, кандидатов геолого-минералогических наук Д. К. Возняка, Г. М. Гигашвили. Всем им автор глубоко благодарен. Многие экспериментальные работы, результаты которых включены в монографию, выполнялись с помощью сотрудников отдела геохимии глубинных флюидов Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР, которым автор искренне признателен. Автор благодарит рецензентов работы старших научных сотрудников А. С. Щирицу и Р. Ф. Сухорского за ценные замечания, а также И. М. Наумко, А. С. Круглова и И. С. Готь за помощь при оформлении рукописи.

## ВВЕДЕНИЕ

Включения — это изолированные в кристалле (минерале) в процессе его роста (регенерации, перекристаллизации) частицы минералообразующей среды или посторонние (ксеногенные) вещества. Включения отделены от вмещающего минерала поверхностью раздела веществ. Последняя как граница фаз, находящаяся в динамическом равновесии, не является стабильной и зависит от степени индифферентности минерала по отношению к веществу содержимого включения. Эксперименты, восстанавливающие температуру и давление обычного постмагматического процесса, показывают довольно незначительное взаимодействие флюидов включений и породообразующих минералов (силикатов, сульфидов, карбонатов и др.). Но в иных термодинамических условиях, а также в случае более растворимых соединений такое взаимодействие становится очень заметным. Поэтому включения могут считаться отдельными независимыми от вмещающего минерала физико-химическими системами лишь *условно* и в определенных пределах параметров состава, температуры и давления.

Следовательно, *включением можно назвать какой-либо со всех сторон изолированный в процессе кристаллизации участок в теле минерала, который с последним имеет фазовую границу*. В основу этого вывода взято известное определение Н. П. Ермакова [63]. В структурном отношении *включение в минерале — это пространство внутреннего дефекта кристаллической решетки (вакансии или совокупности вакансий), заполненное в процессе кристаллизации минералообразующим флюидом<sup>1</sup> или другим веществом*.

Первые литературные сведения об экспериментальных исследованиях включений в минералах относятся к началу XIX в. [172]. В это время и в последующие несколько десятилетий был сделан значительный шаг в познании природы включений. Благодаря работам Дж. Дэви, Д. Брюстера, Г. Сорби, Ф. Циркеля и других исследователей определены основные компонентный и фазовый составы включений, намечены принципы применения их для установления условий кристаллизации, систематизирован описательно-аналитический материал. Большое значение имели работы практического и теоретического характера отечественных ученых: Д. Соколова, А. Ауэрбаха, М. Крендовского,

---

<sup>1</sup> Под термином «флюид» мы подразумеваем наиболее мобильную текучую субстанцию земной коры — газовый, водный растворы или магматический расплав.

А. П. Карпинского, Я. В. Самойлова, В. И. Вернадского и др. [120]. Результаты исследования включений этого периода в большей или меньшей степени легли в основу главных принципов учения о минералообразующих флюидах, неуклонный прогресс которого особенно четко определился в нашей стране начиная с 30—40-х годов XX в. <sup>2</sup>

Современное состояние науки о вещественном составе земной коры характеризуется стремлением к познанию деталей сложных изменений минеральных индивидов и их ассоциаций в генетическом, историческом плане. Целью таких исследований, по выражению В. С. Соболева [174], является «полная расшифровка всей истории данного минерального комплекса как геологического объекта». Эта задача диктуется непосредственно потребностями практики народного хозяйства, возрастанием требований не только к количественному накоплению сырья, но и его качеству, к его особым физическим и химическим свойствам. «Все качества минералов — их химический состав, структура, физические и химические свойства, строение и форма, взаимные сочетания и распределение в природе — обуславливаются их генезисом... генезис каждого исследуемого минерала «записывается» на самом исследуемом объекте» [40, с. 5, 6].

Включения флюидов в минералах — это остатки, реликты минералообразующей среды. Они «записывают» и сохраняют информацию об истории изменений химизма и термодинамических параметров среды, послужившей первопричиной возникновения минералов и их преобразования. В этом состоит главная особенность включений как индикаторов генезиса минералов. В эндогенных условиях включения в момент изоляции (консервации) соответствовали по составу и физико-химическим параметрам флюидной среде в точке отделения. Но за продолжительное время существования они прошли определенный путь изменений, дойдя до нас в различной степени трансформированными. Поэтому рассматривать их как «консерванты минералообразующих растворов», «порции минералообразующего раствора» или «включения образцов минералообразующих сред» не вполне правомерно.

Пространственно и генетически включения непосредственно связаны с минералами. Но если минералы и их комплексы, исследуемые методами генетической минералогии, могут служить основой для восстановления последовательности изменений, эволюции «продуктов химических процессов», то включения по своей природе призваны вскрывать *динамику* условий существования среды минералообразования. Рациональное сочетание генетического исследования минеральных индивидов (онтогении) и реликтов минералообразующей среды в состоянии вскрыть детали минералообразующего процесса в целом, т. е. изучить «изменение продуктов и процессов во времени в разных природных областях земной коры» [15].

Следовательно, задачи рассматриваемого направления довольно обширны и связаны прежде всего с проблемами минералогии, а также петрологии, геохимии, кристаллографии и других наук. В то же время

<sup>2</sup> Детальный исторический обзор развития исследований включений минералообразующих флюидов приведен в работах Н. П. Ермакова [63], Ф. Г. Смита [172], Г. Г. Леммлейна [120].

специфические свойства флюидных включений (микроскопические размеры и замкнутый характер вещества внутри вакуолей; агрегатное состояние, характеризующееся неупорядоченностью структуры и позволяющее применять иные методы и законы точных наук, чем для твердых кристаллических веществ; унаследованность изолированным веществом свойств исходной среды кристаллизации, что открывает возможность экстраполяции параметров процесса), как и цели исследований — познать природу обычно не поддающейся непосредственному наблюдению маточной среды, — ставят данное направление в разряд самостоятельных разделов науки. В настоящее время наиболее часто употребляется название «термобарогеохимия» вместо применявшихся раньше «геологическая термометрия по включениям в минералах», «минералогическая термобарометрия», «учение о минералообразующих средах» и пр. К сожалению, этот термин весьма неудачен и не отражает сущности нового минералогического направления по следующим причинам:

а) по смыслу слова «термобарогеохимия» — это геохимия с учетом  $P$ - $T$ -параметров; но в геохимии вообще не рассматриваются распределение и миграция химических элементов без учета термобарических и других условий;

б) при исследовании включений на равных позициях используются методы и закономерности не только геохимии, но и минералогии, кристаллографии физической химии, термодинамики и других наук; кроме того, геохимия элементов по включениям может изучаться ограниченно, лишь в пределах распространения флюидной среды кристаллизации и без исследования самих минералов;

в) в названии не отражено главное, а именно то, что исследуются *флюиды среды минералообразования*; неувязка семантики слова и смысла содержания обсуждаемого предмета четко выступает даже в определении термина его автором [67, с. 11], в котором не отражено геохимическое содержание рассматриваемого направления.

Таким образом, имея специфический объект и особые задачи исследований, данное направление не может считаться геохимией ни частично, ни в целом, как это вытекает из распространенного теперь наименования. Рассматриваемый раздел науки занимает промежуточное и *самостоятельное* положение между минералогией и геохимией и для него, по всей вероятности, целесообразно принять название, обсуждавшееся неоднократно среди львовских исследователей в начале 60-х годов, — учение о минералообразующих средах (флюидах) или сокращенно *минералофлюидология*; последнее предлагалось на совещаниях в Сыктывкаре и во Львове в 1975—78 гг. [93, 94].

Развитие генетического направления в минералогии тесно связано с общим прогрессом естествознания и материалистической философии. Генетический подход к изучению минеральных образований известен со времен естествоиспытателей-энциклопедистов Ибн Сины (980—1037) и аль-Бируни (972—1048), Агриколы (1494—1555), Декарта (1596—1650). Однако правильные, хотя и нередко наивные по форме, выводы о том, что существует первоисточник минералов (вода, огонь, холод и пр.), которые претерпевают в дальнейшем изменения, не были науч-

но обоснованы. Подсознательный диалектический подход к познанию явлений природы не опирался на опыт и факты, необходимые для правильного вскрытия взаимосвязанных причин возникновения и превращения предметов окружающей природы. М. В. Ломоносов (1711—1765) один из первых высказал мысль о динамичности внутриземных процессов, изменчивости минералов и руд во времени и о необходимости изучения причин «для чего они внутренними свойствами и положением мест разнятся» [131]. Это динамическое направление в минералогии развивали дальше К. Г. Лаксман (1737—1796), Ф. П. Моисеенко (1754—1781) и др. Ф. П. Моисеенко, в частности, на основании наблюдений продуктов превращения руд серебра делает вывод о причинах новообразований: «Природа собственными своими силами постоянно находится в действии и, разлагая одно тело, составляет и производит другое»<sup>3</sup>.

Этот период раннего развития минералогии соответствовал тогдашнему состоянию науки, когда главным образом преобладал ретроспективный натуралистически-философский метод познания. Для того чтобы точно отобразить закономерности взаимосвязи, возникает потребность детального, более близкого изучения предметов природы. «Надо было исследовать вещи, прежде чем можно приступить к исследованию процессов. Надо сначала знать, что такое данная вещь, чтобы можно было заняться теми изменениями, которые в ней происходят»<sup>4</sup>. Это имело в свое время большое историческое значение. XIX столетие знаменовало новый период развития минералогии, детального изучения минералов в статическом состоянии, т. е. без соответствующего анализа связей с окружающей их геологической обстановкой и геологическими процессами. Были получены данные о морфологии и химическом составе большого количества известных и открытых представителей «царства минералов». Детальное изучение свойств минералов обусловило возникновение генетической минералогии. Основателем ее по праву считается В. И. Вернадский (1863—1945), который во второй половине XIX и в начале XX столетия систематизировал известные к тому времени факты об условиях возникновения и превращения минералов — продуктов «химии земной коры». «Старое, часто оторванное от природы исследование минерала, лежащего на столе, в музее или кабинете исследователя, сменилось изучением его в связи со всей обстановкой его нахождения, его рождения и изменения. Методы диалектического анализа заставили перейти к динамическому и генетическому изучению явлений и, подчеркивая необходимость точного исследования факта, заставили его изучать не обособленно, а в связи с другими фактами и явлениями» [183, с. 29].

В Советском Союзе генетическое направление в минералогии развивается на основе общегеологического, физического, химического и физико-химического анализов условий зарождения, развития и превращения минеральных видов и их парагенезисов. Большой вклад в

<sup>3</sup> Материалы о Ф. П. Моисеенко в Архиве АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1956 г.

<sup>4</sup> Ф. Энгельс. Людвиг Фейербах и конец классической немецкой философии.— Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 21, с. 303.

эту отрасль науки сделан многими советскими учеными<sup>5</sup> — Е. С. Федоровым, А. Е. Ферсманом, А. К. Болдыревым, А. В. Шубниковым, Л. Л. Ивановым, Л. Н. Заварицким, К. А. Власовым, В. А. Николаевым, И. И. Гинзбургом, Г. Г. Леммлейном и др.

Периодичность развития минералогии отразилась и на процессе изучения включений в минералах. Первые исследователи рассматривали их, как и сами минералы, законченными и неизменными телами определенных состава и свойств. Аналогия образования их с включениями маточных растворов в синтезированных легкорастворимых солях довольно рано раскрыла общее генетическое значение этих остатков среды минералообразования. Однако статический взгляд на происхождение включений еще очень долго преобладал в минералогии. Г. Сорби [247], сформулировав принципы использования включений как «саморегистрирующих термометров», считал возможным характеризовать кристаллизацию гранитов разных типов и глубин залегания одной температурой (360° С). Включения водных растворов, согласно «нептунистам», свидетельствовали однозначно о возникновении минералов из воды. Газовые включения считались только признаком возникновения минералов путем сублимации. Нефтяные включения (они одни из первых были обнаружены в кристаллах), по С. Брейслаку [213], не могли указывать на возникновение минералов из флюида такого состава. Вместе с тем наличие однофазовых включений жидкой углекислоты, согласно Г. Сорби и Б. Батлеру [250], свидетельствует о том, что минерал рос без участия воды.

Стремясь вскрыть тайны возникновения минералов, исследователи часто сталкивались с противоречивыми фактами, из которых лишь отдельные получали правильное объяснение. В минералах гранитов были обнаружены в основном включения водных растворов. Но иногда мелкозернистые разновидности породы содержали включения стекла. Сопоставив эти данные, Г. Сорби сделал правильный вывод о том, что гранит образовался из расплава, обогащенного водой. Совместное нахождение в кристаллах включений воды и стекла свидетельствует о кристаллизации под высоким давлением при действии сильно нагретой воды и расплавленных горных пород. Метаморфические породы содержат большое количество водных включений. Поэтому они образовались в присутствии воды и при повышенных температурах [225, 246]. Первоначальный вывод Г. Сорби [248] о том, что вулканические породы (лавовые образования) не могут иметь водных включений, был опровергнут Д. Форбсом [219], который обнаружил жидкие включения в минералах пород этого же типа. Интересно, что Г. Сорби еще в 1858 г. определил снижение наполнения включений (повышение температуры гомогенизации) в кварце сланцев на контакте с гранитным интрузивом — факт, подтвержденный современными исследователями [75, 156]. Этот ученый предвидел также возможность использования вклю-

<sup>5</sup> Историческое развитие генетической минералогии детально освещено в монографиях Н. М. Федоровского (Генетическая минералогия. — М.: Химиздат, 1920), Д. П. Григорьева (Онтогенез минералов. — Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1961) и Е. К. Лазаренко (Основы генетической минералогии. — Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1963).

чений в терригенном кварце для установления первичного источника привноса его в кварцосодержащие осадочные породы [249]. Аналогичные исследования проводились позже [122, 225, 228, 233].

К концу XIX ст. в области изучения включений появляется все больше фактов, которые не укладываются в рамки принятых тогда представлений о строго фиксированных статических условиях образования минералов. Более детальные исследования показали, что один и тот же кристалл, минерал или его зерно может иметь включения различного состава, агрегатного состояния или соотношения фаз. Такие факты благоприятствовали постепенному утверждению мысли о продолжительности и многообразной сложности процесса минералообразования. Первые шаги в этом направлении были довольно неуверенными. Постулат о полном соответствии включений среде минералообразования не подтверждался, например, наличием в вулканических породах стекла и водных растворов, разным наполнением и температурами гомогенизации рядом расположенных включений [237, 256] и другими фактами. Поэтому включения, возникшие из иной среды, чем вещество самого кристалла, стали называть вторичными [256]. Состояние и состав их, таким образом, не соответствовали среде кристаллизации данного минерала. Это включения водных растворов в порфириновых кристаллах эффузивов, захваченные вместе с маточным раствором пузырьки воздуха в синтезированных кристаллах солей [248], подобным образом полученные в солях включения прованского масла [104], заполненные андезитовым расплавом изначально жидкие включения в кварце [216, 218] и др.

В этот же период было отмечено широкое распространение в минералах включений, приуроченных к неправильным (вогнутым, волнистым, ступенчатым и т. д.) плоскостям, напоминающим механические трещины в кристаллах. Анализируя все известные факты, Ф. Циркель [258] совершенно по-новому обоснованно и четко разграничил *вторичные включения, расположенные в залеченных трещинах, и первичные, приуроченные к плоскостям нарастания кристаллов*. Однако разницей в наполнении вторичных включений в одном кристалле или в одной и той же залеченной трещине, как и редко наблюдаемые различные наполнение и состав первичных включений одного кристалла или даже одной зоны роста его, длительное время были серьезными препятствиями в развитии исследований. Правда, вполне логичное объяснение, оставшееся продолжительное время незамеченным, было сделано нашим соотечественником А. Ауэрбахом еще в 1870 г. [120]. В плоскостях «белых пленок» (т. е. вторичных включений) «сначала жидкость находилась в пустоте большего объема, но ... дальнейшей перекристаллизацией пустота эта была разбита на несколько отдельных мелких пустот» [120, с. 125]. Таким образом, А. Ауэрбах предопределил явление, впоследствии названное Г. Г. Леммлейном «расшнурованием включений».

Первоначальное понимание термина «первичные включения» также претерпело существенные изменения в связи с возможным захватом в вакуоль не только маточного раствора (расплава), но вместе с ним других твердых или жидких веществ (кристалликов минералов, капель

нефти и др.). Г. Сорби [248], а затем Хартли [221] и Наккен [234], экспериментально или теоретически рассматривали возможность одновременного захвата с жидкостью пузырьков воздуха или углекислоты. Поэтому становилось очевидным, что главное значение при делении включений на первичные и вторичные должна иметь не степень соответствия содержимого включения среде минералообразования (понятно, что последнее остается и поныне основной целью исследования), а то, каким образом произошел захват вещества в процессе формирования данного кристалла, т. е. каким способом произошла *кристаллографическая индивидуализация* включения. Это необходимо для определения сингенетично образованных с данным включением зон роста или областей регенерации кристалла.

Все перечисленные вопросы, лишь намечавшиеся указанными авторами, были решены советскими исследователями. Г. Г. Леммлейн в 1929 г., выделив среди первичных включений *аутигенные и ксеногенные* и экспериментально воспроизведя способы образования вторичных включений, показал, что они «должны лишь отражать характер образования». Эти слова взяты из более поздней работы автора, где он, кроме того, пишет: «Таким образом, мы сейчас, как и в 1929 году, принимаем основное деление жидких включений на «первичные» и «вторичные». Первичные включения образовались при всех явлениях роста или регенерации кристалла, а вторичные включения — при явлениях залечивания трещин в кристаллах независимо от того, происходило ли это залечивание *сингенетично* или *постгенетично* (курсив наш. — В. К.) с процессами, при которых происходил сам рост кристалла» [114, с. 138]. Эти же взгляды высказывались автором и раньше [115].

Значительный вклад в понимание природы включений вообще и использование вторичных сингенетичных включений в частности внесен работами Н. П. Ермакова [61, 62, 63]. Он, однако, не присоединился к рациональному делению включений, принятому его предшественниками [37, 42, 232, 258], выделив из общей группы *вторичных* включений в виде отдельного генетического типа включения, названные первично-вторичными (или мнимовторичными). Мы пытались на основании различных концепций относительно генетического деления включений сформулировать однозначно принципы деления включений на первичные и вторичные [88, 89].

В период становления и развития генетического направления в минералогии отмечаются только первые попытки использования включений для характеристики последовательного хода изменений параметров кристаллизации. Это первые факты об изменчивости в определенных пределах температур, когда У. Ньюхауз [235], а потом Н. П. Ермаков [60] указали интервалы кристаллизации минералов гидротермальных полиметаллических и флюоритовых месторождений. В 1947 г. У. Твенховел [255] исследовал по зонам роста кристалла изменение температур в процессе кристаллизации флюорита. Таким образом, впервые этими работами были показаны изменчивость и динамичность процесса по его температурному параметру. В последующие годы эти исследования интенсивно проводят Н. П. Ермаков [62—64], Г. Г. Грушкин [43, 44], А. И. Захарченко [74—76], В. Ф. Лесняк [129,

130] и др. Были установлены различные типы последовательного изменения температур гомогенизации (часто приравнивавшихся к температуре кристаллизации), такие, как кристаллизация со спадом температуры к концу процесса, эпизодическое повышение температуры на фоне общего ее спада, пульсирующее колебание температур, ступенчатое многократное повышение температур при общем снижении ее и т. д. Открытые возможности установления температурного режима способствовали появлению многочисленных работ, которые не всегда отличались строгим соблюдением исходных важных принципов временного генетического деления включений. Стремление к наиболее быстрому познанию динамики и параметров минералогенеза привели к публикации многих недостаточно глубоких в научном отношении работ, к приглушению и даже игнорированию как фактов непосредственного наблюдения, так и данных точных фундаментальных наук (химии, физики, физической химии, кристаллографии и др.). Здесь, по-видимому, следует вспомнить слова известного ученого А. Г. Бетехтина, тревожившегося о чистоте науки: «При анализе природных явлений мы не можем обойтись без приложения к ним законов точных наук, в первую очередь химии, физики и физической химии, — законов, выведенных на основе точных экспериментальных исследований. Без этого мы не в состоянии правильно понять сущность происходящих в природе явлений». И дальше: «Путем строгого критического подхода к своим теоретическим представлениям, отмечая в сторону все, что оказывается ошибочным ... мы можем двигаться вперед, создавая более совершенные, подлинно научные гипотезы и теории, глубже отображающие действительность» [10, с. 126, 129]. Программным для исследователей включений следует считать также указание Д. П. Григорьева: «При исследовании жидких включений в минералах нужно очень тщательно изучать их первичную или вторичную генетическую природу, точно обосновывать решение и тщательно документировать использованные при этом признаки и непременно приводить их в работах, чтобы при чтении их каждый мог составить впечатление о степени точности решения поставленной здесь задачи» [37, с. 80].

Минералогенез — продолжительный и сложный процесс. Включения с большим или меньшим промежутком времени фиксируют параметры процесса в определенные моменты. Следовательно, динамику процесса включения отражают прерывисто на фоне зарождения, роста и превращения минеральных индивидов. Совместное изучение как минеральных парагенезисов, так и включений в них способствует более глубокому и полному восстановлению картины изменений, т. е. динамики процесса. Перед исследователем с его кратковременным в геологических масштабах исследованием как минералы, так и включения предстают в статическом, неизменном виде. Но подобно следопыту, который по незаметным или труднопонятым признакам восстанавливает то или другое событие, исследователь генезиса природных объектов воссоздает процесс минералогенеза в исторической последовательности. Нередко в таких случаях решающую роль играют не характерные признаки, а, наоборот, отклонения от них. Поэтому ничто не должно пройти мимо внимания наблюдателя — ни отличное от сингенетического

данному включению наполнение или состав одного-единственного (казалось бы аномального) включения, ни его особенная форма или окружающие ореолы дочерних включений.

Таким образом, для исследования и восстановления процесса минералогенеза необходимо знать:

1. Признаки, связывающие во времени и пространстве данные исследуемые включения и кристалл, т. е. насколько реликты-включения родственны материалу кристалла в целом или его определенным зонам роста. Эта задача решается изучением генетического типа включений.

2. Степень сохранности включения с момента его возникновения и до нашего времени.

3. Направление и результат изменений, происшедших с включением, и возможности использования их для задач исторического воссоздания минералогенеза.

4. Возможности и способы применения высокочувствительных и точных методов изучения состава, фазовых превращений и физических свойств включений как специфических микрообъектов исследований.

5. Возможные пределы использования включений как индикаторов параметров минералогенеза исходя из теоретического анализа, построенного на законах точных наук или проверенных экспериментов.

## ГЛАВА I

**ВОПРОСЫ СИСТЕМАТИКИ ВКЛЮЧЕНИЙ**

Мир включений, как и самих минералов, чрезвычайно разнообразен. Вещества, составляющие содержимое включений, могут находиться в любом из агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном. Комбинирование их во включениях может быть относительно простым или очень сложным в зависимости от числа аутигенных или ксеногенных фаз. Ввиду этого на пути создания естественной квалификации включений по составу и состоянию с учетом генезиса имеются большие и пока труднопреодолимые препятствия. По-видимому, накопленные к настоящему времени описательные и аналитико-экспериментальные фактические данные о включениях, исследуемых в статическом состоянии (т. е. такими, какими они есть при нормальных условиях), недостаточны для выделения четких таксономических показателей определенных генетических типов включений. Тем более что такие показатели, по всей вероятности, не могут быть единичными. Однозначное решение генезиса возможно при комплексном учете многих признаков, не только устанавливаемых по включениям, но и вытекающих из вещественно-минеральной и общегеологической обстановки.

В прошлом включения систематизировались на основе описательных характеристик главным образом по их агрегатному состоянию [172]. Как уже отмечалось, путь утверждения генетических признаков включений был довольно сложным. Окончательный вывод о генетико-информационных возможностях включений был сделан Г. Г. Леммлейном [122, с. 211, 232]. Он считал, что на уровне знаний того времени можно систематизировать включения лишь ограниченно по двум признакам: 1) как и при каких условиях возникает замкнутая полость в кристалле (генезис полости включения относительно кристалла); 2) каковы условия образования содержимого включения и его отношение к материнской среде (генезис содержимого включения относительно среды минералообразования). Содержимое включений, по Г. Г. Леммлейну, в качестве классификационного признака может быть привлечено в будущем после детального исследования всего многообразия форм и состава их.

Н. П. Ермаков в своих ранних обобщающих работах, переосмысливая в какой-то степени взгляды Г. Г. Леммлейна, приводит две классификации: 1) по составу и состоянию включений; 2) по их генезису. Первая классификация шла вразрез с мнением Г. Г. Леммлейна (в ней феноменологическое деление включений на основе агрегатного состояния сочеталось с предполагаемым генезисом их), а вторая,

наоборот, в принципе соответствовала его установочным положениям (осуществлено лишь некоторое перефразирование главных таксономических единиц). В 1960 г., считая вполне правильными взгляды Г. Г. Леммлейна, мы предложили, по примеру Н. П. Ермакова, вариант двух классификаций. При этом исходными были следующие соображения.

Систематика включений по составу и агрегатному состоянию должна основываться на данных обычного визуального наблюдения в условиях

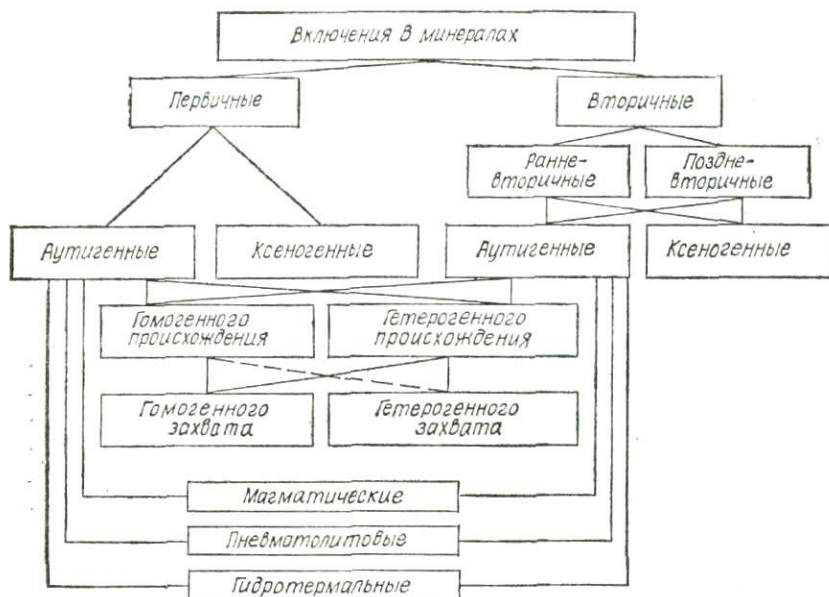


Рис. 1. Схема классификации флюидных включений в минералах [88]

поверхности. Учет признаков происхождения включений — задача генетической классификации (рис. 1). Первая из систематик отражает несколько статическую картину включений или то, что наблюдается исследователем непосредственно. Вторая обобщает все сведения на данном достигнутом уровне знаний о генезисе включений, в том числе и элементы субъективного характера, так как, относя включения к тому или иному генетическому типу, исследователь на основе многих данных, которые соответственно им интерпретируются, высказывает до некоторой степени свое понимание способа образования включений. Поэтому предлагалось четко разграничивать систематики согласно принципам их построения. Но наше стремление учесть установившиеся традиции в наименованиях и дать более строгую схему классификации привели к введению ряда неоправданных условностей (количественный перевес групп жидких включений и пр.).

Подводя итог рассмотрению попыток упорядочения большого разнообразия форм и разновидностей включений, можно констатировать следующее.

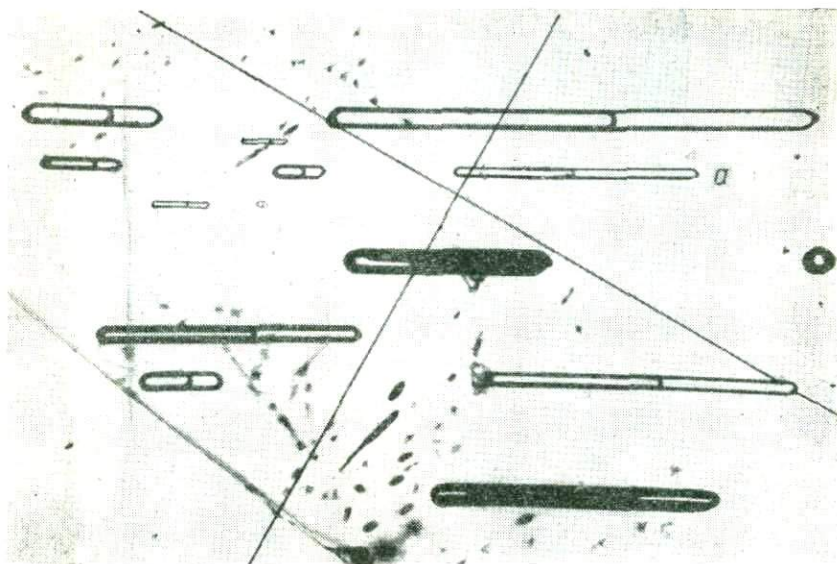


Рис. 2. Семейство раннетектонических включений в топазе (Вольнь):  
 а — единичное газо-жидкое включение среди множества жидкогазовых, ув. 350

1. Необходимо согласиться с мнением Г. Г. Леммлейна о недостаточности сведений для составления всеобщей полной естественной классификации включений, основанной на принципах их генезиса.

2. Феноменологическая, описательная классификация без элементов привлечения генетических признаков имеет право на существование, но лишь в виде развернутой и полной характеристики каждого из типов включений с точным обоснованием всех фактических данных об их составе, форме, размещении в кристалле и т. д. Эти сведения наряду с фактическими, тщательно проверенными данными о генезисе должны лечь в основу всеобщей генетической классификации, подобно тому как это исторически осуществлялось в биологии и других естественных науках. По-видимому, пристрастие к терминологическим новшествам не может быть оправданным, так как оно способствует завуалированию сущности явлений; более рационально краткое, объективное и точное описание наблюдаемых предметов и явлений; точное описание фактического материала — основа всех знаний.

Указанное положение диктуется, как уже упоминалось, большим разнообразием и недостаточной изученностью включений, а также их *конвергенцией*. Последнее заключается в том, что одинаковые вид и состав включений могут соответствовать разным источникам их возникновения. Не упоминая случайно попавшие во включения и не всегда легко диагностируемые твердые вещества (ксеногенные), все другие компоненты минералообразующей среды, находящиеся в твердом, жидком или газообразном состоянии, могут консервироваться из расплава, водного раствора или газового флюида. Поэтому в самой

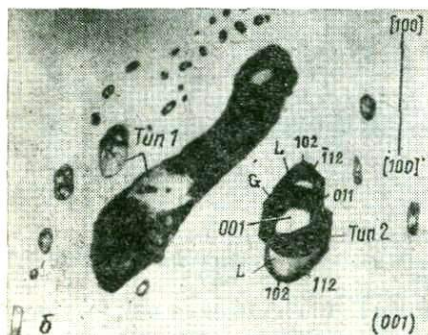
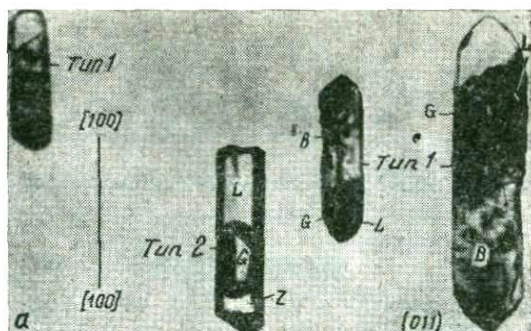
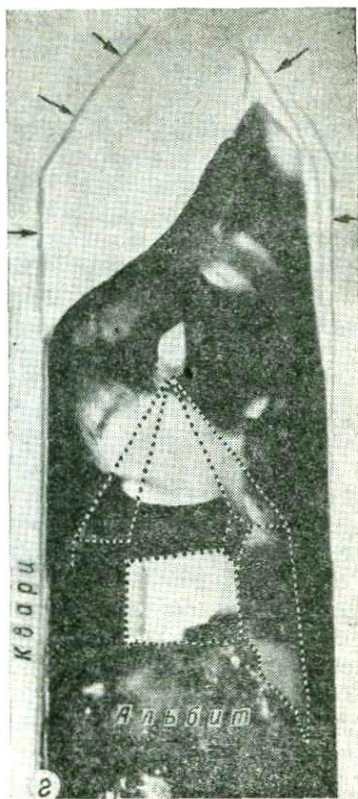
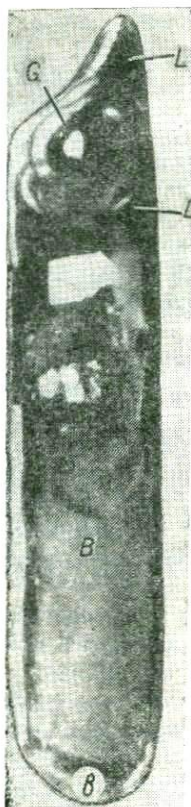


Рис. 3. Первичные включения в топазе, находящиеся в одной зоне роста кристалла (фото Д. К. Возняка):

а, б — ув. 50; в — ув. 100; з — деталь предыдущего включения, ув. 200

схеме классификации нет возможности показать деление включений на определенные типы и классы по их составу и состоянию, например, как это приведено у Н. П. Ермакова [70, с. 22]. Так, комбинации веществ, отвечающие включениям кристаллы + газ или кристаллы + жидкость + газ (у Н. П. Ермакова  $K_T > G$ ,  $G_x \gg K$ ,  $K_T > G + Ж$ ,  $G \gg K + Ж$ ,  $K_T > K_n > G$  и др.), должны быть отнесены не только к раскристаллизованным (магматическим), газовым (пневматолитовым) или кристалло-флюидным, но одновременно к нескольким типам (от 2-го до 8-го) всех трех классов. Исключение составляют лишь включения, содержащие магматическое стекло. Его присутствие однозначно указывает на захват в полость вакуоли силикатного расплава. Об этом свидетельствуют комбинации веществ, приведенные в схеме [70], а также те, в которых магматическое стекло по объему меньше суммы других фаз ( $A_c < G$ ,  $A_c + K_T < G$ ,  $A_c + K_n < G$  и т. д.); перечисленные составы включений, вполне реальные для природного процесса, совершенно отсутствуют в рассматриваемой классификации.

Важно подчеркнуть, что классификация не может быть определителем включений, она лишь систематизирует их по данным детального и точного исследования объекта. Приводимые схемы, однако, нередко используются именно для диагностики включений. Например, классификация Н. П. Ермакова, по существу, без особых изменений предлагается как «Ключ для распознавания генезиса минералов по включени-



ям минералообразующих сред» [62, 64], или как «Код генетической микродиагностики эндогенных месторождений» [65], или в том же виде в качестве «Увязки включений с процессами минералообразования» [63, 70]. Это способствует упрощению исследований генезиса включений, пренебрежительному отношению к углубленному анализу фактических данных и в итоге искажению результатов познания сложного, многогранного процесса кристаллизации минералов и дискредитации самого научного направления.

Стремление отвлечься от других фактических данных, не согласующихся с принятой схемой с целью ее сохранения, привело к выделению целого комплекса так называемых аномальных включений [67]. Характерна эволюция смысла и генетического значения, вкладываемых в это понятие. Вначале аномальными включениями считались лишь вскрытые случайно механическими трещинами в условиях поверхности (при перегреве, шлифовании или раскалывании образцов) и пузырьки прилипания воздуха, захваченные при росте кристаллов в гипергенных условиях. Позже среди аномальных включений, которые «необходимо различать и исключать из объектов исследований» [66], выделены классы сингенетических, субсингенетических и эпигенетических включений.

Среди них, в частности, значатся «пузырьки прилипания» газов из гетерогенной среды или пара кипящих растворов, расшнурованные, перенаполненные, растресканные и др. В дальнейшем, однако, учитывая важное генетическое значение включений, возникших захватом пузырьков газа и капель водного раствора из вскипающего водного или магматического флюида, введен термин «псевдоаномальные» (собственно нормальные) включения [67]. Однако новые данные об успешном использовании включений, казавшихся аномальными, для восстановления генезиса месторождений побудили иначе отнести к группе включений, поспешно квалифицированных непригодными. В результате выделены специальные «информационные ряды включений» и среди них новый 3-й информационный ряд, где кроме «нормальных, представительных» включений указаны сопутствующие (ранее называемые псевдоаномальными) и агомогенные (собственно гетерогенные) как аномальные, непредставительные [67]. Внимательное изучение последних двух классов включений (сопутствующих и агомогенных) показывает, что основные представители их — включения, захваченные из гетерогенной среды раствора и расплава, находятся как в одном, так и другом подразделении и ничем не отличаются друг от друга по генетическим признакам. Совершенно ясно, что введение такого множества необоснованных и взаимопrotivоречивых терминов не может способствовать созданию правильной систематики включений.

3. Способ селективного деления включений на «представительные» и «непредставительные», «нормальные» и «аномальные» в принципе не пригоден для восстановления деталей истории минерального мира по микрообъектам, каждый из которых индивидуально или в сообществе с другими содержит конкретную информацию. Изучение включений тем не менее должно сопровождаться сравнительным анализом их состава и состояния с другими включениями, находящимися в ближнем или дальнем генетическом родстве. Этим достигается правильная идентификация содержимого и характера расположения включения относительно форм роста кристалла-хозяина. Более детально вопросы генезиса включений рассмотрены в разделах о генетической классификации включений и об агрегатном состоянии минералообразующих флюидов.

Остановимся на двух примерах ошибочной оценки информативности включений. Первый из них касается принятого после недостаточно углубленного изучения включений утверждения о пневматолитовом генезисе топаза из пегматитов Воьлины [63]. Довольно постоянное соотношение фаз жидкогазовых включений —  $L : G = (40 \div 50) : (60 \div 50) \%$ , — находящихся в центральных частях кристаллов и в семействах вторичных включений залеченных трещин, а также гомогенизация включений в газовую фазу послужили основой для такого утверждения. Но значительно позже среди множества таких включений, находящихся в одной и той же залеченной трещине, были встречены включения, гомогенизирующиеся при температурах, характерных для обычных жидкогазовых включений, но в жидкую фазу. На рис. 2 показано одно из таких включений. Казалось бы, что такие включения следует считать «непредставительными» (аномальными), а все остальные —

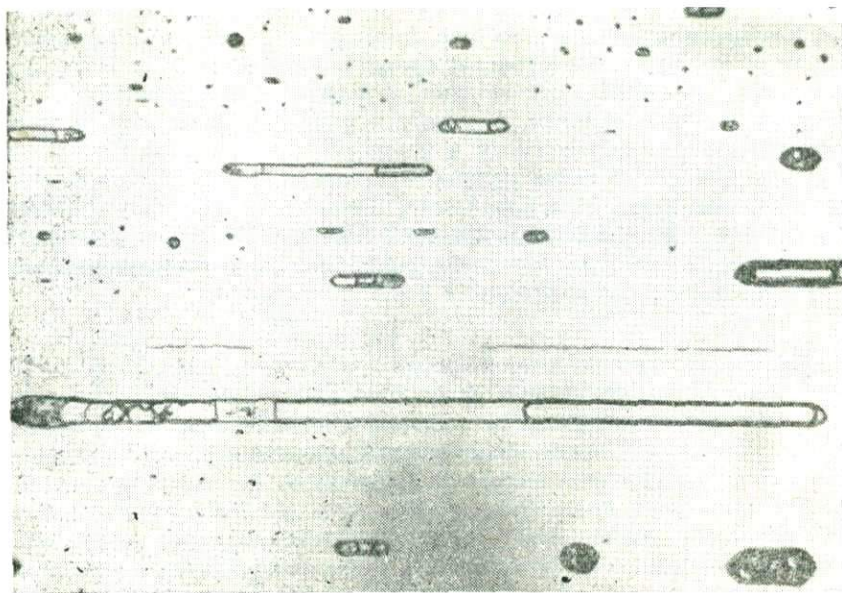


Рис. 4. Трещины в кристаллах топаза, залеченные из раствора, находившегося в состоянии двухфазового равновесия (вскипания), ув. 210

нормальными, что и предполагалось первоначально. Однако если учесть экспериментальные данные о возможности захвата в вакуоль только газовой фазы без примеси жидкой, то постановка вопроса о представительности становится излишней. И жидкогазовые и газожидкие включения являются нормальными и вполне информативными. Они показывают, что в момент залечивания трещин (и кристаллизации топаза в целом) жидкий маточный флюид находился в состоянии кипения.

Второй пример неточного использования генетической информации включений также относится к волынским топазам. Обнаруженные в них первичные включения сложного состава: твердые вещества (около 70%) + водный раствор (около 20%) + газ (около 10%) были приняты как раскристаллизованные реликты расплава, насыщенного водой [128]. Вывод о магматическом генезисе топаза впоследствии был основательно поколеблен новыми, многочисленными фактами, доказывающими ксеногенный характер твердых фаз таких же первичных включений в топазе [18]. Большим фактическим материалом подтверждается также гетерогенное состояние минералообразующего раствора. На рис. 3 запечатлены семейства сингенетичных включений с разными наполнением и содержанием твердых фаз. Включения характеризуются непостоянством объема и состава твердых фаз, что свидетельствует о ксеногенном характере последних; включения без твердых фаз гомогенизируются преимущественно в газовую фазу, с минералами-спутниками — в жидкую (не учитывая остающуюся твердую фазу). Как и в

первом примере, если пользоваться выборочным, селективным способом изучения включений, то можно прийти к совершенно разным выводам об агрегатном состоянии среды в зависимости от того, какие включения принять аномальными, а какие — нормальными.

В заключение отметим, что гетерогенное газопо-жидкое состояние флюида минералообразования в период кристаллизации топаза подтверждается также более поздними газопо-жидкими включениями с кристалликами солей (минералами-узниками). Семейства разнонаполненных вторичных включений свидетельствуют об этом (рис. 4). Они представлены включениями разного наполнения и состава (газовыми, жидкогазовыми, газопо-жидкими и многофазовыми).

## **ЗАРОЖДЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ**

Рост реального кристалла сопровождается захватом в новообразованных его слоях частиц маточной среды или посторонних примесей — включений. Включение, как и минерал, в своем развитии проходит три основных этапа: зарождение, формирование и преобразование. Общей причиной зарождения включения является создаваемая в процессе кристаллизации разница в степени пересыщения соседних участков маточного раствора, находящегося на контакте с поверхностью данного кристалла. Формирование включения заканчивается изоляцией его от окружающей среды. Последнее возможно лишь в тех слоях кристалла, где откладываются новые порции минерала, т. е. в местах роста или регенерации. Под действием различных факторов, влияющих косвенно через материал кристалла, включения могут преобразовываться согласно изменяющимся условиям. Включения в минералах обычно имеют микроскопические размеры. Они возникают в местах объемных дефектов их пространственной решетки. Дискретный характер роста в определенных физико-химических условиях вызывает повторяемость ситуаций, которые приводят к возникновению дефектов и связанных с ними включений. Поэтому включения характеризуются, как правило, групповым способом образования и размещения в теле кристалла. Группы или семейства объединяют родственные или близкие по генезису включения. Единичные генетические типы включений в кристаллах встречаются редко, и внимательный поиск почти всегда приводит к установлению других аналогичных им вакуолей. Учитывая возможное сложное комбинирование фазового и вещественного состава первичного содержимого вакуолей и их последующие преобразования, для надежного установления условий генезиса необходимо детальное групповое изучение включений. Нельзя рассматривать отдельные включения вне связи с их сингенетичными или близкосингенетичными аналогами в исследуемых группах.

Основной предпосылкой использования включений как индикаторов генезиса минералов является решение двух наиболее важных вопросов: 1) каким именно индивидам минерала и их зонам роста или регенерации соответствует данное включение или группа включений, т. е. какова пространственная и временная связь образованных в кристалле дефектов-вакуолей с определенными элементами роста кристалла; 2) в какой степени вещество включения соответствует маточной среде

данного минерала, т. е. какое генетическое родство содержимого включений и сингенетически отложенного материала минерала. Решение каждого из этих вопросов отдельно, изолированно друг от друга не приводит к раскрытию условий генезиса. Необходимо взаимосвязанное решение их, причем первый вопрос обычно решается раньше второго.

Итак, первостепенной задачей исследования генезиса по включениям флюидов является решение альтернатив: 1) первичны или вторичны данные включения относительно определенных частей кристалла и 2) аутигенное или ксеногенное происхождение их содержимого относительно вещества минерала.

**Первичные включения.** Рост кристалла происходит вследствие отложения новых слоев вещества на гранях во взаимно параллельных положениях независимо от способа распространения его — последнего или спирального. Согласно известной теории Косселя зарождение слоев начинается в наиболее выгодных в энергетическом отношении точках поверхности кристалла, находящихся на вершинах и ребрах его. От этих генерирующих точек, по Д. П. Григорьеву [39], путем наращивания новых рядов слоев распространяется по плоскости грани. Каждый такой слой или совокупность их, создающие ступеньку (выступ) роста, можно рассматривать как *зону роста кристалла*. Материал, из которого складывается зона роста, отлагался почти одновременно по всей поверхности кристалла и в одинаковых условиях (в соответствующим выбранных пределах). Зональность в строении кристаллов хорошо выявляется при фиксации положения элементов огранки кристалла изменением окраски, твердыми «присыпками» или включениями маточной среды.

Включение, захваченное кристаллом, изолируется в определенный момент процесса кристаллизации, которому отвечает как угодно тонкая зона роста кристалла. *Включение, моменту изоляции которого соответствует определенная зона роста кристалла и которое соприкасается с этой зоной или находится в ней, называется первичным* [88]. Итак, обязательным условием первичности является синхронность включения во времени и пространстве с определенной зоной роста кристалла. Термодинамические и химические условия существования среды в момент замыкания первичного включения соответствуют условиям образования определенной зоны минерала.

Все первичные включения по степени участия материала, слагающего их в процессе построения кристалла, можно подразделить на аутигенные и ксеногенные [232].

*Аутигенные включения* — это захваченные кристаллом частицы той среды, из которой возник сам минерал. Эти включения очень ценны для выяснения генетических вопросов. Их свойства непосредственно отражают условия возникновения минерала.

Включения, материал которых мог попасть на грани растущего кристалла случайно и происхождение которого не имеет прямого отношения к формированию данного минерального индивида, называют *ксеногенными*. Это могут быть минералы-спутники, «присыпки», капли нефти и др.

Ксеногенные включения дают мало данных для раскрытия условий происхождения тех или иных минералов. В основном они применяются для построения парагенетических схем, установления размещения кристаллов в пространстве (по «присыпкам», оседающим на верхние грани кристаллов), выявления зональности в строении кристаллов. Кроме того, такие включения более ранние или одновременные с минералом, содержащим их (последнее устанавливается по форме роста минералов), могут сохраняться в неизменном виде. Минерал, не законсервированный в другом, может претерпеть значительные изменения или исчезнуть совсем.

**Вторичные включения.** Маточный раствор или постороннее вещество может захватываться при залечивании дефектных полостей трещин в кристаллах. Образованные при этом включения называются вторичными. Подобно первичным, они могут быть аутигенными и ксеногенными.

*Аутигенные* включения могут иметь (*ранневторичные*) или не иметь (*поздневторичные*) сингенетическую зону роста кристалла. Однако *обязательным условием вторичности является разрыв в пространстве размещения самого включения и соответствующей ему зоны роста кристалла.* Такие включения образуются позже тех зон кристалла, в которых они находятся, т. е. они эпигенетичны относительно последних [88].

Следовательно, первичные включения всегда приурочены к определенной зоне роста кристалла и находятся в контакте с ней. Ранневторичные включения контакта с такой зоной не имеют. Поздневторичные включения образуются при залечивании трещин вследствие перетолжения материала, по существу, без привноса его извне. Сингенетической зоны роста кристалла здесь нет. При изучении условий образования минералов ранневторичные включения имеют такое же значение, как и первичные [114, 115]. На это обратил внимание также Н. П. Ермаков [62, 63], классифицируя их как первично-вторичные или мнимовторичные. По нашему мнению, по происхождению они не могут быть ни промежуточными между первичными и вторичными, ни мнимыми вторичными, а являются вторичными, что обусловлено отсутствием пространственной связи с соответствующими зонами роста кристалла.

*Ксеногенные* включения — это посторонние кристаллические, жидкие или газовые вещества, которые попали тем или иным способом в пустоты трещин и при их зарастании законсервировались в минерале. Один из способов проникновения чужеродного материала в трещины — всасывание его вместе с раствором под действием вакуума, создающего в полости трещины в момент ее формирования. Хорошо заметные в поляризованном свете обломки или мелкие кристаллики минерала-хозяина, находящегося в плоскостях трещин, очевидно, возникают таким образом или захватом очень мелких зерен, отколовшихся от стенок трещин и оставшихся в ней. В трещинах в некоторых местах могут возникать мелкие кристаллы или колломорфные образования непосредственно из маточного раствора. В дальнейшем они также могут быть захвачены кристаллом в виде вторичных ксеногенных включений.

Первичные и вторичные аутигенные включения возникают за счет замкнутого в условиях минералообразования газового или жидкого водного раствора или магматического расплава. Поэтому среди них следует различать включения пневматолитового, гидротермального и магматического происхождения (или *пневматолитовые, гидротермальные и магматические*).

Среда минералообразования не всегда гомогенна. Часто в жидком водном растворе или магматическом расплаве находятся обособленные пузырьки газа или других жидкостей. Последние могут захватываться или не захватываться включениями. Очевидно, целесообразно в генеалогии включений различать их *гомогенное или гетерогенное происхождение*, которое указывает лишь на состояние среды минералообразования в целом. Агрегатное состояние включения в момент изоляции можно отображать выражениями: *включения гомогенного захвата, включения гетерогенного захвата*. Это расширяет и несколько изменяет введенные нами ранее понятия относительно начального состояния среды минералообразования и самого включения [83].

Уточнение относительного времени образования включений имеет особое значение при генетическом исследовании минералов. Однако недостаточно определить сингенетичность или эпигенетичность включения относительно кристалла в целом, так как в действительности оно сингенетично лишь некоторой части кристалла. То же относится и ко вторичным включениям: они не вообще вторичны, но вторичны к тем или иным зонам роста кристалла; они *всегда* имеют сингенетичную часть материала кристалла, в отношении которого их можно считать первичными. Другими словами, вторичные включения синхронны материалу залеченной трещины (при многоглавом зарастании довольно широкой) и поэтому являются, в понимании Н. П. Ермакова, первично-вторичными, так как несут следы и первичности и вторичности. Для конкретизации понятий нам пришлось в определении указать, что ранневторичные включения имеют сингенетичную зону роста в данном кристалле, а поздневторичные не имеют такой зоны. Это нужно для того, чтобы правильно ответить на вопрос: к каким именно зонам данного кристалла (к какому материалу) данные включения первичны или вторичны? Если не ограничиться таким образом, то тогда в любом случае всем вторичным включениям, по Н. П. Ермакову, можно найти синхронные зоны роста как в данном минерале (кристалле), так и в другом совсем иного состава. По Н. П. Ермакову, это включения, синхронные метакolloидным образованиям в пегматитах Вольни [67, с. 189], и включения в метакристаллах флюорита по кварцу в пегматитах Карибского плутона [67, с. 201]. Но это неправильно, так как теряется весь смысл деления включений. Тогда все включения (и в трещинах в том числе) следует считать первичными и термин «первично-вторичные» становится излишним. И наоборот, все включения можно было бы принимать «первично-вторичными».

Остановимся детальнее на вопросах смыслового значения некоторых терминологических понятий.

1. Можно думать, что основное различие между классификациями Г. Г. Леммлейна и нашей, с одной стороны, и Н. П. Ермакова — с

другой, лишь терминологическое, так как основные генетические классы их, по существу, равноценны. По генетическим признакам равноценны включения, называемые Г. Г. Леммлейном, нами и Н. П. Ермаковым соответственно: 1) вторичные сингенетичные — ранневторичные — первично-вторичные; 2) вторичные постгенетичные — поздневторичные — вторичные. Но в действительности отличие классификации Н. П. Ермакова принципиальное. Н. П. Ермаков не учитывает приоритет Г. Г. Леммлейна как в выделении типов включений, так и в терминологии, о чем уже упоминалось выше. В классификации Н. П. Ермакова фактически на место одного из двух основных таксонов систематики Г. Г. Леммлейна («вторичные включения») поставлены производные его (сингенетичные «первично-вторичные» и постгенетичные «вторичные» включения). В результате такой замены классификация Н. П. Ермакова лишилась второго основного таксона («вторичные включения»), равноправного с первым («первичные включения»). Это создает неудобства в практической идентификации генезиса включений (вторичность включений устанавливается легко, но сингенетичность или постгенетичность их относительно кристалла определяется с большим трудом).

Например, невозможно определить генетический тип включений в залеченной трещине в неограниченном обломке кристалла. Такие включения вторичными (в понимании Н. П. Ермакова) назвать нельзя, так как они могут быть первично-вторичными. Первично-вторичными тоже их не назовешь — возможно, для них нет сингенетичной зоны роста. Нередко в таком случае включения квалифицируются неправильно. В нашем понимании, это вторичные включения, отнесение которых к ранним или поздним определяется последующими детальными исследованиями.

2. Слова «первичные» и «вторичные» включения должны отражать относительную последовательность возникновения этих образований. Н. П. Ермаков кроме упомянутых терминов для обозначения промежуточного (как он считает) генетического типа употребляет также название «первично-вторичные включения», «объединяющее признаки тех и других» [70, с. 30]. Но, учитывая относительную приуроченность включений к определенным элементам кристалла, они не могут быть таковыми, а только первичными или вторичными. Такие включения (ранневторичные, по нашей терминологии) не имеют одновременно признаков первичности и вторичности по следующим причинам:

а) относительно материала залечивания трещины включения только первичные; надо иметь в виду, что залечивание трещины — процесс не мгновенный и, строго говоря, каждое включение в ней имеет свою сингенетичную часть материала залеченной трещины; включения, находящиеся в устье трещины и консервирующиеся в заключительный момент одновременно с отложением зоны роста кристалла, первичны относительно последней;

б) включения в залеченной трещине по отношению к соприкасающимся с ними зонами кристалла только вторичны; обычно материал залеченной трещины не учитывается при определении типа включений, исключая лишь залечивающиеся широкие трещины-полости, включе-

ния в которых являются регенерационными первичными (относительно материала залеченной полости);

в) сравнение относительного характера включений залеченной трещины с материалом соответствующей зоны роста кристалла может быть только ориентировочным; эти включения близкосинхронны и лишь субсингенетичны данной зоне роста.

3. Употребление названий «зональные» и «азональные» первичные включения для обозначения расположенных согласно или несогласно зонам кристалла включений [67] не оправдывается ни по смыслу значения слова, ни по существу его приложения к объектам исследования. Во-первых, искажен смысл слова в его обычном применении, в частности в геологии («зональные месторождения», «зональные пегматиты», «зональные кристаллы» и т. д.), так как твердые и некоторые флюидные включения действительно могут быть зональными. Во-вторых, зоны, создаваемые включениями (если Н. П. Ермаков в таком смысле употребляет термины), являются не самостоятельными, а производными первичной зональности кристалла; кристалл всегда зонален (скрыто или явно), и включениями лишь обнаруживается эта зональность в их строении. В-третьих предлагаемые названия не помогают диагностике включений; дело не в том, составляют или нет группы включений зоны в кристаллах, а в том имеются или не имеются зоны, сингенетичные группам или же отдельным включениям, т. е. первичны ли такие включения (все первичные включения находятся в сингенетичных им зонах роста кристалла и, таким образом, в понимании Н. П. Ермакова они все «зональны»). Известно, что по зональности (и другим признакам) определяется первичность-вторичность включений и это один из многих признаков, лежащих в основе генетической классификации. Следовательно, значение предлагаемых названий только кажущееся и, по существу, они усложняют терминологию данной отрасли науки.

## СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРИМЕРЫ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

**Образование первичных включений.** Экспериментальные исследования процесса кристаллизации показывают, что материал на гранях кристалла откладывается неравномерно, прерывисто. Регулирующий фактор пульсирующего роста — скорость доставки материала от пересыщенного раствора к грани в результате диффузии или механического перемешивания раствора. В условиях взаимодействия среды и кристалла раствор, примыкающий к растущей грани, характеризуется неодинаковой степенью пересыщения в разных точках его. Чем выше общее пересыщение, тем более резкий контраст в концентрациях. Такое состояние среды способствует возникновению дефектов в кристалле. Таким образом, ответственным за дефектность кристалла и захват им маточной среды является не пересыщение раствора, а разность пересыщения его в отдельных точках на границе кристалл — среда [111, 202].

Зарождение новых слоев начинается в местах пересыщения раствора, чаще около вершин и ребер кристалла. Вследствие расхода материала на кристаллизацию и отставания скорости поступления нового материала от скорости кристаллизации в таких местах наступает резкий спад концентрации [111]. Однако для образовавшейся ступеньки во входящем углу между ней и плоскостью грани раствор будет пересыщен (согласно уравнению Оствальда — Фрейндлиха), и вследствие отложения нового материала она быстро разрастается в направлении, параллельном плоскости грани, постоянно встречая на своем пути новые порции пересыщенного раствора. Толщина выступа при этом не меняется. «Чаще всего все новые и новые выступы возникают до того как предыдущие полностью покроют всю грань. Получаются ступенчатые грани, и эти ступеньки, бегущие одна за другой, как волны, можно непосредственно видеть, наблюдая под микроскопом рост кристаллов гипосульфита» [2, с. 1].

В этом состоит механизм послонного ступенчатого нарастания грани. При такой неравномерности роста и именно вследствие значительного несоответствия в концентрациях возникают возможности неполного смыкания ступенек и зарождения первичных включений.

В отдельных случаях смыкание ступенек разной высоты приводит к созданию винтовой дислокации и росту кристалла спиральными слоями. В начальный момент первые ветви спирали захватывают в центральной части маточный раствор — первичное включение [39].

Включения могут возникать не только в местах смыкания слоев, но и в передовой части разрастающегося слоя. Вследствие неравномерного питания в фронтальной части слоя образуются зубчатые выступы, между которыми зарождаются вытянутые полости. В процессе продвижения ступеньки роста полости превращаются в заполненные раствором трубчатые каналы, которые потом перекрываются кристаллом. Многократно повторяясь, такой процесс приводит к созданию цепочек трубчатых первичных включений. Экспериментально такой способ захвата среды кристаллизации детально изучен Н. Н. Шефталем [202].

В процессе дальнейшего формирования в зависимости от условий кристаллизации первичные включения приобретают разный вид. При этом основную роль, по-видимому, играет скорость послойного ступенчатого отложения материала. Когда рост кристалла медленный, включения образуются реже и быстрее консервируются. Они имеют вид единичных изолированных включений или реже групп, расположенных параллельно слоям нарастания кристалла. Нередко такие включения уплощены в направлении, перпендикулярном к слоям нарастания. При быстром росте кристалла имеется больше шансов для образования включений путем неполного смыкания выступов роста. Возникающие дефекты не могут быстро зарастать, так как все новые и новые выступы роста перекрывают предыдущие, обедняя для последних окружающий их раствор. Таким способом образуются включения, удлиненные по нормали к граням кристалла и очень часто усложненные многочисленными разветвлениями. Точнее, их форма подчинена развитию пирамид роста [122, см. с. 107].

В условиях затрудненной диффузии, особенно в вязкой среде, развиваются скелетные формы кристаллов. При изменении условий кристаллизации коробчатые углубления в центральных частях граней могут перекрываться следующими слоями кристалла, изолируя маточный раствор в них. Такие первичные включения отличаются значительными размерами и сложной формой. Они наиболее легко подвержены последующим изменениям и преобразованиям и потому редко сохраняют начальное содержание.

Аналогичные включения в кристаллах кварца скелетного строения описаны для гидротермальных жил Карпат (так называемые мармарошские диаманты), Донбасса, Крыма, Альп [23, 112]. Они характеризуются существенно углеводородным составом (главным образом метановым), сравнительно крупными размерами и приуроченностью к пирамидам роста граней ромбоэдров. Включения имеют сложную скульптуру поверхности, как правило, уплощены и ограничены поверхностями, параллельными граням ромбоэдров. Более мелкие включения имеют идеальную форму отрицательных кристаллов. Некоторые из крупных полостей остаются не перекрытыми слоями роста и выходят на поверхность граней.

Изучение генезиса кристаллов кварца и включений в них показывает, что среда минералообразования представляла собой водный раствор, содержащий пузырьки метана. Последние замыкались в образующихся полостях без примеси или с минимальными количествами жидкого водного раствора.

К первичным следует относить также включения, образующиеся при многоглавом росте или регенерации поврежденных участков кристаллов. Обычно многоглавый рост наблюдается на тех поверхностях кристалла, на которых возможно зарождение многих отдельных центров кристаллизации: неровные поверхности скола, растворения, оплавления или кристаллографические плоскости, которые после перерыва в кристаллообразовании служат основой для отложения минерала новой генерации. Включения, образующиеся при этом, различаются по форме и расположению относительно границы раздела. Можно выделить два морфологических типа таких включений.

К первому из них относятся включения, которые находятся непосредственно в плоскости регенерации. Они наиболее часто представлены твердыми «присыпками», реже включениями маточного раствора. Последние имеют неправильную уплощенную форму, подчиненную неровностям плоскости регенерации. Причиной их возникновения нередко служат те же твердые включения.

Примером таких включений являются сообщества твердых частиц «присыпок» и реликтов среды минералообразования в кристаллах кварца из гидротермальных жил Донбасса. Здесь выделяются зоны, обогащенные чешуйками слюды и хлорита, среди которых встречаются уплощенные первичные газожидкие включения [103, с. 32]. Чешуйки слюдястых минералов нередко находятся внутри включений. Среди них выделяются ориентированные радиально-чешуйчатые сростки мусковита, в полостях между разветвлениями листочков которых находятся реликты маточного флюида. Мусковит, врастающий в кварц, развивается совместно с ним. Вид таких газожидко-твердых включений показан в работе [103, с. 34].

Нередко сложное комбинирование веществ в первичных включениях отсутствует. Развиваются включения флюидов или твердые кристаллы — включения совместного роста с минералом-хозяином. Последние, хотя и не служат источником данных о среде кристаллизации, несут важную и достоверную информацию о парагенетических взаимоотношениях минералов. На примере пегматитов Волыни показана, в

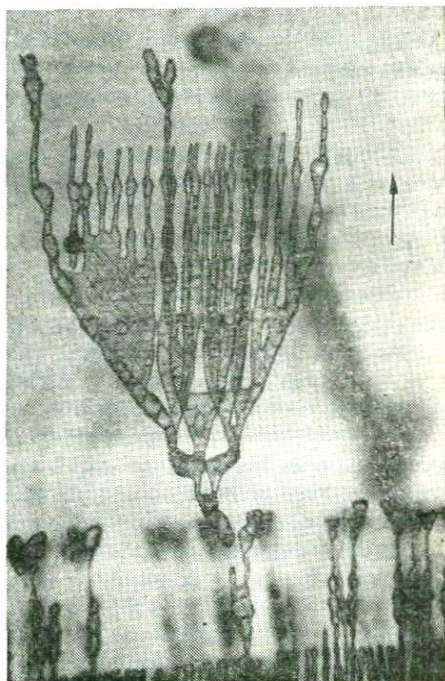


Рис. 5. Зона включений флюорита, синтетичного топазу, ув. 36. Стрелкой показано направление совместного роста

частности, возможность тесного сосуществования и совместной кристаллизации топаза и альбита. Такое необычное сочетание зафиксировано зоной первичных, радиально вытянутых в направлении общего роста кристалла-хозяина (топаза) включений альбита. Совместный рост с топазом также доказан для включений флюорита; последний некоторыми исследователями считается антагонистом первого (рис. 5). В кристаллах мориона в их внешних зонах регенерации светлым кварцем в некоторых пегматитовых телах Волыни обнаружены различного вида включения касситерита совместного роста с минералом-хозяином. Примеры таких сингенетичных первичных включений рассматривались в нашей ранней работе [98]. Форма включений касситерита отражает сложную изменчивость взаимоотношения среды и минерала, о чем свидетельствуют правильные нитевидные, игольчатые, столбчатые, сглаженные растворением четковидные, стреловидные индивиды кристаллов и др.

Своеобразны по генезису и морфологии первичные включения в генерациях минералов, залечивающих крупные полости-изъязны. Рассмотрим некоторые из них. Как упоминалось, в кристаллах скелетного кварца из Карпат и Донбасса остаются открытыми некоторые полости-углубления на гранях ромбоэдров. Согласно зонам дымчатой окраски устанавливается частичное зарастание этих каверн. В основании такой зоны регенерации Д. К. Возняком [23] установлены первичные относительно кварца регенерации включения. Форма их уплощенная, изометричная. Они сингенетичны как кварцу регенерации, так, по-видимому, и наиболее внешним зонам кристаллов. Широкие трещины-изъязны в кристаллах могут залечиваться в результате развития субпараллельных ориентированных индивидов многоглавого роста. Включения в таких образованиях первичны относительно материала регенерации. Описание включений подобного типа известно в литературе [63, с. 250].

И. Т. Бакуменко детально останавливается на описании и систематике регенерационных включений магматического генезиса. Он выделяет первичные и мнимовторичные (по классификации Н. П. Ермакова) регенерационные включения, основное различие между которыми заключается в том, что первые развиваются на слабо подплавленных поверхностях и не «нарушают общей зональности», а вторые «контактируют с разными более ранними зонами роста кристаллов» [135, с. 38].

Двойственность позиции автора в определении типа включений, по-нашему мнению, обусловлена неясностью понятий первичности — вторичности по Н. П. Ермакову. Масштаб повреждения кристаллов не может быть определяющим в классификации включений. Принципиально и те и другие включения *первичны к материалу регенерирующей зоны*. Но они, однако, не первичные и не вторичные относительно других начальных зон кристалла. Генетический тип их не может квалифицироваться относительно более ранних зон кристалла, так как они не находятся в них, и поэтому отпадает понятие о них как мнимовторичных или вторичных включениях. Подобно этому случаю нельзя с целью классификации сравнивать первичные включения зоны зарастания, например уже упоминавшейся выше широкой трещины в кристалле

кварца из альпийской жилы Брестеншток [63, с. 251], с включениями, находящимися в более раннем кварце основного кристалла. Можно лишь говорить о более раннем синхронном и более позднем относительном времени их консервации, т. е. догенетичны, сингенетичны или постгенетичны одни включения относительно других. В той же степени относится сказанное и ко вторичным включениям, что вытекает из принципов генетического деления включений, предлагаемого нами. Включения залеченных трещин являются ранними или поздними вторичными только по отношению к пересекаемым трещиной или находящимся в контакте зонам. Для других зон они не могут быть, согласно смыслу слова, «впервые» («первыми»), первично или «повторно» (вторично) возникшими. Иное толкование генетического смысла рассматриваемых понятий приводит к большой путанице, что, например, подтверждается неограниченностью распространения класса мнимовторичных включений по Н. П. Ермакову [67, с. 189].

Включения второго морфологического типа возникают на следующем этапе процесса регенерации кристалла, когда многочисленные центры кристаллизации в результате неодинакового их расположения развиваются в отдельные взаимно параллельные индивиды кристаллов. На границах стыка последних в местах со слабым доступом свежих порций пересыщенного раствора возникают пустоты-включения, которые в дальнейшем не сразу перекрываются новыми слоями кристалла. Они имеют характерную удлиненную форму и кристаллографическую огранку на своих стенках.

Включения такого типа нередко встречаются в кварце пегматитовых месторождений Вольни, где достаточно распространена регенерация поврежденных участков кристалла за счет многоглавого роста. На отдельных образцах заметны характерные углубления между головками субпараллельных индивидов, которые затем развиваются в удлиненные включения. Обычно они параллельны третьей кристаллографической оси кварца.

Основным фактором зарождения, развития и замыкания удлиненных пустот-включений, очевидно, и в этом случае является скорость отложения материала кристалла. При быстром росте создается максимальная разница в пересыщении раствора над выступающими головками кристаллов и в углублениях между ними. Замедление процесса приводит к слиянию отдельных кристаллических индивидов и к изоляции (перекрыванию) пустот включений. Иногда такие удлиненные пустоты остаются открытыми, что, вероятно, свидетельствует о резком сокращении доставки материала минералообразующим раствором.

Подобные описанным выше по форме и, по-видимому, генезису так называемые волосовидные или игольчатые субпараллельные включения находятся также в регенерированной части кристалла вблизи плоскости его повреждения. Они отличаются от предыдущих включений размерами и чрезвычайной плотностью расположения. Поэтому при рассмотрении невооруженным глазом в отраженном свете они создают впечатление блестящих образований с шелковистым отливом. Следует отметить, что удлиненность таких включений не всегда совпадает с кристаллографической осью кварца.

Возникновение вытянутых волосовидных или трубчатых включений, как свидетельствуют наблюдения над природными и искусственно выращенными кристаллами кварца, обусловлено зарождением новой генерации минерала на поверхностях повреждения кристаллов, которые до рекристаллизации имели хорошо диагностируемые теперь следы интенсивного растворения, травления. Явления растворения, предшествующие росту кристалла, доказываются на препаратах синтетического кварца, в которых наблюдается зарождение субпараллельных трубчатых включений как на сохранившихся частях плоскости затравочной пластинки, так и в глубоко вдающихся в глубь затравки каналах. Подобные причины вызывали формирование включений вытянутой формы и в природных кристаллах. В основании регенерированных частей мориона из пегматитов Волыни наблюдаются подобные следы растворения и травления. Но кроме указанной причины на морфологический облик включений несомненно имеет влияние агрегатное состояние среды кристаллизации. Отделение газовой фазы (кипение) в виде пузырьков, зарождающихся на границе фаз жидкость — кристалл, способствует вытягиванию полостей в направлении роста грани кристалла. Впервые на такой механизм формирования первичных включений регенераций указали Г. Г. Леммлейн и др. [127].

Таким образом, можно сделать вывод, что вытянутые в субпараллельном направлении группы включений, находящиеся вне связи с залеченными трещинами, представляют собой первично возникшие дефекты относительно данной зоны кристалла и являются, возможно, индикаторным признаком резкого изменения насыщенности раствора и растворяющей способности к материалу минерала-хозяина.

Два кристалла, которые растут одновременно, в индукционных плоскостях могут захватывать частички маточного раствора или посторонних веществ. Такие включения также должны считаться первичными, на что указывал Д. П. Григорьев [37]. Пересечение зон роста кристаллов соответствующими включениями индукционных плоскостей не может считаться достаточным признаком вторичности [63], так как любое первичное (и вторичное) включение пересекает зоны роста кристалла. Следует уточнить, какие зоны относительно соответствующих включений эпигенетические, а какие — сингенетические. Пересечение (или контакт) включений с сингенетическими зонами роста является только признаком их первичности. Нужно отметить, что сообщества включений индукционных плоскостей (псевдограней) не могут быть синхронными между собой и свойства их изменяются в зависимости от времени и места захвата. Герметичность изоляции их также не может считаться надежной.

Н. П. Ермаков [63] на основании исследований П. С. Вадило объясняет образование первичных трубчатоподобных включений их зарождением на притупленных гранях в результате застоя раствора при обтекании кристалла концентрационными потоками. Почти такие же причины, по Н. П. Ермакову, приводят к образованию трубчатоподобных первичных включений, расположенных на трассе перемещения вершины кристалла. Г. Г. Грушкин [42] выделяет первичные включе-

ния, которые возникают в ступенчатых поверхностях поочередного роста смежных граней.

Часто причиной зарождения первичных аутигенных включений бывают минералы «присыпок» или другие посторонние вещества. Обычно такие включения неправильно называют «прилипшими», что может быть в какой-то степени оправданным лишь по отношению к газовым включениям гетерогенного происхождения. В одних случаях включения маточного раствора образуются непосредственно возле посторон-

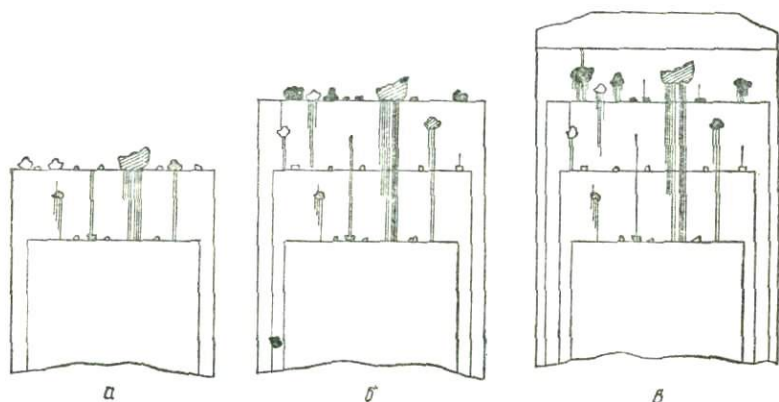


Рис. 6. Схема распределения твердых ксеногенных частиц и волосовидных полостей (включений) по зонам роста кристаллов турмалина (Урал):  
а—в — последовательное нарастание зон кристалла

них частичек, остающихся на месте. Такие включения встречаются на поверхности зерна «присыпки» или примыкают к ней, часто удлиняясь в направлении роста минерала-хозяина. В других случаях, как это впервые отметил А. В. Шубников [204], включения образуются на пути отталкивания чужеродных кристаллу веществ. В результате этого в направлении, нормальном к грани, развиваются удлиненные, нередко расположенные цепочкой, включения.

М. М. Сливко [170] описал трубчатые включения в турмалине, удлиненные по третьей кристаллографической оси. Они примыкают к твердым включениям-«присыпкам» с обеих сторон (снизу и сверху) или с одной (нижней или верхней). В зависимости от размера твердого включения, совершенства его поверхности, скорости роста минерала возникают разные случаи захвата или отталкивания чужеродных частиц и соответствующее расположение полостей включений (рис. 6).

Д. К. Возняк [112] приводит характеристику первичных включений трубчатой формы, зарождение и развитие которых связано с минералами «присыпок» (эпидота, кварца и др.). Изучались включения в кварце из Криворожья. Подобно описанным выше включения примыкают к твердым частицам снизу или сверху, некоторые из них тесно контактируют с минералами «присыпок» и имеют неправильную форму. Характерно, что трубчатые включения приурочены к областям регенерации кристаллов кварца, по-видимому, вследствие многоглавого роста.

Автор отмечает следы растворения на поверхностях регенерирующихся кристаллов дымчатой окраски. Включения вытянуты параллельно третьей кристаллографической оси. Перечисленные особенности включений аналогичны особенностям первичных включений в кварце регенерации из Волины и других районов.

Влияние степени переохлаждения (пересыщения) расплава на образование первичных аутигенных включений около ксеногенных твер-

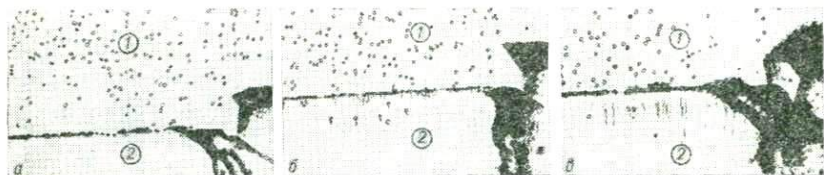


Рис. 7. Захват и отталкивание частиц ликоподия растущим кристаллом бензофенона:

*a* — переохлаждение  $0,1^{\circ}\text{C}$ , ув. 20; *б* — переохлаждение  $0,5^{\circ}\text{C}$ , ув. 20; *в* — уменьшение переохлаждения до  $0,1^{\circ}\text{C}$  и изоляция включений, образовавшихся при условиях *б*, ув. 36°; 1 — расплав бензофенона с частицами ликоподия; 2 — растущий кристалл бензофенона

дых частиц иллюстрирует В. Я. Хаимов-Мальков [185] на примере кристаллизации бензофенона из расплава загрязненного зернами ликоподия (рис. 7). При малом переохлаждении все частицы ликоподия отталкиваются кристаллом и включения не образуются; с ростом переохлаждения (пересыщения) частицы ликоподия частично отталкиваются с образованием по следу их движения включений расплава; при еще

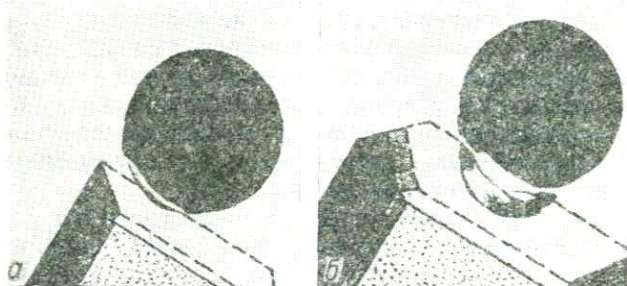


Рис. 8. Отталкивание капли ртути растущим кристаллом алюмокалиевых квасцов:

*a* — начальный момент; *б* — через некоторый промежуток времени (под каплей образуется жидкое включение)

большем переохлаждении почти все ксеногенные зерна захватываются кристаллом практически без образования аутигенных включений.

Автор приводит также интересные данные о механизме взаимодействия капель жидкостей или пузырьков газа с растущими кристаллами. Кристалл алюмокалиевых квасцов отталкивает каплю ртути с образованием под ней полости включения (рис. 8). Последняя может иметь огранку отрицательного кристалла (рис. 8, б). Тимол, кристаллизующийся

из расплава, захватывает пузырек воздуха без примеси маточной среды; при этом новообразованные включения удлиняются в виде трубчатого канала перпендикулярно к грани, на которой находился пузырек (рис. 9). В случае присутствия частиц ликоподия газовая фаза не захватывается кристаллом тимола, но под пузырьком образуется полость отрицательного кристалла (рис. 10).

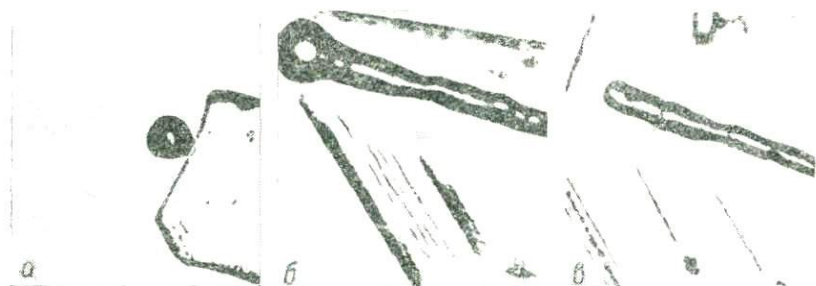


Рис. 9. Захват растущим кристаллом тимола газового пузырька без примеси маточной среды (расплава) при ускоренной кристаллизации:  
а, б — ув. 10; в — ув. 8

Опыты по захвату чужеродных жидкостей растущими кристаллами буры и кислого  $\text{NaNH}_4$ -фосфата проводили в лаборатории Г. Г. Леммлейн, М. О. Кляя и И. Г. Соколова [106]. Несмотря на различные условия кристаллизации, капли нефти захватывались бурой всегда и заполняли трубчатые полости включений без примеси водного раствора (рис. 11). В кристаллах кислого  $\text{NaNH}_4$ -фосфата при скоростях роста от 7 до 30 мк/мин на пути отталкивания капли нефти образуется трубчатое включение маточного раствора (рис. 12). Если скорость роста грани меньше 7 мк/мин, то капли не захватываются и включения не образуются. При скорости роста, большей 40 мк/мин, кристалл захватывает нефть в трубчатые полости без примеси водного раствора. Если режим кристаллизации непостоянный, то в полость включения вытянутой трубчатой формы может захватываться и нефть, и раствор с разным количественным соотношением.

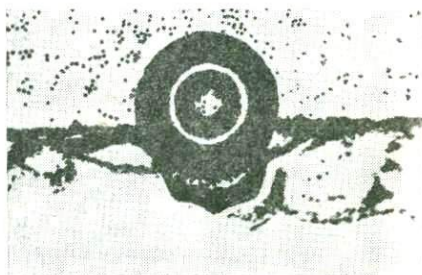


Рис. 10. Образование под пузырьком воздуха полости-включения расплава в растущем кристалле тимола, когда между ним и пузырьком воздуха имеется прослойка частиц ликоподия. Ув. 18

Захват кристаллом пузырьков газа без примеси маточного раствора наблюдал П. Поверс [242] (рис. 13).

Приведенные примеры свидетельствуют о следующем:

1. Ксеногенные твердые тела, захватываемые или отталкиваемые растущим кристаллом, способствуют образованию аутигенных включений; последние располагаются на контакте твердое включение —

минерал, по трассе перемещения твердой частицы или в заблокированной («затененной») части кристалла над твердым включением.

2. Чужеродные флюиды (капли нефти, пузырьки воздуха и пр.) очень часто захватывается кристаллом в «чистом» виде — без примеси маточной среды.

3. Наличие захватываемых кристаллом твердых примесей содействует образованию под каплями (пузырьками) чужеродных флюидов включений маточной среды без примеси ксеногенного флюида.

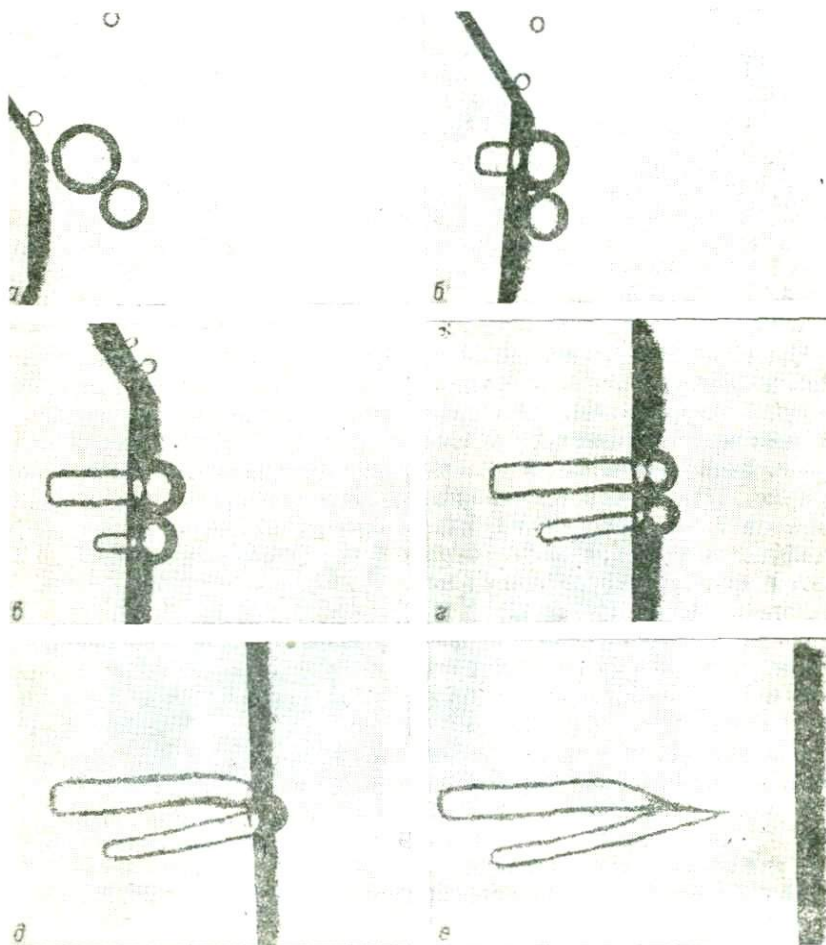


Рис. 11. Последовательный захват каплей эмульсии нефти растущим кристаллом буры. Ув. 430

4. Осложнение условий с изменчивым режимом кристаллизации приводит к нерегулярному захвату как ксеногенного флюида, так и маточной среды.

5. Постоянный режим условий кристаллизации может приводить к захвату однотипных по фазовому составу включений.

6. Капля эмульсии или пузырек газа, как правило, консервируется в растущем кристалле в виде трубчатого включения, удлиненного нормально к соответствующей грани; поверхность образованной пустоты под ксеногенным телом почти всегда имеет огранку отрицательного кристалла.

Используя описанные выше типы первичных включений для решения минералогенетических вопросов, необходимо помнить о том, что не все они могут обеспечить достаточную надежность информации о параметрах среды кристаллизации. Прежде всего это относится к включениям, непосредственно контактирующим с твердыми частицами и

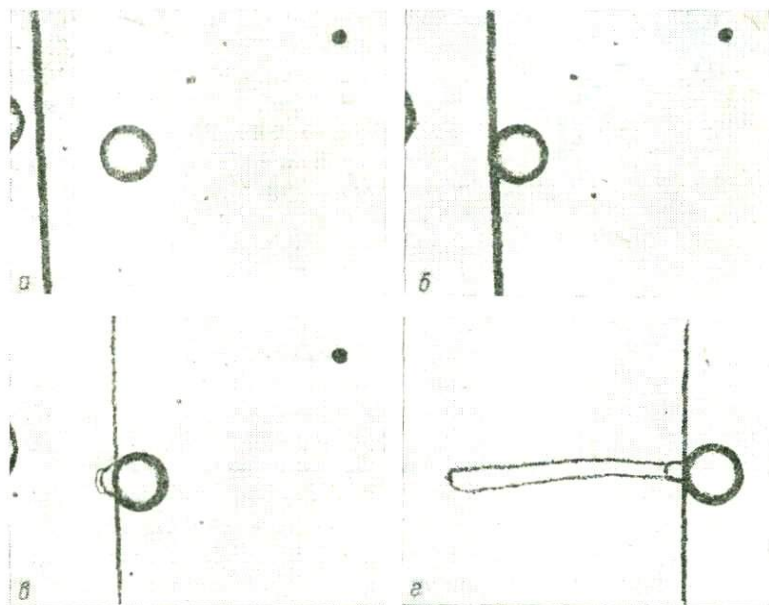


Рис. 12. Образование включения маточного раствора при отталкивании капли нефти кристаллом  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ув. 400

находящимся в индукционных плоскостях срастания индивидов минералов. Известно, что отдельные индивиды кристаллов очень легко отделяются друг от друга именно по плоскостям псевдограней. По-видимому, кристаллические решетки в таких плоскостях имеют довольно слабую связь, поэтому вдоль них может перемещаться раствор как из включений, так и внутрь их извне. То же самое касается поверхностей срастания минералов-«присыпок» с включающим минералом. Разнородные вещества их могут иметь значительное различие в коэффициентах терморасширения. Поэтому изменение температуры как в естественных условиях, так и в условиях проведения термометрических анализов может вызывать незаметные для наблюдения микроскопические

трещины, в которые проникает часть раствора включения, нарушая тем самым первичное соотношение фаз. Нередко «присыпки» или минералы-спутники представлены цеолитами. Последние вследствие своих адсорбционных свойств в определенных условиях могут служить проводниками или дополнительными резервуарами для раствора включений, в результате чего нарушается фазовый состав включений.

**Образование вторичных включений.** Трещины в кристаллах, при залечивании которых образуются вторичные включения, возникают в результате действия разных факторов: динамометаморфизма, изменения температуры, полиморфных превращений, внутрикристаллической напряженности.

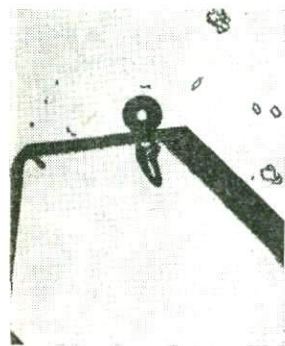


Рис. 13. Захват в трубчатую полость газового пузырька кристаллом сахарозы без примеси раствора среды. Ув. 10

Под действием тектонических усилий трещиноватость развивается гораздо больше в местах прикрепления кристалла к субстрату. Д. П. Григорьев объясняет это тем, что «динамометаморфизм передается кристаллом через их основание... Иногда, однако, в кварце вторичное помутнение распределяется, захватывая одинаково целый кристалл, чего не должно бы быть, если бы действовал динамометаморфизм... Можно думать, что здесь образование залеченных трещин обуславливается другой причиной, например резкими изменениями температуры, к которым кристаллы не успевают приспособляться и растрескиваются» [38, с. 182].

На возникновение вторичной трещиноватости в кристаллах при полиморфных превращениях кварца впервые обратил внимание А. Е. Ферсман [184]. В результате резкого уменьшения объема при  $\alpha - \beta$ -переходе кварц разбивается многочисленными трещинами на полигональные участки. В разрезе они имеют вид неправильных сотовидных образований, отсюда и название «сотовый» кварц. Механизму образования таких трещин посвящены работы советских авторов [49, 197]. Ю. А. Долгов, например, считает причиной образования «сотового» кварца резкий спад температуры, который происходит вследствие адиабатического расширения при раскрытии минералообразующей системы.

Образование трещин вследствие разрядки напряженного состояния внутри кристаллов исследовал А. А. Штернберг на материале искусственно выращиваемых кристаллов. Такие трещины развиваются последовательно в процессе нарастания грани; они идут следом за последней, не выходя, однако, на ее поверхность. Количество трещин такого вида зависит от скорости роста кристалла. При очень медленной кристаллизации трещины напряженности не возникают. Быстрое отложение материала приводит к увеличению количества трещин и их разветвлению.

Твердые частицы, захваченные кристаллом и находящиеся на небольшом расстоянии от грани, вследствие несоответствия их термиче-

ского сжатия и минерала-хозяина оказывают расклинивающее действие и служат причиной возникновения трещин, сообщающихся с внешней средой. Подобного типа трещины, но не имеющие выхода к поверхности кристалла, образуются вокруг твердых или жидких включений, перекрытых более мощным слоем минерала.

Вторичные включения (ранние и поздние) характеризуются одинаковой или близкой спецификой образования. Однако при залечивании ранних вторичных трещин материал может привноситься из маточного раствора диффузией. При образовании вторичных включений, очевидно, большую роль играет ширина трещины, от чего зависят способ зарастания ее и скорость привноса материала извне.

В процессе залечивания описанных трещин разрыва образуются вторичные включения. Из них те, которые сингенетичны определенным элементам роста кристалла, — ранневторичные, а не имеющие пространственной и временной связи с ростом данного кристалла — поздневторичные. Включения полигональных сотовых образований в кварце — ранневторичные. Образование трещин и их залечивание обычно многократно повторяется на протяжении сложного и длительного процесса минералообразования. В кристаллах мориона воляньских пегматитов установлена целая гамма разновременного генезиса включений, последовательность образования которых определялась по перенеполнению вакуолей при пересечении разновозрастных трещин<sup>6</sup>. Таким образом, целесообразно различать включения ранневторичные 1, 2, 3, ... и т. д. То же самое относится к первичным и поздневторичным включениям, определение последовательного возраста которых является одной из важнейших задач минералофлюидологии. Свойство трещин с вторичными включениями в кристаллах пересекаться между собой — одно из главных отличий их от расположенных в плоскостях групп сингенетичных семейств первичных включений. Такие плоскости, совпадающие с былыми элементами ограничения минерала, никогда взаимно не пересекаются.

В группах вторичных включений наиболее важно установить места, от которых начиналось образование трещин. В таких местах был контакт с маточной средой. Отсюда откладывались первые после образования дефекта слои кристалла, сингенетическими к которым чаще всего являются ранневторичные включения данной залеченной трещины. Отличие в окрашивании материала залеченных трещин и кристалла в целом позволяет также выделить включения, ценные для решения генетических вопросов. Например, в морионах из Волини иногда встречаются трещины, залеченные светлым кварцем. Включения, располагающиеся в этой трещине, свидетельствуют об отложении в данном случае наиболее позднего кварца регенерации. Известны, однако, на Волини и трещины в горном хрустале, закристаллизованные материа-

---

<sup>6</sup> Этот весьма эффективный способ восстановления режима изменений условий кристаллизации, открытый Г. Г. Леммлейном [121] и впервые примененный на практике нами [88, 91], до этого никем не использовался ни в одной из известных нам лабораторий и не публиковался в печати, вопреки утверждению Н. П. Ермакова [70, с. 43].

лом дымчатого кварца. Интересное взаимоотношение разновозрастных трещин и включений в них наблюдалось в одном из кристаллов волынского мориона [88, с. 125]. Относительно широкая трещина в морионе (толщиной около 2—3 мм) залечивалась последовательно вначале прозрачным кварцем, а потом аметистом с включениями иголок гётита (рис. 14). Под микроскопом хорошо заметно, что небольшая трещинка в морионе, залеченная светлым кварцем, ответвляется от основной тре-

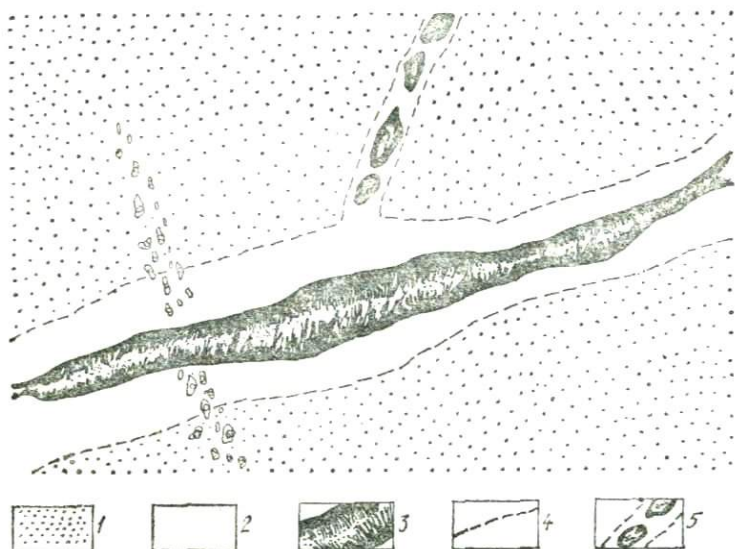


Рис. 14. Трещина в кристалле мориона, залеченная светлым кварцем и аметистом:

1 — морион; 2 — светлый кварц; 3 — аметист с игольчатыми кристаллами гётита; 4 — граница между морионом и светлым кварцем; 5 — газовые включения, ув. 13

щины, не проникая в нее. Это наблюдается по существенно газовым включениям, расположенным в трещине. Вторая залеченная трещина пересекает как морион, так и светлый кварц, но не имеет продолжения в зоне аметиста. Наполнение включений этой зоны около 90%. Таким образом, в данном случае довольно определенно намечается последовательность смены свойств среды в процессе залечивания трещины.

Как показывают детальные исследования Г. Г. Леммлейна [117], тонкие трещины в силитре залечиваются в результате дендритного роста. Включения образуются вследствие изоляции маточного раствора между балками нескольких дендритов, которые, одновременно развиваясь, не полностью смыкаются между собой. Процесс начинается от выклинивающейся части полости и последовательно развивается в направлении ее расширения. Рост происходит без привноса материала извне вследствие последовательного пересотложения его из плоских стенок трещины во входящие углы дендритного образования. Этот самопроизвольный процесс преобразования неравновесной полости трещины является результатом приобретения кристаллом энергетически бо-

лее выгодной формы с минимумом свободной энергии (принцип Кюри — Вульфа). «Согласно уравнению Оствальда — Фрейндлиха, растворимость кристаллов (концентрация насыщения) экспоненциально возрастает с уменьшением их размеров, а концентрация насыщения раствора, заполняющего отрицательный кристалл (полость или трещина в кристалле), падает с уменьшением размеров полости. Растворимость выпуклых поверхностей больше растворимости плоских, а плоских больше, чем вогнутых» [113, с. 142]. Г. Г. Леммлейн доказал,

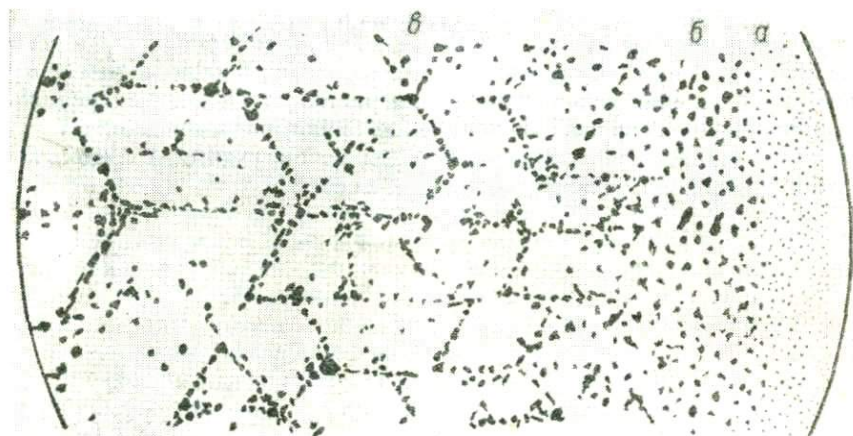


Рис. 15. Схема расположения включений «тригональных ро. еток» в зазеченной трещине (Донбасс, Нагольный кряж). Ув. 10:  
 а — выклинивающаяся часть трещины; б — промежуточная часть; в — основная утолщенная часть

что это обстоятельство, как и предыдущее, — главная причина перетотложения вещества в трещинах и полостях включений даже в изотермических условиях.

С приближением дендрита к внешней расширенной части трещины процесс залечивания значительно замедляется. Можно допустить, что при определенной ширине трещины дендритный рост будет настолько медленным, что вследствие привнесения материала извне начнется зарастание полости многоглавыми формами роста. Примером последнего способа залечивания трещин может быть кристалл кварца из альпийской жилы, описанный Н. П. Ермаковым [63]. Характерное звездчатое («тригональное») расположение ранневторичных включений в кристаллах кварца из Нагольного кряжа объясняется нами также залечиванием трещины многоглавым ростом [103]. Разница группировки включений в расширенной и выклинивающейся частях трещины подтверждает правильность предположения (рис. 15). Предварительное расширение трещины, как мы считаем, произошло в результате растворения ее стенок. По нашему мнению, многоглавый способ залечивания достаточно распространен и для более тонких трещин в кристаллах, особенно труднорастворимых. Так, в морионах Волины нередко наблю-

даются включения, которые находятся не в плоскости трещин, а размещены на различных расстояниях от нее. Эти расстояния иногда бывают слишком значительными, чтобы допустить дендритный способ регенерации. Обычно такие включения имеют удлиненную отрицательную форму, ориентированную относительно кристалла.

Залечивание трещин в кристаллах и образование включений из газового маточного раствора еще мало изучены. Г. Г. Леммлейн [119] провел экспериментальные исследования по залечиванию трещин в кристаллах льда в газовую фазу при температурах — 6—0° С. Автор отмечает, что в плоскостях трещин, вход к которым был блокирован, залечивание проходило путем пере конденсации материала через газовую фазу из плоских частей трещины в вогнутые; процесс ничем не отличался от залечивания кристалла из раствора. Открытые трещины регенерировались иначе. В местах их выклинивания наблюдались явления капиллярной конденсации воды из окружающей среды, которая в дальнейшем затвердевала в виде льда.

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ**

Начальные содержимое и форма включений на протяжении длительного геологического времени могут изменяться. Эти изменения могут быть незначительными или довольно существенными в зависимости от интенсивности проявления термобарических, геохимических, физико-химических и других факторов, которые, действуя косвенно через кристалл, нарушают равновесие фаз или целостность содержимого включений. Вскрытие причин и степени таких изменений имеет особое значение для оценки вероятности получаемой с помощью флюидных включений информации о генезисе минералов.

Рассмотрим масштабы влияния на исходные параметры включений следующих явлений: 1) миграции (диффузии) вещества через кристаллическую решетку минерала; 2) нарушения изолированного состояния включений трещинами в кристалле, заполненными новым маточным флюидом (перенаполнения); 3) вскрывания включений при перегреве их (растрескивания); 4) превращения энергетически неравновесной формы полости включения в отрицательный кристалл (расшнуровывания, возникновения световых оторочек и пр.); 5) перемещения вакуолей в термоградиентном поле.

Анализ генетической информативности преобразованных включений иллюстрируется наиболее результативными примерами восстановления условий образования конкретных месторождений полезных ископаемых.

**Миграция вещества через кристалл минерала**

Изменение содержимого включений вследствие диффузии через кристалл обычными визуальными и экспериментальными исследованиями не фиксируется, что может свидетельствовать о незначительном влиянии этого фактора или о полном отсутствии миграции. Конечно, большую роль играет специфика условий постгенетического существования включений, особенно учитывая влияние продолжительности геологического времени. Приведем некоторые доказательства неизменности содержимого включений.

Вполне понятно, что вследствие проницаемости минерала водные растворы могли бы мигрировать извне во включение, увеличивая тем самым их наполнение, или, наоборот, из включений в окружающее

пространство, уменьшая их наполнение. Такое движение вещества может совершаться под влиянием разности давлений в средах, разделяемых данным минералом.

Процесс эндогенного гидротермального минералообразования в большинстве случаев происходит при высоких температурах и давлениях с постепенным их спадом. Поэтому общая картина расположения первичных включений от центра к периферии кристалла должна соответствовать такому нормальному ходу изменений температуры, т. е. включения, находящиеся в центре, должны иметь наполнение меньше, чем включения из периферии кристалла. Исходя из возможности миграции раствора изменение наполнения включений от центра к периферии кристалла должно быть обратным: размещенные извне включения теряли бы свое содержимое больше, чем включения внутренних зон. В действительности, в кристаллах, как правило, внешние зоны имеют температуры гомогенизации включений ниже (следовательно, наполнение больше), чем внутренние. Очень часто во внешней зоне головок кристаллов сохраняются однофазовые жидкие включения, несмотря на то что на протяжении значительного геологического времени минералы находились в полостях занорышей или миарол. Содержимое включений очень часто уже при комнатной температуре находится под значительным давлением. Например, вскрывание в глицерине двухфазовых жидкогазовых включений из пегматитов Волыни показывает увеличение объема отдельных вакуолей приблизительно в 100 раз, т. е. при комнатной температуре внутреннее давление было около 10 МПа. Возраст кристаллов кварца из занорышей пегматитов Волыни около 1200 млн. лет.

Часто во внешней зоне кристаллов (Нагольный кряж, Донбасс) находятся включения жидкой  $\text{CO}_2$  с 100%-ным наполнением. Внутреннее давление таких включений в поверхностных условиях также могло достигать 8—10 МПа. Однако, несмотря на длительное время существования, эти включения сохранили свое наполнение.

Включения нефтяного (существенно метанового) флюида в кварце из Закарпатья имеют внутреннее давление при нормальных условиях больше 76 МПа [112]. Возраст метаморфических пород Алтая около 200 млн. лет, но включения азота в дистене сохраняют внутреннее давление  $P \geq 100$  МПа при 20° С [55]. Авторы работы [55] обсуждают герметичность газовых включений в стекловатых образованиях тектитов (молдавитов) и грунта с Луны. В полости включений в тектитах (их возраст 15 млн. лет) не проникли воздушные компоненты (в частности, кислород), несмотря на то что давление в них в 3000 раз ниже атмосферного. В стекле шариков и осколков с Луны найдены включения с относительно высоким по масштабам лунной атмосферы содержанием газа. Объем их при вскрывании в жидкой среде уменьшается только в 1,5—54,5 раза, а в двух случаях даже увеличивается в 2,5 и 2,64 раза. В этих включениях не обнаружен кислород, что свидетельствует об отсутствии обмена с земной атмосферой. Интересно, что как в тектитах, так и в лунных образцах зафиксировано значительное содержание водорода (10—95%) — элемента, проницаемость которого через решетку минералов считается особенно интенсивной.

Перечисленные факты состояния включений в природных условиях свидетельствуют об отсутствии влияния диффузии на результаты обычного исследования включений. Экспериментальные данные также не противоречат этому.

Б. Скиннер [245], получив снижение температуры гомогенизации газовой-жидких включений в кварце после 60-часовой выдержки препаратов в автоклаве под давлением воды 60—80 МПа при температуре 70° С, пришел к выводу о прокиновении жидкости через минерал во включение. Ошибочность этого вывода доказана нашими экспериментами (табл. 1), проведенными при более длительной выдержке и более высоких температурах [85], а также в результате точного измерения

Таблица 1. Исследование герметичности включений в кварце

Номер включения	Месторождение и его тип	Температура гомогенизации перед опытом, °С	Условия опыта			Температура гомогенизации после опыта, °С
			Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	
1	Бристеншток (Альпы) — горный хрусталь	190	150— 160	83—88	90	190
2	То же	191				191
3	Синтетический кварц	305				305
4	Вольфь — пегматит, морион	250				250
5	То же	245				245
6	» »	234				234
7	» »	231				231

температур гомогенизации с помощью камеры новой конструкции [87]. Именно неточное измерение температур в несовершенной микротермокамере и было причиной ошибочных результатов. Позже Б. Скиннер в сотрудничестве с Э. Реддером [243] произвел более детальные исследования, которые подтвердили наши эксперименты.

Проводились опыты по стимулированию миграции водного раствора из включений в окружающую среду путем нагревания их и создания таким путем значительного перевеса внутреннего давления над внешним. Д. Рихтер и Э. Ингерсон [239] выдерживали включения при температуре выше на 25, 30 и 35° С точки гомогенизации на протяжении 3 и 6 ч. Вытекание раствора не фиксировалось. Нами [88] многофазовые включения в топазе, содержащие значительное количество газов (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), выдерживались при температуре на 30—40° С выше температуры гомогенизации в жидкую фазу (370—380° С, внутреннее давление  $P > 50$  МПа) в течение 23 сут; они не изменили начальной температуры гомогенизации (а следовательно, и наполнения).

И. М. Волохов [24] предполагает возможность ухода из включений водорода, возникающего вследствие диссоциации воды при высоких температурах. Такое нарушение состава содержимого, согласно автору, характерно для магматических и других высокотемпературных

включений, нагреваемых в термокамерах до 800—1200° С. Ю. А. Долгов и В. А. Симонов [53] провели серию экспериментов с жидкогазовыми включениями в «сотовом» кварце. Нагревание некоторых из таких включений доводилось до температур 1000—1400° С путем многократного циклического повторения перегрева (на 50—60° выше температуры гомогенизации  $T_{\text{гом}}$ ) и охлаждения (на 100—200° ниже  $T_{\text{гом}}$ ). Состояние содержимого включений и их герметичность проверялись в процессе каждого цикла путем измерения  $T_{\text{гом}}$ . Постепенное незначительное повышение температур гомогенизации после каждого цикла испытаний, согласно авторам, указывает на сохранность содержимого включений и некоторое повышение плотности его вследствие растворения стенок вакуоли. Разгерметизация и частичный уход водорода или других летучих компонентов включений сопровождалась бы спадом их температур гомогенизации. Отмечено более резкое нарушение плотности вещества включений при нагревании выше 1050° С, связанное с возникновением трещин или плавлением минерала-хозяина.

Предположение о возможности миграции раствора через решетку солей типа NaCl, KCl и др. [63] не подтвердилось нашими исследованиями [89]. Частичное или полное вытекание раствора из включений в таких солях, а также в других минералах низкой твердости и совершенной спайности (барит, гипс и др.) обусловлено выжиманием раствора в микротрещины, образующиеся вокруг вакуолей во время проведения экспериментов. Эти трещины обычно не заметны, и они не obviously доходят до поверхности препарата.

Приведенные данные, очевидно, могут служить доказательством нечувствительной для обычных исследований проницаемости большинства минералов, в частности таких, как кварц, топаз, кальцит, флюорит и др. Исключение составляют лишь цеолиты, структурное строение которых характеризуется наличием сквозных каналов, в которых свободно могут перемещаться молекулы посторонних веществ. Ненадежной следует считать герметичность включений, расположенных в плоскостях индукционных граней, двойниковых швов и пр., т. е. в местах нарушения ориентировки кристаллической решетки и неполного совпадения структурных единиц. Однако этот вопрос требует специального исследования. Обычно нарушается содержимое тех первичных (и вторичных) включений, которые находятся на контакте с твердыми включениями, особенно адсорбционноспособными, типа цеолитов, гидрослюд и др.

### **Перенаполнение включений**

Впервые Г. Г. Лемблейн [121] обратил внимание на перемену содержимого полостей включений, расположенных на линии пересечения разновременных залеченных трещин, и определил ее генетическое значение; позже эти явления изучались нами [88, 91].

Включения могут вскрываться трещинами, образующимися вследствие действия внешних механических усилий на кристалл или при высвобождении внутренних сил упругости в его теле. Возникновение трещин происходит на протяжении всего процесса формирования

кристалла. Окружающий флюид через открытые с поверхности кристалла трещины проникает в полости включений, нарушая их первичное содержимое. Новыми более поздними трещинами могут вскрываться изолированные ранее включения как в залеченных трещинах, так и в зонах роста кристалла (т. е. вторичные и первичные включения). При этом форма и размеры вскрытого включения, как правило, сохраняются первоначальными, а содержимое его по составу и удельному объему существенно изменяется.

Измерения температур гомогенизации, рН индивидуальных включений, криометрические исследования показывают, что содержимое (наполнение) преобразованных включений полностью заменяется новым флюидом более поздней трещины, т. е. происходит окончательное (полное) *перенаполнение включений* [91]. Например, перенаполненные включения 1, 2, 3 (рис. 16) по размерам, форме, расположению в трещине (они находятся в плоскости рисунка) аналогичны жидкогазовым включениям *a*, но по наполнению соответствуют более молодым сложным включениям углекислоты, расположенным в трещине *bb*, которая почти перпендикулярна к плоскости рисунка. По данным криометрического анализа солевая концентрация жидкой фазы включений *a* равняется 7% NaCl (последний кристаллик льда исчезает при температуре  $-4,5^{\circ}\text{C}$ , криогидратная точка отвечает температуре  $-(21-22^{\circ}\text{C})$ ). Водный раствор перенаполненных включений, как и включений трещины *bb*, характеризуется более низкой соленостью — 1,5—2,0% NaCl (последний кристаллик льда растворяется при  $-1^{\circ}\text{C}$ .) Сходные результаты получены по измерениям рН и температур гомогенизации включений, перенаполненных и расположенных рядом в пересекающейся трещине.

Полнота перенаполнения вакуолей обусловлена такими главными причинами:

1. Возникающие в кристалле трещины чрезвычайно тонкие, и всасывающийся в них раствор продвигается постепенно в направлении развития трещины. Перед фронтом движущегося раствора образуется область пониженного давления (вакуума) (рис. 17); эта вакуумированная часть трещины прежде всего соприкасается с раствором вакуоли, извлекая его из полости; это способствует быстрому смешиванию флюидов.
2. Залечивание трещин в слаборастворимых минералах (кварце,

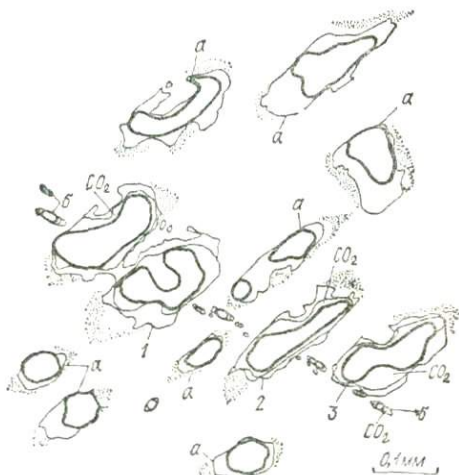


Рис. 16. Перенаполнение жидкогазовых включений с ореолами растрескивания (*a*) углекислотно-водными растворами сложных включений  $\text{CO}_2$  (*b*)

топазе, полевых шпатах и др.) происходит относительно медленно по сравнению с процессами диффузии и фильтрации. Последние довольно быстро выравнивают состав газовых и солевых компонентов вскрытого включения и соединяющейся с окружающим маточным раствором трещины.

3. Объем вскрытого включения несомненно мал по сравнению с полостью трещины и окружающим кристалл флюидом; поэтому влияние флюида включения на общий состав раствора трещины ничтожное.

На рис. 18 приведены сделанные под микроскопом зарисовки и копии микрофотографий, показывающие характерные случаи изменения содержания вакуолей включений в кристаллах кварца из пегматитов Вольни при пересечении их более поздними трещинами. Пересечения наиболее хорошо наблюдаются тогда, когда одна из трещин или обе ориентированы субпараллельно оптической оси микроскопа (или почти нормально к плоскости препарата — пластинки). На рис. 6 показаны лишь те включения плоскостей залеченных трещин, которые находятся на одном уровне с перенаполненными включениями.

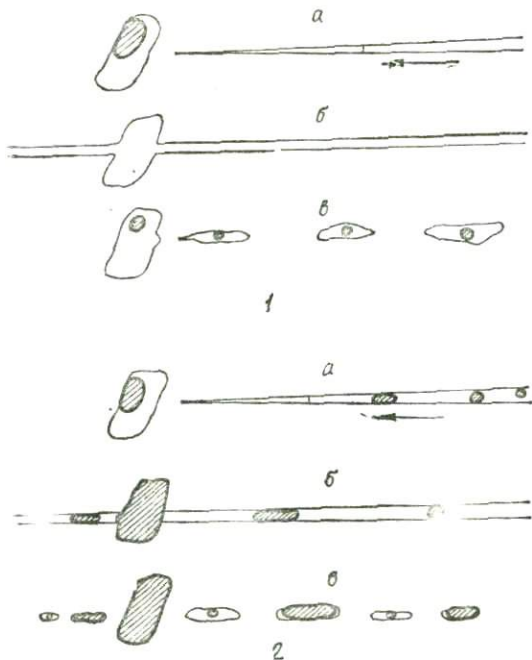


Рис. 17. Схема перенаполнения включения раствором вскрывающей трещины:

1 — при залечивании трещины из гомогенного раствора; 2 — при залечивании трещины из гетерогенного раствора;

а, б — этапы вскрывания включения; а — вид трещины после залечивания

ниями. Другие вакуоли при таком рассматривании препарата находятся за пределами их четкой видимости.

Наблюдается полная аналогия в наполнении перенаполненных включений А и включений, секущих трещины II—II (рис. 18, а, б, в, д, з—л). То же можно сказать и о других случаях, хотя иногда на первый взгляд такой аналогии нет. Известно, что семейства сингенетических включений, захваченных из гетерогенного флюида жидкость — пар, имеют различное наполнение. Если секущая трещина содержит такие разнонаполненные включения, то закономерно рассчитывать, что и фазовый состав перенаполненного включения будет соответствовать общей картине разнонаполненности. Фактические наблюдения подтверждают такую закономерность (рис. 18, в, е, ж). Наиболее часто

при этом преобладают включения газовые или существенно газовые. Это следствие, с одной стороны, удаления предыдущей жидкой фазы вакуумированной частью вскрывающей трещины и, с другой — влияния капиллярных сил, мешающих заполнению жидкостью относительно большой и изометрической полости по сравнению с тонкой капиллярной трещиной (рис. 17, б). Очень редко при взаимодействии с гетерогенными растворами образуются перенаполненные газово-жидкие или смешанные (гетерогенного захвата) включения. Таким образом, и в приведенных примерах полнота перенаполнения выдерживается.

Труднорастворимые минералы-спутники могут оставаться без изменений в перенаполненных включениях. Подобным образом если между взаимодействующими растворами происходит реакция с образованием нерастворимого осадка, то во вскрытых вакуолях будет наблюдаться собственно ксеногенная для нового флюида твердая фаза. Это, однако, учитывая действие диффузии, не влияет на состав изолированного в новообразованном включении флюида и его идентичность с вновь проникшим в трещину.

Особый случай представляют вакуоли в кристаллах, вскрытые трещинами, не обеспечивающими герметичность полостей. Такие вакуоли, согласно нашему определению, не относятся к включениям минералообразующих флюидов. Не говоря о включениях, вскрытых незалечивающимися трещинами, можно вспомнить случаи (неоднократно описанные в литературе) заполнения магматическим стеклом включений и соединяющих их с окружающей средой трещин. Такое проникновение в трещины и застывание расплава в виде стекла характерно для ксенолит в гидротермального кварца и других минералов с включениями флюидов. Лишь установление полной герметичности новообразованных включений может служить основой для использования их как реликтов минералообразующей среды.

Перенаполненные включения имеют очень важное генетическое значение. С помощью перенаполнения определяется относительный возраст действовавших эндогенных флюидов. Так как первичные включения распространены ограниченно и последовательность их образования установить трудно, явления перенаполнения играют главную роль при восстановлении деталей режима действия в координатах относительного времени флюидов различного состава и *PT*-параметров. Этому способствует обычно большая насыщенность кристаллов вторичными включениями.

Об относительном возрасте образования пересекающихся трещин можно судить, сравнивая форму, размеры, ориентирование и наполнение находящихся в них включений. Зафиксированные на рис. 6 пересечения вторичных и первичных включений однозначно показывают, что все залеченные трещины I—I более ранние, чем трещины II—II. Поэтому время действия минералообразующих растворов первых проявилось раньше вторых.

Не все пересечения трещин позволяют уверенно решать вопрос о их возрасте. Часто явления перенаполнения не наблюдаются или не четко выражены. Такие случаи можно объяснить, например, одновре-

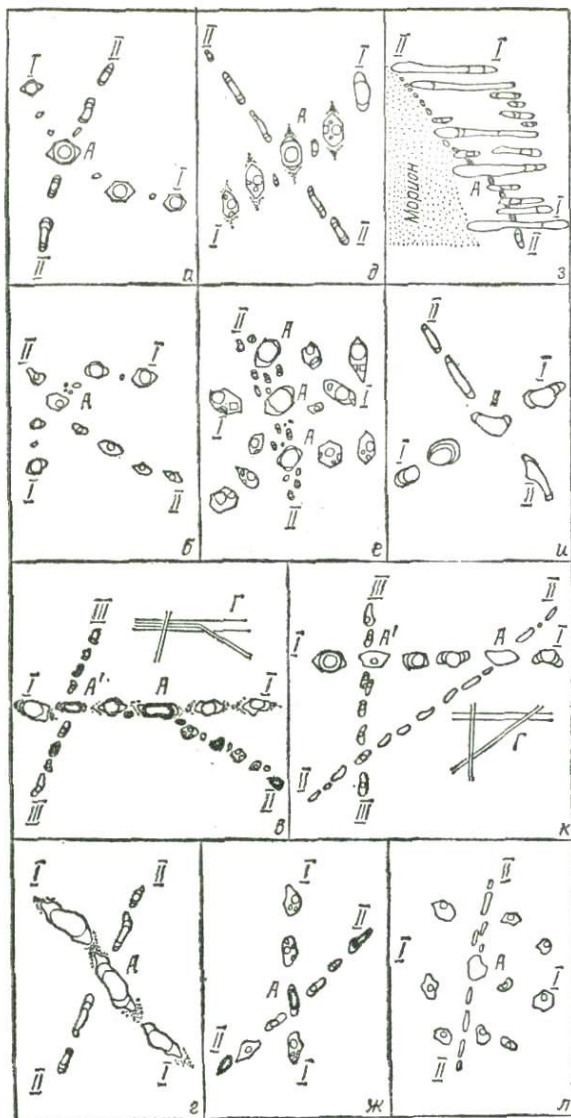


Рис. 18. Относительный возраст и свойства флюидных включений в кварце занорышевых пегматитов Вольны:

*a* — I — «сотовые» ( $L = 40 - 45\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 380 - 430^\circ \text{C}$  (г),  $pH = 6,3 - 6,9$ ), II — включения  $\text{CO}_2$  ( $L = 5 - 10\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 300 - 320^\circ \text{C}$  (г),  $pH = 8,2 - 9,2$ ); *b* — I — то же, что в *a*, II — газожидкие ( $L = 70 - 80\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 325 - 340^\circ \text{C}$  (ж),  $pH = 7,4 - 7,6$ ); *e* — I — растресканные с ореолом замутнения ( $L = 35 - 40\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 400 - 435^\circ \text{C}$  (г),  $pH = 8,0$ ), II — многофазные разнонаполненные ( $L = 30$  и  $75\%$ ,  $B = 5 - 10\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 400 - 550^\circ \text{C}$  (ж),  $370^\circ \text{C}$  (г),  $pH = 5,2$ ,  $\text{Fe}^{2+} = 7\%$ ), III — разнонаполненные ( $L = 5 - 10$  и  $75 - 80\%$ ,  $pH = 7,8 - 8,0$ ); *z* — I — то же, что в *b*, II — то же, что в *a*; *d* — I — многофазовые (с минералами-узичками или слитишками) растресканные ( $L = 20 - 30$  и  $70 - 75\%$ ,  $T_{\text{ГОМ}} = 550^\circ \text{C}$  (ж)), II — то же, что в *a*; *e* — I — многофазовые ( $L = 66 - 70\%$ ,  $pH = 5,2 - 5,4$ ), II — многофазовые разнонаполненные; *ж* — I — многофазовые ( $L = 50 - 55\%$ ,  $B = 7 - 8\%$ ).

менным (или почти одновременным) залечиванием пересекающихся трещин или другими причинами. В частности, иногда включение большого размера одной из трещин лежит на линии цепочки более мелких включений второй залеченной трещины, но перенаполнения большого включения не произошло. Такие соотношения включений, вероятно, свидетельствуют о более молодом возрасте трещин с большими включениями, иначе наблюдалось бы вскрывание и перенаполнение их. Этот непрямой способ установления возраста трещин менее точный.

Обычно в минералах наблюдается перенаполнение включений двух пересекающихся трещин. Уникально ценными являются взаимосвязанные перенаполнения включений трех трещин и более (иногда они находятся в одном поле зрения микроскопа). Такие случаи убедительно доказывают, насколько значительные изменения состава и свойств эндогенных флюидов могут быть в процессе формирования месторождений. Два таких пересечения приведены на рис. 18. Первый из них (рис. 18, в) показывает, что высокотемпературные флюиды, которым соответствуют включения с ореолами растрескивания трещины I—I, с течением времени сменились гетерогенными (кипящими) высокотемпературными высококонцентрированными растворами включений трещины II—II, которые в свою очередь уступили место флюиду трещины III—III, находившемуся также в состоянии двухфазового равновесия жидкость — пар. Понятно, что такое большое различие указанных флюидов не может свидетельствовать о резком внезапном изменении растворов, так как скрытый характер захвата среды в вакуоли позволяет фиксировать только определенные моменты процесса. Для выяснения внезапных изменений состояния флюидов имеются другие способы и объекты исследований, которые фиксируют непосредственно экстремальные моменты.

Во втором случае трехкратного пересечения трещин (см. рис. 18, к) показана последовательность проявления характерных для занорышевых пегматитов флюидов, насыщенных углекислотой, относительно низкотемпературных гидротермальных растворов. Здесь следует оговориться, что существенно газоподобные включения и включения, гомогенизирующиеся в газовую фазу, не являются однозначным индикатором агрегатного состояния флюидов с высоким удельным объемом. Существование двухфазового равновесия жидкость — газ и возможный способ захвата лишь обособленной газовой фазы во включения не способствуют конкретному решению этого вопроса.

---

$pH=5,2-5,4$ ), II — разнонаполненные ( $L=0-2$  и 85%,  $pH=7,8-8,0$ );  $\lambda-I$  — включения  $CO_2$  первичные, разнонаполненные ( $L=5,10, 80-85\%$  и др.,  $T_{гом} 300-320^\circ C$  (г),  $230-300^\circ C$  (ж),  $pH=8,2-9,2$ ), II — газоподобные ( $L=70-80\%$ ,  $T_{гом} = 240-270^\circ C$  (ж),  $pH=7,4-8,0$ );  $\mu-I$  — то же, что в а, II — существенно газоподобные ( $L=1-2\%$ );  $\kappa-I$  — то же, что в а, II — существенно газоподобные, III — газоподобные ( $L=95-97\%$ ,  $T_{гом} = 80-100^\circ C$  (ж),  $pH=6,0$ ,  $Ca^{2+}=7,6\%$ ,  $Mg^{2+}=4,3\%$ );  $\lambda-I$  — газоподобные ( $L=75\%$ ,  $T_{гом} = 225-270^\circ C$  (ж),  $pH=7,8-8,0$ ), II — существенно газоподобные ( $L=1-2\%$ ). I—III — последовательность образования включений от ранних к более поздним; А, А' — перенаполненные включения; Г — схема пересечения залеченных трещин; Л — наполнение включений водным раствором; В — содержание во включениях твердой фазы;  $T_{гом}$  — температура гомогенизации в жидкую (ж) или газовую (г) фазу;  $pH$  — значение  $pH$  раствора включений при нормальных условиях

Иногда в результате перенаполнения включения разбиваются на части или теряют свою начальную форму. Такие случаи очень редки, но они могут усложнять выявление как самих преобразований, так и действительных причин их. На рис. 19 показано пересечение первичных трубчатых включений сложными включениями  $\text{CO}_2 - G + L_1 + L_2$

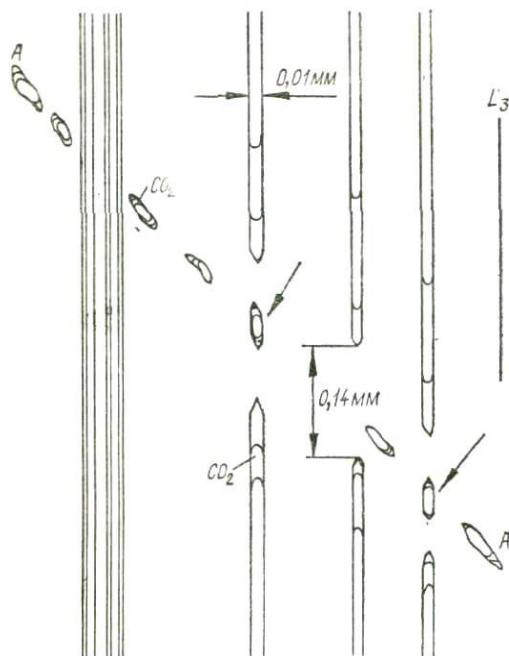


Рис. 19. Схема перенаполнения первичных трубчатых включений типа 6 в кварце растворами вторичных сложных включений углекислоты типа 8 (трещина AA) (объяснения в тексте)

сунке отмечено стрелкой). Описанные явления характерны для первичных трубчатых включений, распространенных в турмалине, апатите, берилле и др.

Редко при пересечении трещин наблюдается обратная описанной выше картина. Включения, вскрытые и образовавшиеся в новой трещине, объединяются в общую вакуоль. Обычно это наиболее заметно тогда, когда к объемному перенаполненному включению присоединяется плоская вакуоль секущей трещины.

(где  $G$  — газ,  $L_1$  — водный раствор и  $L_2$  — жидкая углекислота). Путь прохождения трещины обозначился не только мелкими вторичными включениями, но и разбиванием первичных включений на две части. Такое деление произошло лишь с очень тонкими волосовидными включениями ( $d < 0,01$  мм), а включения большего диаметра (левая часть рисунка) не претерпели таких изменений. Отмечается увеличение расстояния между разделенными включениями с уменьшением их толщины (от 0,14—0,24 мм при  $d \approx 0,01$  мм до 1 мм при  $d = 0,002 \div 0,003$  мм).

Интересно, что на месте пересечения нередко образуются мелкие включения, удлинение которых подчинено первичным трубчатым включениям (на рисунке отмечено стрелкой).

## **Вскрытие включений под действием внутреннего давления (взрывание, растрескивание)<sup>7</sup>**

Если давление, создаваемое флюидом внутри включения, превысит определенный предел, то происходит разрыв стенок и нарушение содержимого вакуоли. Этот эффект возможен как при повышении температуры, так и при резком снижении давления в среде, окружающей кристалл. Предельное значение внутривакуольного давления зависит от многих факторов и прежде всего от физических свойств минерала, размера, формы, фазового и вещественного состава включения [88, с. 134].

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования природного материала и искусственно выращенных кристаллов, показали, что существуют в основном два способа вскрытия включений при их нагревании: взрывание включений и растрескивание.

Первый способ характерен для породообразующих минералов (кварца, топаза, кальцита и др.). При взрывании включений трещины вскрытия соединяются с окружающим кристалл пространством. Это почти всегда сопровождается звуковыми эффектами и измельчением препарата на осколки или спайные пластинки. Замечено, что всегда, когда вскрытие происходит так бурно, включения имеют в своем составе жидкую углекислоту или находятся под значительным давлением других газов.

Второй способ вскрытия включений свойствен легкорастворимым минералам (галиту, сильвину и др.), но очень часто проявляется в кварце, барите, гипсе, кальците. Экспериментальные исследования на примере включений в натриевой селитре осуществили Г. Г. Леммлейн и М. О. Клия [126]. Под действием внутреннего давления вокруг включения образуется упругодеформированная область. Увеличение давления и переход границы прочности приводят к разрыву целостности кристалла и образованию одной или нескольких микроскопических трещин. Увеличение объема включения за счет этих трещинок приводит к мгновенному резкому падению давления. Поэтому трещинки обычно заканчиваются недалеко от включения на расстоянии нескольких диаметров его, не выходя на поверхность препарата. Они заживают, консервируя в виде субмикроскопических включений частички маточного раствора. Обычно упругая деформация решетки кристалла после такого преобразования включений остается и может обнаруживаться при наблюдении в поляризованном свете. Объем включения при перегреве увеличивается за счет субмикроскопических новообразованных вакуолей. Поэтому количество раствора, которое раньше приходилось на первичный объем полости включения, уменьшится. После охлаждения во включении, которое до нагревания было однофазовым, появляется газовый пузырек, объем которого в идеальном случае будет равен суммарному объему всех субмикроскопических включений залеченных трещинок (рис. 20).

<sup>7</sup> Написано совместно с Д. К. Возняком.

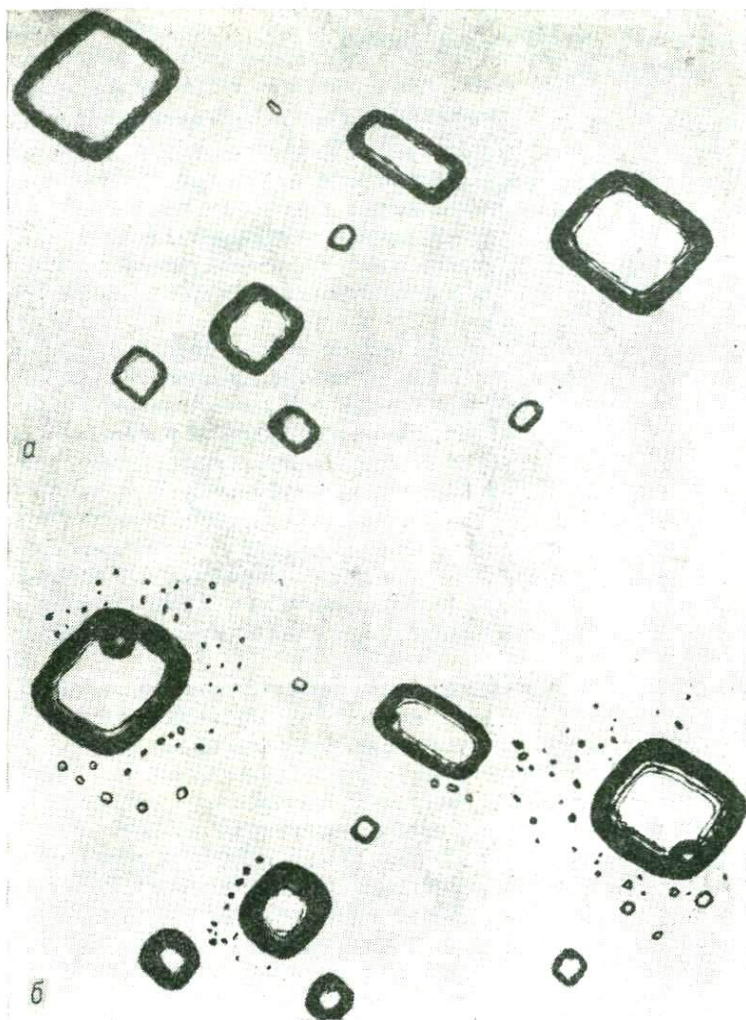


Рис. 20. Включения маточного раствора в кристалле натриевой селитры (а); те же включения после временного перегрева, растрескивания и образования ореола залеченных трещин (б)

Разница в способах вскрывания включений обусловлена не столько свойствами самих минералов, сколько особенностями проявления внутреннего давления включений, связанного с их составом. Очевидно, при наличии сжатых газов возрастание объема в результате возникновения мелких трещинок вокруг включений недостаточно для компенсации давления газов. Поэтому дробится весь образец с проявлением относительно сильного звукового эффекта. Наоборот, для падения давления в слабо сжимаемой жидкости достаточно незначительного уве-

личения ее объема за счет микроскопических трещинок. Поэтому разрывные деформации наблюдаются лишь непосредственно вокруг включений.

Правильность высказанной мысли подтверждается произведенными ниже несложными вычислениями. Покажем, насколько должен увеличиться объем включения за счет новообразованных трещин и соответственно снизиться его внутреннее давление для того, чтобы процесс расширения трещины прекратился. Если оперировать включениями равных размеров и формы в одном и том же минерале, то предельное давление взрыва должно быть величиной постоянной; для кварца, например, оно может быть равным 80 МПа [150]. Внутреннее давление газожидкого включения  $H_2O$  с общим удельным объемом  $\gamma = 1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , согласно справочным данным [177, с. 347], достигнет 80 МПа и растрескается при  $280^\circ \text{C}$  (начальное наполнение включения при  $20^\circ \text{C}$   $L = 84\%$ ,  $T_{\text{гом}} \approx 225^\circ \text{C}$ ). Можно предполагать, что возникновение в полости включения равновесия жидкость — пар и соответствующее снижение давления до 6,4 МПа (при  $280^\circ \text{C}$ ) прекратят продвижение трещины дальше в кристалле. Так как масса содержимого включения остается постоянной (трещина не выходит на поверхность кристалла), то относительное возрастание объема будет соответствовать отношению удельных объемов  $W_2 : W_1 = \gamma_2 : \gamma_1$  (здесь  $W_1$ ,  $\gamma_1$  и  $W_2$ ,  $\gamma_2$  соответственно начальные и конечные объемы включений и общие удельные объемы их содержимого<sup>8</sup>). По данным справочника [176], в результате спада давления от 80 до 6,4 МПа при  $280^\circ \text{C}$  общий удельный объем содержимого включения возрастает в 1,1 раза ( $\gamma_2 : \gamma_1 = 1,33 : 1,20$ ); следовательно, объем жидкого включения также должен возрасти в столько же раз.

Жидкогазовое включение  $H_2O$  общего удельного объема (например,  $3,39 \text{ см}^3/\text{г}$ ) будет гомогенизироваться в газовую фазу при температуре около  $370^\circ \text{C}$  и находиться под предельным внутренним давлением 80 МПа при  $600^\circ \text{C}$ . Пользуясь данными справочника [176, с. 349], аналогично предыдущему примеру находим, что, для того чтобы давление при растрескивании ( $600^\circ \text{C}$ ) снизилось до 6,4 МПа, необходимо возрастание объема полости в 19,8 раза ( $W_2 : W_1 = \gamma_2 : \gamma_1 = 67,3 : 3,39$ ).

Включение чистой  $CO_2$ , соответствующее по удельному объему рассмотренному выше включению  $H_2O$  ( $\gamma = 1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ ), достигнет давления 80 МПа при  $150^\circ \text{C}$  [176, с. 353]; растрескиваясь, его объем возрастет в 9,4 раза ( $W_2 : W_1 = \gamma_2 : \gamma_1 = 11,27 : 1,20$ ).

Интересно, что включения  $CO_2$  по величине возрастания объема при растрескивании близки к включениям  $H_2O$  существенно газовым и включениям, гомогенизирующимся в газовую фазу, несмотря на то что исходные параметры их близки к газожидким включениям  $H_2O$  (табл. 2).

Таким образом, для того чтобы приостановилось распространение трещин разрыва вокруг включений  $H_2O$  сравнительно невысокой

<sup>8</sup> Общий удельным объемом включения называется отношение всего объема вакуоли к суммарной массе фаз.

плотности и  $\text{CO}_2$  различного наполнения, требуется увеличение их объема за счет присоединяющихся трещин на один порядок больше, чем для газовой-жидких включений высокой плотности. Последние присоединяют трещины разрыва, объем которых составляет менее 10% начального объема включений. Поэтому первые из названных включений при их нагревании взрываются с четким звуковым эффектом и разрушением зерна минерала, вторые, наоборот, дают незаметные звуковые сигналы и сохраняют начальное содержимое в объеме новой полости, которая не достигает поверхности зерна минерала.

Таблица 2. Увеличение объема полостей включений за счет присоединяющихся трещин оптимального размера, не достигающих поверхности кристалла

Номер включения	Содержимое включения	Условия начала растрескивания			Условия окончания растрескивания			Увеличение объема $W_2 : W_1$
		Давление, МПа	Температура, °C	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	Давление, МПа	Температура, °C	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	
1	H <sub>2</sub> O	80	280	1,20	6,4	280	1,33	1,1
2	H <sub>2</sub> O	80	600	3,39	6,4	600	67,3	19,8
3	CO <sub>2</sub>	80	150	1,20	6,4	150	11,27	9,4
4	H <sub>2</sub> O	80	200	1,094	5,0	200	1,153	1,06
5	CO <sub>2</sub>	80	200	1,35	5,0	200	17,06	12,6
6	CO <sub>2</sub>	80	600	2,55	5,0	600	33,22	13,0
7	H <sub>2</sub> O	80	360	1,38	5,0	360	53,18	38,5

Изменение параметров *PTV* включений (табл. 2) иллюстрируется точечными линиями на *PT*-диаграммах H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> (рис. 21, 22). Из их анализа вытекает, что реактивная способность включений в отношении расширения объема при перегреве включений определяется в итоге величиной прироста давления на единицу изменения удельного объема, т. е. наклоном изохор по отношению к оси давлений. Этим, в частности, объясняется близкий характер взрывания включений углекислоты и жидкогазовых водных. Необходимо отметить, что значение нижнего предела внутреннего давления во включении, при котором развитие трещины прекращается, принято до некоторой степени произвольно. По-видимому, давление 5—6 МПа не превышает реальных пределов; скорее всего продвижение трещины прекратится при более высоких давлениях. Если это не так, то распространение трещины будет продолжаться дальше, особенно интенсивно при фазовом переходе жидкость — пар в условиях сохраняющегося давления (табл. 2, включение 7). Однако упомянутое допущение, так же как и другие принятые нами, не может повлиять на вывод о принципиальных различиях в характере проявления растрескивания включений разного состава и удельного объема при их перегреве<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Перегревом включения принято называть превышение температуры нагревания включений над температурой его гомогенизации; это понятие распространяется и на нагревание включения после его растрескивания.

Учет многочисленных факторов, определяющих условия взрывания (растрескивания) включений, сложен, в связи с чем пока нет полно отражающего их математического выражения. Согласно М. О. Клини и Г. Г. Леммлейну [105], величина внутреннего давления во включениях,

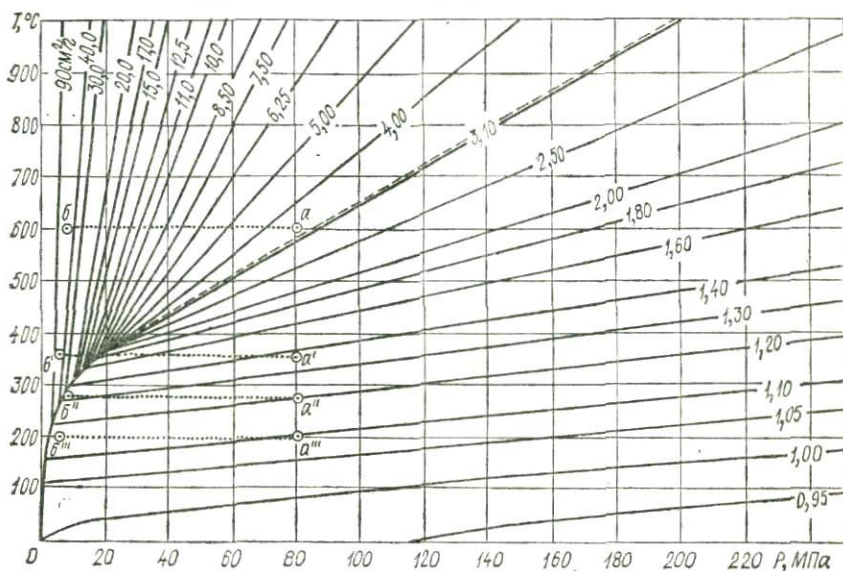


Рис. 21.  $PT$ -диаграмма  $H_2O$  с изолиниями удельных объемов (построена по данным (Г. Кеннеди [176])). Точечными линиями показано снижение давления во включениях при их изотермическом растрескивании

необходимого для разрушения вещества кристалла, вычисляется по формуле

$$P_{вн} = P_{нар} + \frac{4}{3} \sigma_{вр} - \frac{4}{3} \sigma_{вр} \left( \frac{b}{a} \right)^3, \quad (1)$$

где  $P_{нар}$  — внешнее давление;  $\sigma_{вр}$  — механические свойства минерала;  $a$  — размер образца;  $b$  — размер включения.

Нами [103] на основании изучения взрываемости включений с жидкой углекислотой установлено, что максимальное внутреннее давление приближается к постоянной величине и равно 55—65 МПа или больше (в зависимости от формы и размера вакуолей).

По  $PT$ -зависимостям растворов жидких включений, захваченных при росте искусственного кварца, и температурам начала взрывания определено минимальное давление, возникающее во включениях при их взрыве и составляющее 80—85 МПа [150, 180, 188].

Ю. Н. Пашков и Г. О. Пилоян [160] вывели уравнение, связывающее критическое давление внутри полой сферы ( $P_{кр}$ ), радиус включения ( $R_1$ ), расстояние от центра до внешней стенки включения ( $R_2$ ) и критическое напряжение на взрыв ( $\sigma_{кр}$ ):

$$P_{кр} = \frac{2\sigma_{кр}(L^3 - 1)}{2 + L^3}, \quad \text{где } L = \frac{R_2}{R_1}.$$

Если уравнение (1) использовать для оценки давления ( $P'_{\text{вн}}$ ), необходимого для взрывания полостей при  $a \gg b$ , т. е. для формирования растресканных включений, то оно примет вид

$$P'_{\text{вн}} = P_{\text{нар}} + \frac{4}{3} \sigma_{\text{вр}},$$

так как выражением  $\frac{4}{3} \sigma_{\text{вр}} \left(\frac{b}{a}\right)^3$  можно пренебречь. Из этого следует, что для кристаллов, находящихся лишь под всесторонним давлением минералообразующего раствора, взрывание жидких включений возмож-

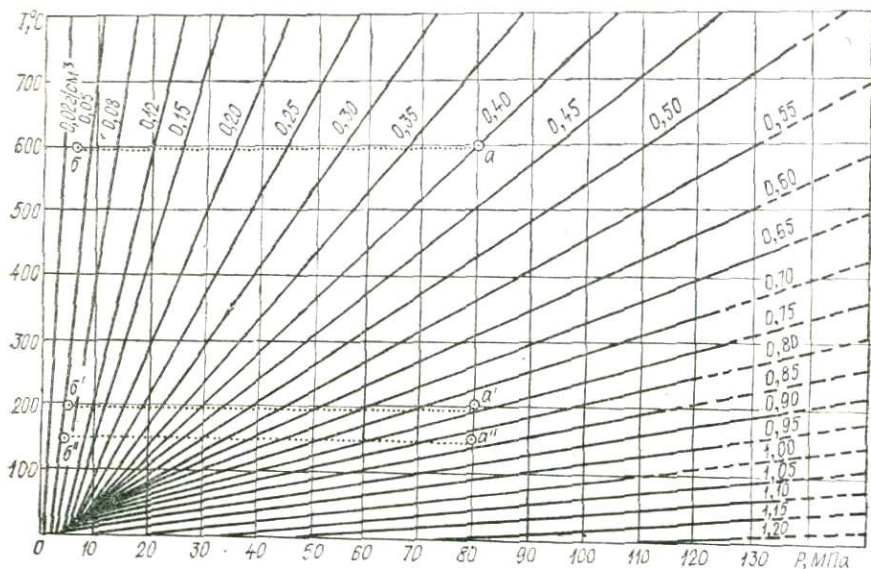


Рис. 22.  $PT$ -диаграмма  $\text{CO}_2$  с изолиниями плотности (построена по данным Г. Кеннеди [176]). Точечные линии — те же, что на рис. 8.

но только в том случае, если разница между давлением раствора включения и внешним равна определенной положительной величине  $\Delta P$ :

$$\Delta P = P'_{\text{вн}} - P_{\text{нар}}. \quad (2)$$

Для зерен кварца  $\Delta P$  (при  $P_{\text{нар}} = 0,1$  МПа,  $T = 300-400^\circ$ , размере включений  $0,08-0,5$  мм), полученное экспериментальным путем [150, 180, 188], соответствует минимальной величине предела прочности на разрыв (85 МПа) [197]. Интересно, что близкое значение  $\Delta P$ , но для включений, находящихся в кристаллах ( $a \gg b$ ), получим при использовании формулы (1), если  $\sigma_{\text{вр}}$  — минимальное значение предела прочности на разрыв.

Из уравнения (2) следует, что взрывание включений может происходить двумя путями: а) при повышении внутреннего давления во включениях ( $P'_{\text{вн}}$ ), т. е. повышении температуры минералообразования (перегрев); б) вследствие падения внешнего давления растворов ( $P_{\text{нар}}$ ).

Оба способа взрывания включений могут иметь место в природе, и задача исследователя состоит в том, чтобы для конкретного геологического объекта обосновать  $PT$ -условия их возникновения. Часть раствора включения при растрескивании консервируется в виде дочерних включений в залеченных трещинах разрыва, нарушая при этом его начальную плотность. Рассмотрим зависимости между температурами гомогенизации включений воды различного наполнения, находящихся

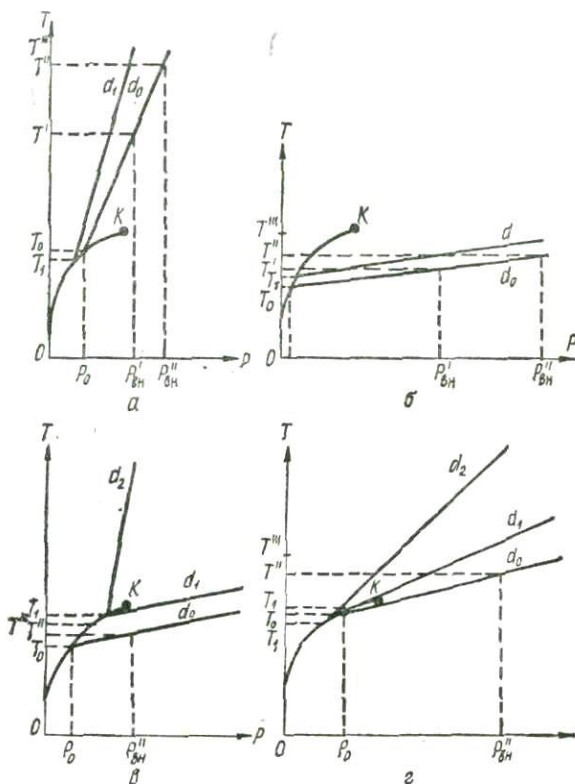


Рис. 23. Зависимость между  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T'$ ,  $T''$ ,  $T'''$  включений воды, растрескивание которых произошло вследствие кратковременного повышения температуры (объяснения в тексте)

лишь под внешним давлением минералообразующего раствора и образовавшихся при кратковременном перегреве (рис. 23). Такой анализ делает возможным восстановление  $PT$ -условий растрескивания жидких включений по их изменениям. Измененное в процессе растрескивания включение, вслед за Г. Г. Леммлейном, мы называем материнским; включения, возникшие при залечивании трещин разрыва раствором материнского включения, — дочерними;  $T_0$ ,  $P_0$  — соответственно температура и внутреннее давление раствора в момент гомогенизации включения до растрескивания;  $T_1$  — температура гомогенизации

материнского включения;  $T_1'$ ,  $P_{\text{вн}}'$  — соответственно температура и внутреннее давление раствора включения в момент разрыва его полости при внешнем давлении 0,1 МПа;  $T''$ ,  $P_{\text{вн}}''$  — минимальная температура и давление раствора внутри включения в момент растрескивания при внешнем давлении минералообразующего раствора;  $T'''$  — наибольшая температура, которую претерпели растресканные включения;  $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  — изохоры соответственно нерастресканного и растресканных включений.

**Включения, которые при внешнем атмосферном давлении взрываются выше температуры гомогенизации ( $T' > T_0$ ).** 1. Включения до растрескивания гомогенизировались в газовой фазе. Как видно из диаграммы (рис. 23, а), при температуре  $T'$  во включении будет достигнуто определенное критическое давление  $P'$  и оно растрескается (внешнее давление 0,1 МПа). Вследствие приращения полостью включения какого-то объема плотность раствора уменьшится ( $d_1$ ). Залечивание трещины разрыва с образованием дочерних включений (для примера температуры гомогенизации материнского и дочерних включений равны) приведет к тому, что температура гомогенизации материнского включения ( $T_1$ ) будет меньше не только минимальной температуры растрескивания ( $T''$ ), но и температуры гомогенизации включения до растрескивания ( $T_0$ ), т. е.  $T' > T_0 > T_1$ .

Внешнее давление растворов увеличивает температуру растрескивания включений. При этом температура начала растрескивания соответствует минимальной температуре природного растрескивания включений ( $T''$ ), которая выше  $T$ . Разница между ними тем больше, чем выше внешнее давление и меньше плотность раствора включений.

Природный нагрев ( $T'''$ ) системы минералообразования может быть выше температуры ( $T''$ ) начала растрескивания включений при определенном внешнем давлении. Поэтому  $T''' > T'' > T' > T_0 > T_1$ .

2. Более сложная зависимость между  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T'$ ,  $T''$ ,  $T'''$  существует для включений, гомогенизирующихся до растрескивания в жидкую фазу:

а) при растрескивании не происходит изменение агрегатного состояния растворов во включении (рис. 23, б):  $T' < T'' < T''' > T_1 > T_0$ . Когда ореолы растрескивания очень малы, начальная плотность раствора почти не изменяется и  $T_1 \geq T_0$ , т. е. растресканные включения можно использовать для суждений о температуре его захвата. Если ореолы растрескивания значительные, то  $T_1$  будет существенно выше  $T_0$  и может приближаться к  $T'''$ . Величина ореолов растрескивания включений при прочих равных условиях будет определяться разницей  $T''' - T''$ ;

б) при температуре растрескивания раствор включения становится гетерогенным (рис. 23, в):  $T_1 > T''' > T'' > T' > T_0$ . В зависимости от первичного наполнения включения и величины приращенного им объема, материнское включение может гомогенизироваться уже в газовой фазе ( $d_2$ );

в) при температуре растрескивания раствор включения становится газовым (рис. 23, г):  $T' < T'' < T''' > T_1$ ,  $T_0$ ; при этом  $T_1 > T_0$

или  $T_1 < T_0$  в зависимости от приращенного объема растресканным включением и начальным его наполнением (изохоры  $d_1$  и  $d_2$ ).

**Включения, которые при внешнем атмосферном давлении взрываются, не достигнув гомогенного состояния ( $T' < T_0$ ).** Аналогично предьдущему можно обосновать зависимость между  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T'$  и  $T''$  для включений, минимальная величина перегрева ( $T' - T_0$ ) которых имеет отрицательное значение. При внешнем давлении минералообразующих флюидов температура взрыва ( $T'''$ ,  $T''$ ) может быть выше  $T_0$ , и в таком случае будут справедливы ранее выведенные между ними зависимости.

Из анализа условий растрескивания жидких включений следует:

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

2. Температуры гомогенизации материнских включений ( $T_1$ ) с незначительными ореолами дочерних включений близки к температурам гомогенизации включений до растрескивания ( $T_0$ ). При этом в зависимости от начального наполнения включений  $T_1 > T_0$  или  $T_1 < T_0$ .

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 фазу свидетельствует об аналогичном процессе и перед растрескиванием, в то время как гомогенизация в газовую фазу 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 аутигенность [18] раствора растресканного включения по отношению к содержащему его минералу. Этот вывод приобретает важное значение при изучении растресканных включений неводных растворов.

Морфология включений, претерпевших растрескивание, определяется в основном характером расположения трещин разрыва вокруг них. Сами полости включений обычно мало изменяют свою форму. Как правило, залеченные трещины хорошо видны благодаря скоплениям микроскопических или субмикроскопических дочерних включений. Иногда залечивание трещин бывает неполным и тогда материнские включения по периферии становятся сложно разветвленными, имеют взлохмаченный вид. Незалеченные закрытые трещины встречаются очень редко. Это, например, трещины в кальците, которые возникают вокруг включений большого размера при замерзании раствора под действием низких температур приполярных районов.

Растресканные включения, по существу, изучались только в кварце и спорадически в других минералах (флюорите, кальците, берилле). В кварце наблюдаются ориентированные и неориентированные залеченные трещины. Первые обычно содержат субмикроскопические дочерние включения и находятся в плоскостях, параллельных граням

призмы  $\{11\bar{2}0\}$ , отрицательного и положительного ромбоэдров. Они находятся вокруг включений, форма которых близка или отвечает отрицательным кристаллам. Вторые приурочены к включениям неправильной формы и образовались при заживлении неправильных поверхностей трещин разрыва, реже плоскостей без определенной ориентировки.

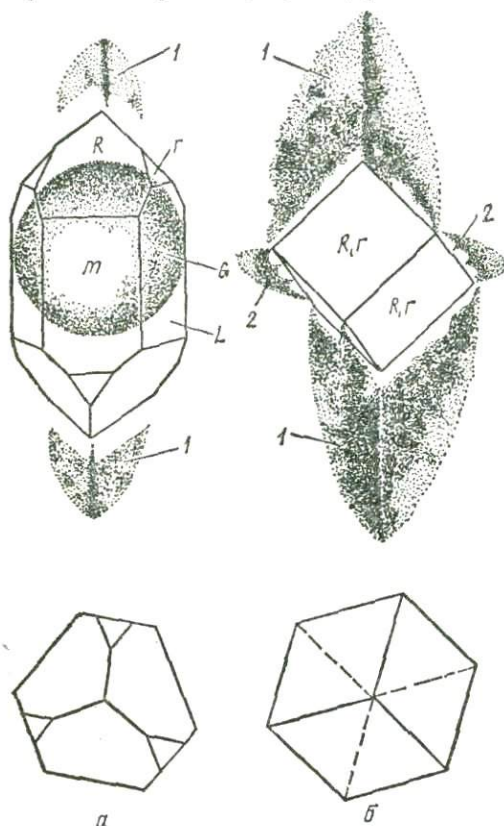


Рис. 24. Размещение и форма залеченных трещин разрыва вокруг отрицательных кристаллов призматического (а) и ромбоэдрического (б) габитусов:

1 — субмикроскопические дочерние включения, находящиеся в плоскостях, параллельных граням призмы  $\{11\bar{2}0\}$ ; 2 — те же включения, расположенные параллельно грани  $\{10\bar{1}1\}$  отрицательного ромбоэдра

кроме тригонального пучка находятся еще две залеченные плоскости, параллельные грани  $\{10\bar{1}1\}$  отрицательного ромбоэдра. Трещины разрыва, параллельные граням положительного ромбоэдра, возникают в исключительных случаях, когда включения расположены близко один возле другого и значительный перегрев сильно деформирует вещество кварца, находящееся между ними, с образованием ромбоэдрических блоков. Измеренные на федоровском столике их межгранные углы

Ориентировка трещин разрыва вокруг жидких включений в кварце определяется не только структурой минерала, но и формой включений, их взаимным расположением. Так, если материнское включение — отрицательный кристалл призматического габитуса, то дочерние включения находятся лишь в плоскостях, параллельных граням призмы  $\{11\bar{2}0\}$ . В плане — проекция на  $(0001)$  — эти плоскости имеют вид тригональных пучков и совпадают с ребрами, образованными гранями положительного ромбоэдра. Ось пучка совпадает с оптической осью минерала. Тригональный пучок трещин разрыва одной вершины жидкого включения повернут на  $60^\circ$  относительно другой (рис. 24). Форма таких включений соответствует отрицательным кристаллам с «колпаками», описанными Г. Г. Леммлейном [116]. Вокруг включений псевдокубической формы, образованной гранями положительного ромбоэдра,

равны  $94 \pm 30$  и  $86^\circ \pm 30^\circ$ . Интересно, что растресканные включения этих участков также имеют ромбоэдрическую (псевдокубическую) форму. Как и в предыдущих случаях, здесь также присутствуют тригональные пучки залеченных трещин разрыва. Вокруг включений неправильной формы трещины разрыва обычно представлены неправильными поверхностями; иногда вокруг них наблюдаются тригональные пучки трещин разрыва.

Размеры и форма трещин разрыва, величина дочерних включений, форма материнских включений зависят от: а) величины природного перегрева [126]; б) размеров, формы и взаимного расположения включений. Кроме того, абсолютные размеры дочерних включений зависят и от расположения их в трещине разрыва.

Иногда некоторые включения одной залеченной трещины слабо растресканы. Это обусловлено лишь различием в форме, величине и взаимном расположении включений, так как внешние факторы, вызывающие растрескивание, идентичны. Плотность раствора во включениях трещины одинакова, и лишь температуры гомогенизации растресканных включений несколько выше.

Находящиеся рядом включения при растрескивании часто соединяются трещинами разрыва. После их залечивания образуются включения сложной формы или различного наполнения. Отмечены также включения, вокруг которых имеются лишь дочерние включения больших размеров, а такой характерный признак, как ореол субмикроскопических включений, отсутствует. Участки трещин разрыва, непосредственно прилегающие к современной полости материнского включения размером 0,1—0,4 мм, часто содержат относительно большие дочерние включения с отчетливо различимым фазовым составом. Их количество возрастает с увеличением размеров материнских включений. Термометрическое изучение таких включений позволяет выявить истинные температуры залечивания трещин разрыва.

Г. Г. Леммлейн и М. О. Кляя [126] указали, что трещины разрыва вокруг включений при их перегреве обычно ориентируются параллельно спайности кристалла или, в общем случае, перпендикулярно к направлениям с наименьшим сцеплением. Интересно сравнить наиболее часто встречающиеся направления спайности кварца с ориентировкой плоскостей, в которых находятся дочерние включения.

Г. В. Фернберг [197] теоретически рассмотрел возможность получения несовершенной спайности в кварце и наметил следующий порядок ее уменьшения:

$R$	$r$	$m$	$c$	$a$	$s$	$x$
$(10\bar{1}1)$	$(01\bar{1}1)$	$(10\bar{1}0)$	$(0001)$	$(11\bar{2}0)$	$(11\bar{2}1)$	$(51\bar{6}1)$
1	2	3	4	5	6	7

Как видим, спайность по призме  $a$  стоит лишь на пятом месте, а наиболее часто встречаемые плоскости разрыва вокруг включений параллельны граням призмы  $\{11\bar{2}0\}$ , реже отрицательного и положительного ромбоэдров, по которым лучше всего проявлена спайность и силы сцепления в направлениях, перпендикулярных к ним, наименьшие. Закономерное размещение трещин разрыва с субмикроскопическими вклю-

чениями отмечено также вокруг первичных включений стекла в высокотемпературном кварце эффузивных пород [122]. Сведения о форме растресканных включений в других минералах почти отсутствуют, что отрицательно сказывается на качестве расшифровки истории становления геологических объектов.

Ореолы растрескивания вокруг включений дают возможность получать дополнительные данные о ходе температурного режима минералообразования. Сам факт растрескивания свидетельствует об эпизодах повышения температуры или внезапного падения давления на фоне общей картины равномерной эволюции *PT*-параметров. Температуры гомогенизации дочерних включений ореолов растрескивания могут показать действительные температуры залечивания трещин разрыва, так как образование таких включений при гомогенном их захвате происходило в условиях двухфазового равновесия жидкость — газ (пар). Детальное изучение взаимоотношения ореолов растрескивания, зон роста кристаллов и генетических типов включений позволяет устанавливать относительный возраст действия высокотемпературных растворов и им соответствующих включений. Сами по себе преобразованные растрескиванием включения в некоторых определенных случаях могут использоваться для определения *PT*-условий кристаллизации [18]. Эти и другие вопросы освещаются также в разделе о генетическом значении преобразованных включений.

### **Изменение формы включения (расшнуровывание, отложение материала на стенках вакуоли, формирование отрицательных кристаллов)**

Возникающие в процессе кристаллизации тонкие трещины в минералах, заполненные маточным раствором, являются неравновесными системами, которые имеют избыток поверхностной энергии. Залечивание их происходит вследствие сброса свободной энергии согласно принципу Кюри — Вульфа [118]. Эксперименты Г. Г. Леммлейна и М. О. Клини [125] показывают, что в результате дендритного роста полость трещины делится на изолированные участки, в которых консервируется маточный раствор. Эти полости-включения в кристалле самопроизвольно преобразуются и приобретают более устойчивую равновесную форму. Идеальной формой для них, имеющей минимум поверхностной энергии, является отрицательный кристалл, т. е. ограниченная полость, элементы морфологии которой отвечают (с учетом симметрии) кристаллографическим формам минерала-хозяина, который мог образоваться в условиях равновесия с маточным раствором. Если преобразование включений происходит при падении температуры, то они могут разделяться (расшнуровываться) так, что газовый пузырек или выпавшие ранее из раствора кристаллики попадают в одну из изолированных частей включений, а гомогенный раствор — в другую. В результате при комнатной температуре включения одной и той же залеченной трещины будут иметь разный фазовый и вещественный состав и покажут разные температуры гомогенизации (рис. 25). Форма включения и состав его содержимого могут изменяться вследствие отложе-

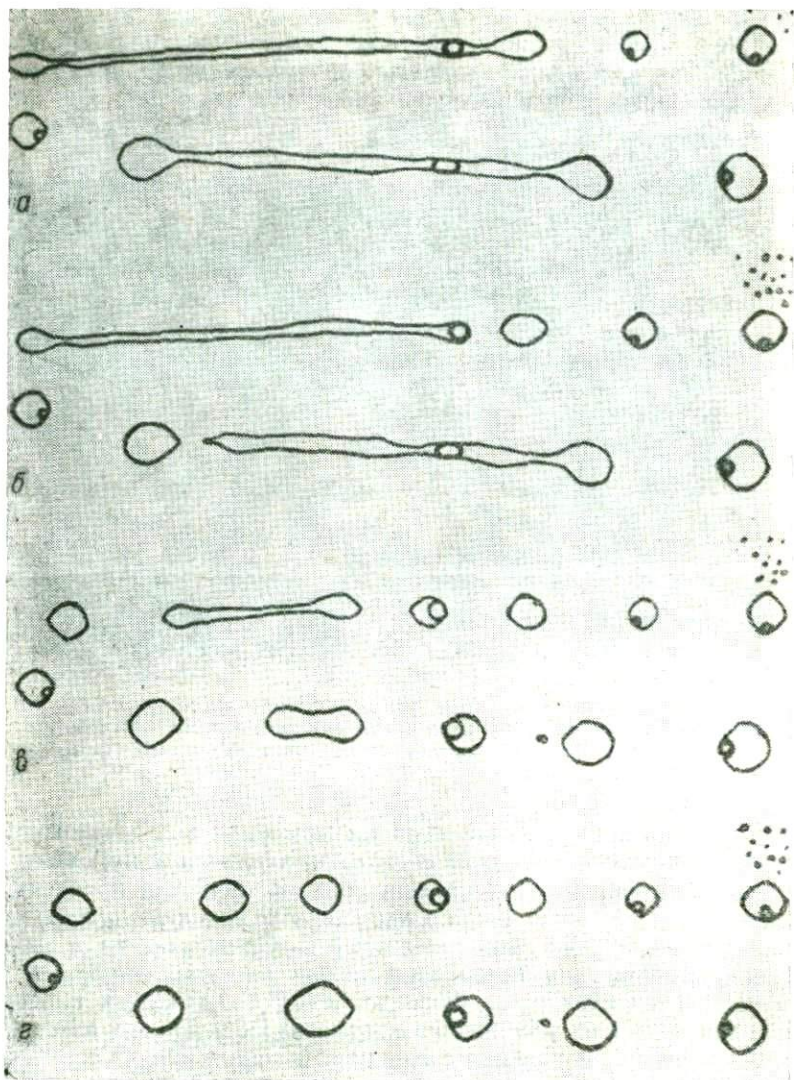


Рис. 25 Посттермодинамическое превращение (расшнуровывание) включений в натриевой селитре, ув. 275:

а — снято после охлаждения препарата от  $100^{\circ}\text{C}$  до комнатной; б — снято через 3 ч после охлаждения. в — через 8 ч; г — через 21 ч

ния из раствора родственного минералу вещества на стенках вакуоли. Первые сведения о наличии каемок отложенного материала опубликованы Г. Г. Леммлейном [116] и Н. П. Ермаковым [63]. Широкие каемки вокруг включений в топазах, составляющие 50—70% объема вакуоли, Г. Г. Леммлейн [116] объясняет отложением из раствора включений после его консервации [116]; эти каемки, по Н. П. Ермакову [63], образова-

лись еще в процессе формирования включения до его замыкания. Он считал, что визуально замеченные очень тонкие полоски по периферии включений в кварце, топазе и других минералах могут растворяться при нагревании и образовываться вновь при охлаждении. Широкие каемки таким изменениям не подвергались.

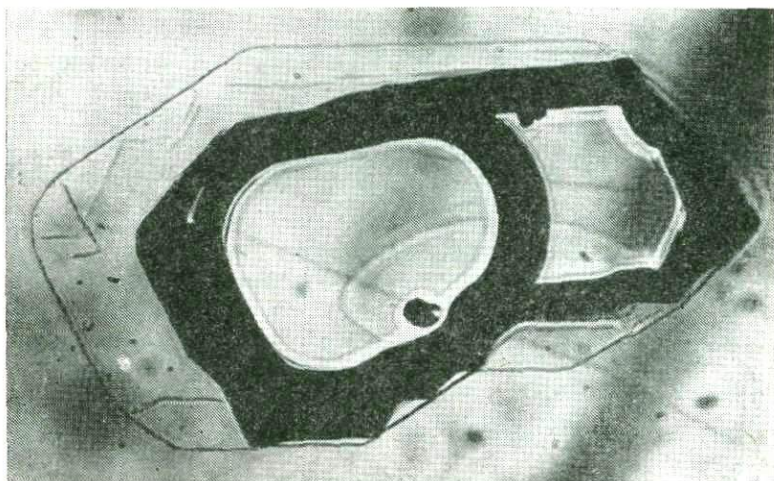


Рис. 26. Включение в топазе, расположенное в плоскости спайности кристалла, ограничено со всех сторон световой полоской. Показатель преломления внутренней каемки ниже светопреломления основной части кристалла. Ув. 300

Специально поставленные нами эксперименты с продолжительным нагреванием включений (до 23 суток) при равных или несколько превышающих гомогенизацию температурах не показали изменений ни в форме полостей (в том числе и окруженных каемками), ни в их начальных температурах гомогенизации [88]. Однако опыты в автоклавах под высоким для препаратов топаза внешним давлением газа (300 МПа) и температурами, близкими к  $700^{\circ}\text{C}$ , привели к плавлению стенок вакуолей и их увеличению в размерах [128]. Позже нами вместе с Д. К. Возняком включения с каемками в топазе (рис. 26) изучались детально [20, 22]. Установлено, что ранневторичные и первичные включения этого типа образовались из гетерогенного (кипящего) раствора. Поэтому температура и давление гомогенизации включений гомогенного захвата ( $370 - 415^{\circ}\text{C}$ ;  $30 - 40$  МПа) отвечают действительным условиям кристаллизации и нагревание их с целью восстановления первичных параметров до  $700^{\circ}\text{C}$  нецелесообразно. Это подтверждается исследованиями во многих кристаллах топаза сингенетических групп включений, твердые фазы в которых оказались не аутигенным, а ксеиогенным материалом (см. рис. 3). Кроме того, относительный объем топаза, отделенного световой полоской вокруг включений одного типа, может колебаться в широких пределах и составлять от 0 до 200%

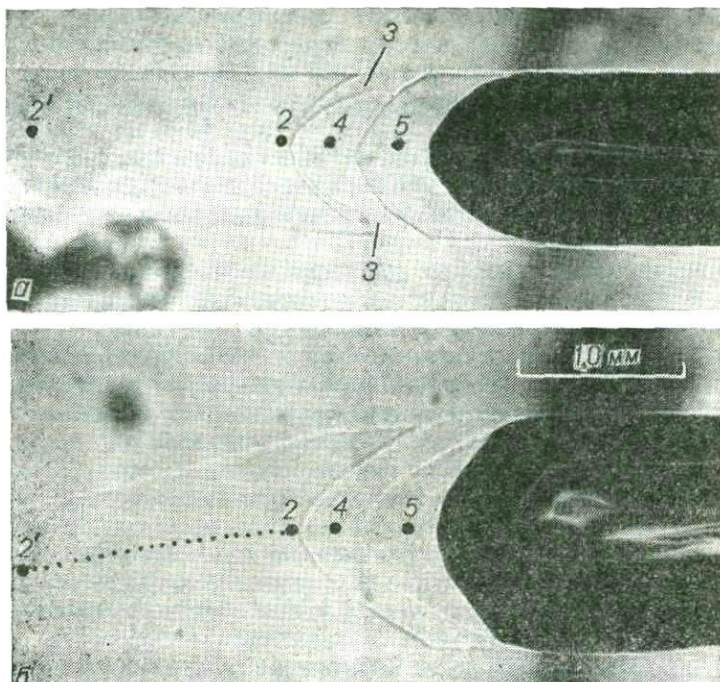


Рис. 27. Зависимость формы и расположения вещества топаза, перетолженного раствором первичного жидкогазового включения, от изменения температуры и времени (см. рис. 28). Показана лишь часть полости включения, его газовая фаза (темное):  
 а — вид в плоскости (001); б — то же в плоскости (010)

объема современной полости включения. Имеются случаи обособления двух или нескольких первичных включений одной общей световой полоской. В препаратах, изготовленных нормально к спайности, современная полость всегда выходит за пределы топаза, отделенного световыми полосками. Грань с (001) полости как бы «упирается» в основное вещество топаза (рис. 27, 28). Эти факты отрицают возможность отложения материала полосок из изначально пересыщенного, сильно концентрированного по отношению к топазу раствора изолированных в то

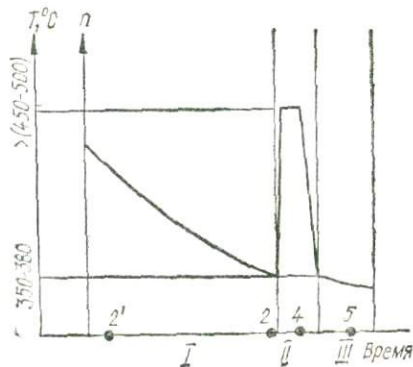


Рис. 28. Зависимость показателя преломления  $n$  перетолженного вещества от температуры и времени:

1 — 5 — зоны топаза разного светопреломления:  $n_4 > n_1 > n_3 > n_2$ ;  $n_1 > n_3$  (см. рис. 27); зона 4 фиксирует время повышения температуры, отразившееся в более высоком ее светопреломлении; I—III — периоды перетолжения топаза

время включений. Вряд ли кристаллизация происходила в «застойных» условиях еще не изолированного от окружающего флюида включения [63]. Факты свидетельствуют о том, что кристаллизация более низкопреломляющего топаза ( $n < 0,001$ ), окружающего включение, происходила в изолированном пространстве полости за счет переотложения минерала под действием факторов, направленных на достижение минимума свободной энергии отрицательного кристалла. Это отвечает закономерностям, установленным Г. Г. Леммлейном для включений в легкорастворимых солях.

По нашему мнению, процесс достижения изолированным в кристалле включением равновесного состояния отрицательного кристалла происходил постепенно и наиболее активно в условиях высоких температур, угасая и приостанавливаясь вовсе с понижением температуры, не приобретая обычно идеальной формы полностью ограниченной полости. Очевидно, дендритное зарастание капиллярной трещины с образующимися позже вторичными включениями в первый этап происходило сравнительно быстро, подобно тому как очень быстро развиваются дендриты в выклинивающейся части трещины в легкорастворимой соли [125]. Ему соответствовало разделение полости тонкой трещины на изолированные включения, ограниченные прямыми участками смыкающихся дендритов. Последние и создали правильное ограничение контуров полости, отмеченных теперь внешними световыми полосками. Далее вещество переотлагалось в замкнутом пространстве (второй этап). Но и опять центры роста возникали в нескольких местах неравновесной уплотненной полости включения, вследствие чего происходило зарождение и рост дендритоподобных индивидов, создающих картину «зубчатых» ограничений. Об этом свидетельствуют промежуточные зубчатые полоски внутри топаза окаймления (см. рис. 26). Второй этап, однако, происходил в условиях понижения температуры и увеличения толщины полости включения, резко снижающих скорость роста дендритоподобных выступов [125]. Кристаллизация их практически совершенно прекратилась позже, не позволив прийти полости включения к равновесной форме отрицательного кристалла.

### **Перемещение включений в градиентном тепловом поле**

Необычное явление перемещения жидкого включения в кристалле натровой селитры в направлении к источнику тепла впервые отметил Г. Г. Леммлейн [122]. В дальнейшем Я. Е. Гегузин [29] на примере NaCl, KCl изучил процесс изменения формы включений и скорости их перемещения в термоградиентном поле.

Хотя скорости такого преобразования для природных минералов значительно меньше, чем для экспериментально изучаемых солей, длительность природных процессов позволяет заметить следствия его проявления. Так, молочно-белый кварц ядра занорышевых пегматитов Вольни в зонах трещиноватости, температура минералообразующих растворов в которых была выше температуры 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.

### Генетическое значение преобразованных включений

Некоторые исследователи [66, 67] категорически отрицали значение постгенетически преобразованных включений для получения информации об условиях минералогенеза. В настоящее время происходит постепенная переоценка их взглядов [70, с. 40—43]. Однако в минералогенетической практике важная информация о генезисе минералов и их сообществ по результатам исследования включений растресканных, перенаполненных и претерпевших изменение формы пока используется очень мало. В связи с этим ниже приведены примеры, показывающие высокую результативность целенаправленных исследований преобразованных включений в минералах пегматитов Воьлини, которые проводились нами совместно с Д. К. Возняком.

Метод определения относительного возраста пересекающихся трещин по находящимся в них включениям широко использовался нами на геологических объектах Воьлини и Донбасса [91, 103]. Кристаллы кварца и топаза, где наблюдается четкая индивидуализация сообществ вторичных включений, наиболее благоприятны для восстановления последовательности возникновения разновозрастных включений. Нормально сформированные крупные кристаллы кварца из пегматитов Воьлини имеют зональное строение. От центра кристалла к его периферии выделяются зоны кварца: 1) ледяного, дымчатого и мориона или 2) «сотового» (результат залечивания трещин усадки при переходе модификаций высокотемпературной в низкотемпературную), ледяного, дымчатого и мориона (рис. 29). Переходы к дымчатой и морионовой окраске постепенные, а от «сотового» к ледяному и дымчатому — резкие. Кроме того, кристаллы (а также плитчатые обломки блокового кварца) в местах механических повреждений регенерируются бесцветным прозрачным кварцем. Бесцветный кварц образует также тонкую внешнюю зону кристаллов. Редко грани кристаллов имеют очень тонкую прерывистую рубашку аметиста.

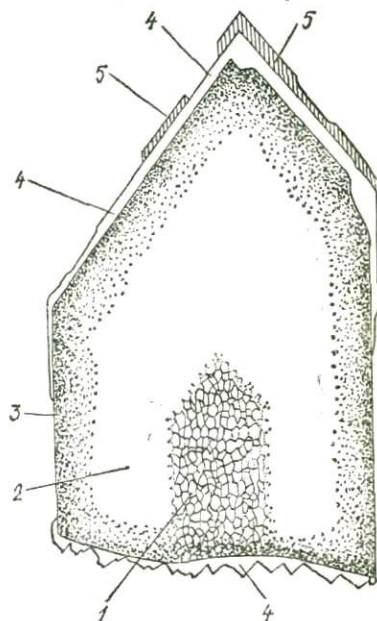


Рис. 29. Схема зонального строения кристаллов мориона занорышевых пегматитов Воьлини:

1 — «сотовый» кварц; 2 — ледяно-прозрачный кварц; 3 — морион; 4 — бесцветный кварц регенерации; 5 — аметистовидный кварц

Таблица 3. Характеристика свойств разновозрастных типов жидких включений в кварце

Генерация кварца, которая еще содержит включения данного типа	Тип включений	Свойства и состав включений, рассматриваемых в возрастной последовательности
Блоковый кварц	Не опр.	Газовые, жидкогазовые, газовой-жидкие, газовой-твердые и др., с трудом поддаются возрастной систематизации
«Сотовый» кварц	1	Ранневторичные, $L$ —наполнение водным раствором 25÷40%, pH = 6,6; $T_{\text{ГОМ}} = 380 \div 410^\circ \text{C}$ в газовую фазу
	2	Ранневторичные твердо-газовые и газовой-твердые (минералы-спутники: топаз, микроклин и др. до 90—95% объема вакуоли); pH = 5,2÷5,4
«Полосчатый» кварц	3	Ранневторичные, $L = 35 \div 40\%$ , pH = 7,8; $T_{\text{ГОМ}} = 390 \div 395^\circ \text{C}$ в газовую фазу
Ледяной, дымчатый, морион («пятнистый» кварц)	4	Ранневторичные и первичные, $L = 25 \div 40\%$ ; pH = 7,8÷8,2, растресканные, $T_{\text{ГОМ}} = 420 \div 435^\circ \text{C}$ в жидкую фазу. $T_{\text{ГОМ}}$ дочерних включений 350—360°С в жидкую фазу; в растворе не установлены ионы $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
	5	Ранневторичные, семьи многофазовых разнонаполненных включений, содержащих один-два и более минералов-узников (NaCl, KCl, эльпасолит, криолит, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.); соотношение $L : G : B$ колеблется от 80 : 15 : 5 до 30 : 30 : 40; pH = 5,2÷5,6, $T_{\text{ГОМ}} = 250 \div 500^\circ \text{C}$ в жидкую фазу; $\text{Fe} \approx 7\%$ , обнаружен Mg. Характерно постоянное присутствие среди включений одной семьи как многофазовых жидких, так и существенно газовых. Выделяются подтипы включений (в возрастной последовательности: 5а — $L$ (60—65%) + $B$ (20—25) + $G$ (15—20%), иногда слабо растресканные, находятся совместно с жидкогазовыми, $L$ (10—30%) + $G$ (70—90%); $T_{\text{ГОМ}} = 340 \div 350^\circ \text{C}$ ; 5б — $B$ (40—45%) + $G$ (30) + $L$ (20—30%); $T_{\text{ГОМ}} = 450 \div 500^\circ \text{C}$ и выше. Сингенетические существенно газовые включения, $L = 2 \div 5\%$ , $B = 2 \div 3\%$ ; 5в — $L$ (80—90%) + $G$ (10—15) + $B$ (5—8%); $T_{\text{ГОМ}} = 200 \div 250^\circ \text{C}$ в жидкую фазу; иногда растресканные
Прозрачный кварц зон регенерации кристаллов	6	Первичные трубчатые включения с жидкой $\text{CO}_2$ ( $L_2$ ), водным раствором ( $L_1$ ) и газом ( $G$ ). $L_1 : L_2 : G = 15 : 5 : 80$ при $15^\circ \text{C}$ ; pH = 7,4÷7,6 до 8,0; $T_{\text{ГОМ}} = 260 \div 300^\circ \text{C}$ в газовую фазу, $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ отсутствуют

Генерация кварца, которая еще содержит включения данного типа	Тип включений	Свойства и состав включений, рассматриваемых в возрастной последовательности
Прозрачный кварц зон регенерации кристаллов	7	Первичные, $L = 80 \div 85\%$ , $T_{\text{гом}} = 230 \div 240^\circ \text{C}$ . Включения 6-го и 7-го типов взаимосингенетичны и фиксируют факт гетерогенного состояния растворов, из которых происходила кристаллизация ранних зон горного хрусталя регенерации. Давление при консервации включений 23—25 МПа
	8	Вторичные (ранневторичные). Сложные включения углекислоты. $T_{\text{гом}} = 300 \div 320^\circ \text{C}$ , давление около 25 МПа
	9	Вторичные (ранневторичные), $L = 70 \div 80\%$ , $\text{pH} = 7,4 \div 7,8$ до 8,1. $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ отсутствуют, Mg следы
	10	Вторичные (поздновторичные), $L = 90 \div 95\%$ , $\text{pH} = 5,5 \div 6,7$ . $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ не обнаружены. Значительные количества $\text{NaCl}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^{1+}$ , $\text{SO}_4^{2+}$ . Общая концентрация солей в растворах включений около 17%

На некоторых пегматитовых телах кристаллы кварца имеют нарушенную нормальную зональность. Обычно в центральной части их находятся крупные обломки более ранних разновидностей — «сотового», «полосчатого», ледяного кварца. Строение одного из таких кристаллов схематически показано в работе [21], где, кроме того, изображено возрастное взаимоотношение основных типов включений, подтверждаемое соответствующими перенаполнениями. Характеристика свойств выделенных основных десяти типов включений в кварце, представляющих обобщенную систематику их на основе исследования многих пегматитовых тел района, приведена в возрастной последовательности от ранних к более поздним в табл. 3. Установленные типы включений имеют аналоги и в других минералах (топазе, берилле, флюорите).

На рис. 18 показаны зарисовки наиболее интересных и важных случаев перенаполнения включений в кварце.

Наиболее ясной генетической связью с элементами роста кристаллов кварца характеризуются: 1) ранневторичные включения «сот», которые находятся в стержневой части кристаллов; 2) первичные трубчатые (волосовидные) включения, приуроченные к основанию зоны регенерации кристаллов прозрачным кварцем. Эти группы включений являются исходными (реперными) для установления возраста других вторичных включений. «Сотовые» включения, имеющие форму негативных кристаллов, перенаполняются растворами, которые соответствуют существенно газовым ограниченным включениям ( $L = 30 \div 40\%$ ), сложным включениям углекислоты (см. рис. 18, а), газово-жидким с  $L = 95 \div 97\%$  (рис. 18, б) и однофазовым жидким включениям. Растворы всех этих включений захвачены позже, чем флюиды, залечивавшие «сотовые» трещины в высокотемпературном кварце.

Первичные сложные включения углекислоты, возникающие из гетерогенного (кипящего) раствора, и вторичные включения, соответствующие им по составу, вскрываются трещинами с газовой-жидкими ( $L = 70 \div 80\%$ , см. рис. 18, з), существенно газовыми ( $L = 1 \div 2\%$ , см. рис. 18, и), газовыми и существенно жидкими ( $L = 95 \div 97\%$ , см. рис. 18, к) включениями. Они моложе включений с жидкой углекислотой. Возрастные соотношения между перечисленными включениями хорошо устанавливаются также по явлениям перенаполнения (см. рис. 18, к, л). Трещины с включениями  $\text{CO}_2$  в свою очередь перенаполняют растресканные с ореолом дочерних включений ( $L = 40\%$ , см. рис. 18, з) и многофазовые растресканные (см. рис. 18, д), т. е. две последние группы — промежуточные между выделенными реперными. Возрастные взаимоотношения разновидностей жидкогазовых и многофазовых (с минералами-узниками) включений показаны на рис. 18, в, е, ж. Все вторичные включения в кристаллах кварца являются ранневторичными, за исключением, возможно, тех, которые образовались после консервации сложных вакуолей с жидкой углекислотой (поздневторичные).

Определение агрегатного состояния минералообразующих растворов по включениям, гомогенизирующимся в газовую фазу, как уже упоминалось, неоднозначно. Можно предполагать, что до возникновения многофазовых (с минералами-узниками) включений кристаллизация происходила из плотного газового раствора, близкого к критическому состоянию. После этого, как видно из пересечений трещин и следов их залечивания, преобладали гидротермальные жидкие растворы, находящиеся почти на всех этапах в состоянии двухфазового равновесия (кипения). Ранее мы отмечали такое состояние минералообразующих растворов занорышевых пегматитов, а приводимые зарисовки перенаполнения подтверждают это (см. рис. 18, в, е—з).

Последовательность смены включений свидетельствует о значительных вариациях общей концентрации раствора и его отдельных компонентов, а также кислотно-щелочного показателя (рН) включений. Растворы включений «сот» слабокислые (рН от 6,3 до 6,9). Установлена сравнительно невысокая массовая концентрация солей в растворах включений этого типа, ранняя  $7,3 \pm 0,8\%$ . Ранее предполагалась концентрация растворов таких включений в несколько раз выше [50]. Относительно малоconцентрированные щелочные растворы (см. рис. 18, в, з) сменились высокоconцентрированными кислыми растворами многофазовых включений (рис. 18, в, е), которые в свою очередь снова уступили место менее насыщенным солями щелочным растворам включений с жидкой углекислотой (см. рис. 18, д) и разнонаполненным газовой-жидким включениям с  $L = 70 \div 80\%$  (рис. 18, в, з). Изменение концентрации раствора включений, содержащих минералы-узники, хорошо устанавливается их перенаполнением (см. табл. 3). Растворы сложных включений  $\text{CO}_2$ , захваченные кристаллом на заключительном этапе минералогенеза, снова сменяются растворами поздневторичных низкотемпературных включений, более насыщенных солевыми компонентами (рис. 18, и—л).

Кристаллизация кварца происходила в условиях общего снижения

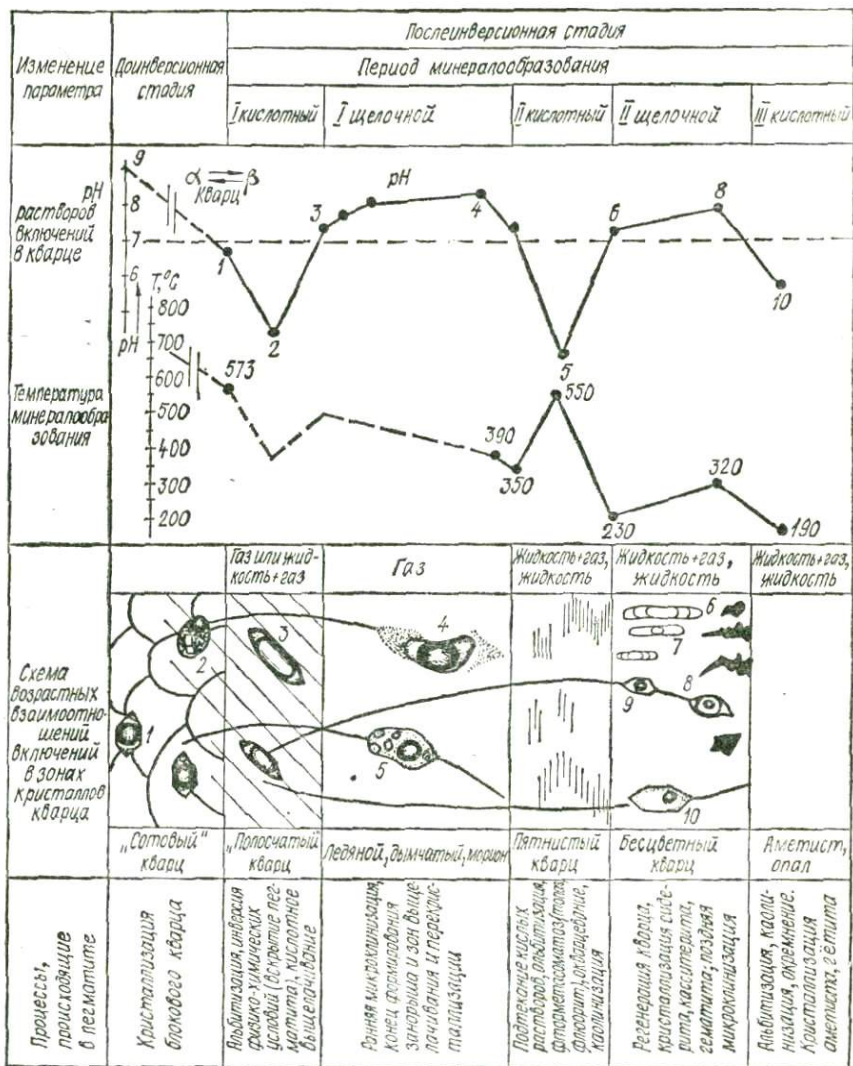


Рис. 30. Схема эволюции кислотно-щелочных (в относительных величинах рН) и температурных условий формирования пегматитов Вольни в послеинверсионную стадию по данным исследования основных типов (1—10) включений в кварце [146]

температуры, на фоне которого выделяются резкие спады и подъемы, обусловленные нарушениями нормального эволюционного развития физико-химической системы пегматита. Образования «сотового» кварца разграничивают две стадии в отложении данного минерала: до и послеинверсионную (рис. 30). Как известно, температура  $\alpha - \beta$ -перехода кварца при нормальных условиях равна  $573^{\circ}\text{C}$ . Она может превышать это значение при более высоких давлениях или испытывать

некоторые колебания в присутствии примесей  $Al^{3+}$ ,  $Li^{1+}$  и  $Ge^{4+}$ . Исследование кварца показывает, что температура инверсии их лежит в пределах  $570-620^{\circ}C$ . Таким образом, кристаллизация более раннего блокового кварца ограничивается температурой примерно от  $700$  до  $600^{\circ}C$ . При этом, судя по расположению сингенетических зон «сотового» кварца в стержневых частях кристаллов мориона, основная масса мономинеральной блоковой зоны образовалась именно в эту стадию. При температурах ниже  $570-620^{\circ}C$  в основном формировались кристаллы занорышевой области пегматитов (морион, топаз и др.). Судя по возрастной градации включений, температура снижалась от  $570-600^{\circ}$  (включения «сот») до  $80-100^{\circ}C$  (однофазовые жидкие и газожидкие включения с  $L = 95 \div 97\%$ ), причем на общем фоне температурного режима выделяются два четко фиксируемых повышения.

Положительные экстремумы на температурной кривой (рис. 30), с которыми связаны важные изменения парагенезисов в процессе кристаллизации пегматитов, устанавливаются не только по температурам гомогенизации, но и по характеру растрескивания и преобразования формы последовательно возникших включений.

Включения типов 1—4 (см. табл. 3) характеризуются примерно одинаковым соотношением жидкой и газовой фаз (около 2 : 3), близкой солевой концентрацией растворов и узким температурным интервалом гомогенизации ( $380-435^{\circ}C$ ) в газовую фазу. Это свидетельствует о постепенном изменении РТ-параметров минералообразующего флюида. В дальнейшем минералообразующие растворы отличались гетерогенным состоянием и высокой концентрацией солей. Пересечение трещин показывает, что растворы, отвечающие многофазовым включениям типа 5б, характеризовались более высокими ( $> 500^{\circ}C$ ) температурами (по температурам гомогенизации определяются действительные значения температур вследствие вскипания растворов) по сравнению с растворами многофазовых типа 5а и жидкогазовых типа 4 включений, учитывая сравнительно невысокое давление среды кристаллизации. Это — первое экстремальное повышение температуры. Второе повышение определяется по действительным параметрам захвата включений типов 6—9 из гетерогенного флюида. Превышение температур образования включений типов 8 и 9 над более ранними (типы 6 и 7) —  $70-80^{\circ}C$ .

Включения с ореолами растрескивания демонстрируют еще наглядней время и условия эпизодического повышения температуры минералообразования. Растресканные включения наблюдаются среди всех разновозрастных групп, кроме первичных и вторичных сложных включений углекислоты (типы 6 и 8) и включений типа 10. Однако ореолы растрескивания не одинаковы по величине для разных включений в кварце данного пегматитового тела или для разных пегматитов района. Это зависит прежде всего от того, существовал ли подток высокотемпературных флюидов к данному пегматиту и насколько он был интенсивным. На некоторых пегматитах растресканные включения не обнаружены. Иногда лишь во включениях с  $L = 40\%$  наблюдаются ореолы дочерних включений; кстати, они всегда наиболее изменены этими процессами. В результате преобразованные включения расматриваемого вида характеризуются следующими особенностями:

а) среди семейства сингенетичных включений одинакового состава и наполнения ореолы замутнения по величине пропорциональны размерам включений; но в мелких включениях часто нет таких ореолов (они выдерживают более высокую температуру перегрева); б) сингенетичные включения разного наполнения имеют разной величины ореолы; в некоторых из них ореолов может не быть совсем; в) сингенетичные включения равного наполнения и состава залеченной трещины большого протяжения не показывают различий в ореолах растрескивания, несмотря на разную глубину их расположения в кристалле (по отношению к зонам роста или граням его).

Относительное время первого повышения температуры и ему соответствующего растрескивания включений проявилось после образования включений типа 4 и перед захватом включений типа 5в и кристаллизацией кварца регенерации, содержащего в основном первичные сложные включения углекислоты типа 6. Это подтверждается следующими наблюдениями. Как уже упоминалось, включения типа 4 наиболее подвержены растрескиванию. Более ранние включения «сот» и «полосчатого» кварца редко имеют ореолы дочерних включений. Среди растресканных включений типа 4, перенаполненных растворами многофазовых включений типа 5, в одних случаях отмечаются ореолы растрескивания (см. рис. 18, в), а в других — нет (рис. 31). Это свидетельствует о том, что пересечение их трещинами с включениями типа 5в произошло после, а с включениями типов 5а и 5б — перед растрескиванием. Правда, иногда во включениях типа 5а также есть незначительные ореолы, тогда им соответствующие перенаполненные включения типа 4 окружены едва заметными облачками замутнения; перенаполненные включения типа 4 характеризуются большими ореолами растрескивания.

На более раннее повышение температуры относительно времени

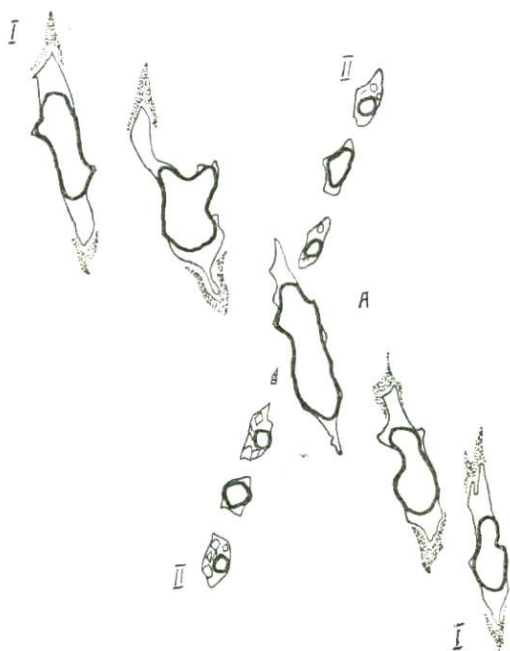


Рис. 31. Пересечение разновозрастных, впоследствии залеченных трещин с растресканными (I—I) и разнонаполненными многофазовыми (II—II) включениями.

Отсутствие ореола замутнения возле перенаполненного включения А указывает на более раннее проявление перенаполнения по сравнению с растрескиванием.

кристаллизации кварца регенерации указывает ограничение распространения ореолов растрескивания включений типа 4 в новообразованную зону минерала; в основании последней трубчатые вакуоли включений типа 6 развиваются нередко от мест контакта его с ореолами (рис. 32). Растресканные включения типа 4, перенаполненные раствором вторичных сложных включений углекислоты (тип 8), имеют такие же ореолы дочерних включений, как и перенаполненные (см. рис. 18, з).



Рис. 32. Схема расположения ранневторичных растресканных и первичных трубчатых включений на контакте морюна (Г) и более позднего бесцветного кварца регенерации (Д). Цифрами обозначены типы включений согласно табл. 3,  $L_1$  — водный раствор

Внешняя часть каймы (см. рис. 3, 27) становится все более контрастной с приближением к полости включения, что указывает на постепенность изменения оптических свойств переотложенного топаза. Еще ближе к включению наблюдается несколько зон топаза разного светопреломления (см. рис. 28). Величина  $2V$  переотложенного топаза в различных участках находится в пределах ошибки измерения. Следовательно, разница в светопреломлении вещества топаза не превышает 0,002 — 0,003.

Если учесть, что во включениях типа 8 их вообще нет, то такие пересечения бесспорно доказывают, что растрескивание жидкогазовых включений типа 4 ( $L = 40\%$ ) произошло до их перенаполнения.

Второе экстремальное повышение температуры связано с воздействием растворов, соответствующих захороненным во включениях типов 8 и 9. Они вызвали растрескивание включений типа 7 и, возможно, 5в.

Убедительным фактом, подтверждающим эпизодическое повышение температуры, может служить рассмотренное выше переотложение материала топаза вокруг включений в нем. При внимательном рассмотрении в диафрагмированном свете кайма низкопреломляющего топаза оказывается неоднородной. Более того, в расположении неоднородностей и контрастности линий устанавливается определенная закономерность.

Ввиду того что преобразование включения происходит в изолированном от внешней среды пространстве, причиной изменений могут быть лишь внешние интенсивные факторы и прежде всего температура. Общее снижение температуры приводило к увеличению активности иона фтора и, таким образом, к более интенсивному (по сравнению с группой ОН) вхождению его в состав топаза, что способствовало снижению светопреломления переотложенного минерала [113]. Наоборот, возникновение полосы типа 4 (см. рис. 27) с повышенным показателем преломления указывает на резкий подъем температуры в среде кристаллизации пегматита. Незначительное количество вещества, нарушающего плавное понижение показателей преломления, и его место в переотложенной массе топаза указывают на то, что повышение температуры было непродолжительным и проявилось в конце пегматитообразования. Это повышение резко выделяется на фоне эволюционного понижения температуры.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В МИНЕРАЛАХ**

Включения в минералах — образования специфические; их своеобразные свойства требуют специальных методов исследования.

Во-первых, включения в минералах, как правило, имеют микроскопические размеры. Поэтому микро- и ультрамикроскопические исследования являются основными при изучении включений.

Во-вторых, содержимое включений — это изолированные частицы твердого, жидкого или газового вещества внутри дефектных полостей кристаллов. Своеобразные условия существования, особенности химического состава и термодинамического состояния требуют осторожности при извлечении этих веществ из вакуолей в кристалле и их хранении.

В-третьих, включения в минералах — это многофазовые, относительно закрытые физико-химические системы. Поэтому при любом способе исследования физико-химический анализ состояния включений обязателен.

В основном включения изучаются с целью определения химического состава и агрегатного состояния маточного раствора, а также термодинамических условий образования минералов (температуры и давления). Существует много методов, применяемых при изучении включений. Главные из них — химические (макро- и микроскопические), физические (криоскопический, оптический и пр.), физико-химические, кристаллографические, кристаллооптические, минералогические, спектрографические и др.

Включения — реликты минералообразующих флюидов, своеобразные следы (отпечатки) давно прошедшего процесса. Детальное исследование взаимоотношения кристалла и включения позволяет получить надежную относительную хронологию, возрастную градацию включения. Важным шагом на пути к познанию динамики процесса является определение точными химическими, физико-химическими и другими методами состава и свойств реликтов-включений и их интерпретация (приложение, экстраполяция) как в разной степени приближенных аналогов действительных параметров природного минералообразующего процесса. В результате вполне реально может раскрываться ход процесса в определенных количественных координатах.

Основанием для определения параметров минералогенеза служит изучение: а) вещественного и элементного (нонного) состава включений, их физико-химических свойств (рН, Eh, концентрации и пр.)

с целью восстановления химического состава и свойств минералообразующих флюидов; б) агрегатного (фазового) состояния при нормальных условиях и его эволюции в процессе изменения температуры нагреванием или охлаждением. Такие определения — основа для восстановления фазового состава и термодинамических параметров флюида минералообразующей среды.

**Состав минералообразующего флюида.** Главная предпосылка правильного определения химического и фазового состава минералообразующего флюида — четкое представление об особенностях захвата во включение флюида из гомогенной или гетерогенной среды. Понятно, что фазовый состав всей системы минералообразования может быть очень сложным. Наиболее важную роль в минералообразовании несомненно играет флюидная среда — расплав, раствор, газ; твердые фазы принимают незначительное, в основном косвенное участие в процессе. Поэтому состав природного флюида отражается в сущности полностью составом реликтов флюидных фаз, находящихся во включениях, — магматического стекла, водного раствора, газовых компонентов, минералов-узников и др.

Кстати, здесь необходимо отметить относительность понятий ксеногенности и аутигенности веществ включений. Флюидные фазы, к которым мы относим раствор, расплав, газ (пар), жидкость (газ) в надкритическом состоянии и др., часто сосуществуют в виде обособленных фаз. Хотя, как известно, основную (но не единственную) роль в процессах кристаллизации играет степень уплотненности данного флюида, газы большой плотности могут быть активными агентами среды минералообразования. Поэтому пузырьки их, захваченные в вакуоль, не всегда должны считаться нейтральным (чужеродным) по отношению к кристаллу, ксеногенным материалом. Вещество твердых фаз менее мобильное, поэтому оно преимущественно ксеногенное. Однако минералы-узники, состав которых является непосредственно частью общего состава раствора, или твердые фазы включений, уже существовавшие в среде до своей консервации и потом «дораствовавшие» в условиях замкнутых вакуолей, должны считаться полностью или частично аутигенными веществами.

Методы и результаты исследований, приводимые ниже, касаются (за исключением специально обусловленных случаев) только флюидных фаз включений и их производных — минералов-узников, образовавшихся непосредственно в вакуолях после их изоляции. При этом различаются случаи: 1) гомогенного захвата из гомогенной или гетерогенной системы) жидкости или газа, состав включений в принципе отвечает составу флюида среды или одной из его флюидных фаз (жидкой или газовой), 2) гетерогенного захвата состав включения является промежуточным между составами сосуществующих в среде минералообразования флюидных фаз.

Определение начального состава минералообразующего флюида является производным от решения таких вопросов: 1) степень изменения флюида после его консервации во включениях под влиянием постгенетических преобразований; 2) степень соответствия по составу содержимого включения не преобразованного постгенетически,

флюиду природной среды; 3) способы определения химического состава и свойств флюида, заключенного в микровключениях

**О соответствии содержимого включений составу минералообразующего флюида.** Одним из важнейших вопросов правильного восстановления геохимических условий эндогенных процессов является выяснение того, насколько состав включений отвечает минералообразующему раствору. Высказываются мысли о том, что растворы включений — это «отработанные» маточные среды, содержащие «растворимые продукты реакций». При этом для случая кристаллизации из раствора, пересыщение которого наступает вследствие понижения температуры, спада давления или частичного испарения растворителя такая тождественность считается возможной, а для кристаллов, возникающих из реагирующих сред, — невозможной.

Ошибочность таких суждений обусловлена скорее переоценкой, чем недооценкой возможностей метода флюидных включений. Растворы включений могут сравниваться только со средой находящейся непосредственно в контакте с данным кристаллом в момент изоляции вакуоли. Включения не всегда точно могут отобразить состав раствора находящегося на пути к месту кристаллизации, особенно если реагируют встречные потоки растворов, поступающие разными путями. В последнем случае не известно состав какого именно раствора они могли бы характеризовать. Кстати, нет существенной разницы в том, каким образом наступает пересыщение раствора и выпадение кристаллов — вследствие реакции между компонентами системы или в результате изменения физико-химических параметров (температуры, давления и др. На это обращал внимание Я. О. Ольшанский [157]

Таким образом, кажущийся недостаток метода включений становится его преимуществом. Исследователь получает вполне определенные сведения об условиях кристаллизации данной зоны в данном минерале. Именно этим по нашему мнению обуславливается специализация состава раствора включений относительно минерала на что впервые указал А. Г. Бетехтин [10].

Формирование эндогенных месторождений — процесс очень сложный и длительный. Различные сообщества минералов возникают в разное время и подвергаются существенным изменениям, преобразованиям. Эти процессы происходят в среде и с участием флюида который также в силу изменения условий и взаимодействия с окружающими минералами претерпевает сложную эволюцию. Он не может считаться «отработанным» на каком-то этапе процесса или тем более после отложения какого-либо минерала или его зоны.

Иной вопрос что с понижением температуры и давления происходит закономерное накопление во флюидах все более легкорастворимых соединений, не входящих в состав обычных породообразующих минералов. Но те компоненты, отражающие также сущность происходящих явлений, фиксируются на разных этапах процесса включениями определенного состава. Возможность индивидуального изучения их — главное преимущество метода.

Как пример кристаллизации вследствие химического взаимодействия компонентов обычно приводят реакцию осаждения барита из рас-

творов  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$  [10, 196]:  $Ba^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 + 2Na^+ + 2Cl^-$ , которая показывает, что состав включения отвечает составу реагирующих растворов (с учетом избыточной концентрации указанных ионов и примесных веществ), исключая разность концентраций компонентов минерала до взаимодействия растворов и после их стабилизации во включениях. Следовательно, *флюидные включения правильно отражают состав маточного раствора в момент кристаллизации, исключая степень пересыщения его до отложения минерала*. Другие свойства растворов включений (рН, общая концентрация и т. д.), которые отражают общее физико-химическое состояние и состав их, также находятся в прямой зависимости от начальных параметров условий минералообразования и консервации включений в них.

Сведения о химическом составе занимают ведущее место среди всех других данных о свойствах включений. Методы термодинамического исследования правильно могут применяться только в случае установления химической природы включений, т. е. прежде всего следует знать, что представляют собой включения как материальные тела. От детальности решения этого вопроса зависит масштаб применения включений и надежность результатов, полученных с их помощью.

Исследование химического состава, как и других свойств включений, имеет свои специфические особенности. Прежде чем непосредственно применить методы химического анализа, исследуемые вещества необходимо извлечь тем или иным способом из полости включения. Большим препятствием для такого извлечения является микроскопический размер объектов исследования. Поэтому наряду с прямыми методами определения химического состава используются и косвенные, т. е. такие, которые осуществляются без вскрывания включений с использованием физических и физико-химических свойств их составных частей. Все известные в настоящее время методы исследования химического состава включений делятся на две группы: исследования, сопровождаемые вскрыванием включений, и исследования без вскрывания полостей и извлечения их содержимого.

### **Исследования химического состава, сопровождаемые вскрыванием включений (прямые методы)**

Используются следующие способы вскрывания включений с ориентировкой на последующее их химическое изучение: а) измельчение минералов в порошок с целью высвобождения содержимого включений; б) нагревание проб минерала до температуры растрескивания включений (200—800° С); в) вскрывание отдельных включений с помощью механического сверления или раздавливания минерала; г) вскрывание включений трещинами при раскалывании минерала (в случайных направлениях или вдоль спайности). В зависимости от характера материала, особенностей включений и возможностей выбранных методов анализа проводятся исследования валового химического состава включений и исследования отдельных включений.

## Исследование валового химического состава включений

Летучие составляющие включений ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  и др.) извлекаются дроблением проб минерала или породы в герметических или вакуумных установках (шаровых мельницах, ступках и др.) и потом переводятся путем откачивания или вытеснения в аналитические приборы. Большое число анализов летучих производится после нагревания проб до температур  $500-800^\circ C$  в вакууме, инертной атмосфере, воздухе [97, 215]; извлеченные таким способом газы из минералов не отвечают действительному составу включений, что вызывает серьезные

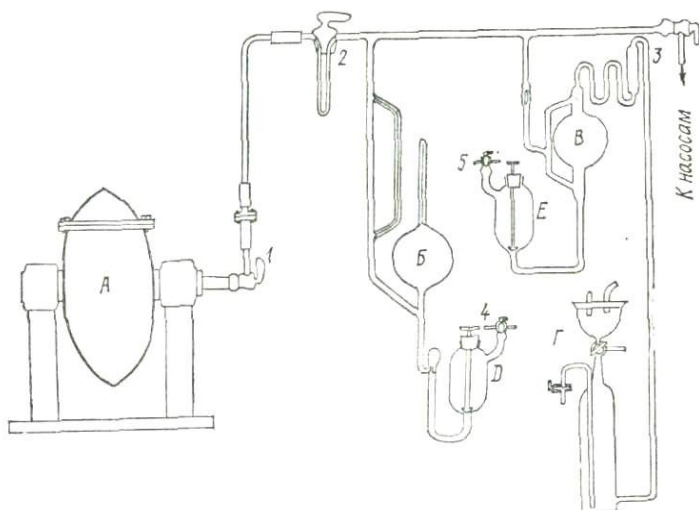


Рис. 33. Установка для получения макроскопических проб газа включений и их анализа:

А — вакуумная шаровая мельница; Б — манометр Мак-Леода; В — ртутный насос Теплера; Г — газосборник; Д, Е — резервуары для регулирования подачи ртути; 1—5 — вакуумные краны

критические замечания [108, 215]. Растворимые соединения включений экстрагируются дистиллированной водой (метод водной вытяжки).

### Анализ летучих веществ (смеси газовых компонентов включений).

**Аппаратура и методы анализа.** Валовые анализы газов включений выполняются на установках трех типов. К первому типу относятся вакуумная шаровая мельница, система со ртутной запирающей средой для перекачивания, концентрирования и сбора газа; ко второму — герметическая шаровая мельница для дробления в среде воздуха или инертного газа, система для анализа углекислоты включений методом адсорбции; к третьему — вакуумная электромагнитная ступка для измельчения пробы, химический масс-спектрометр типа МХ-1303 (или МСХ-3А); для анализа отдельных включений применяется съемный вкладыш-препаратодержатель.

1. *Установка для получения и анализа макроскопических проб газа включений.* Конструкция и особенности работы установки описаны

раньше [89, 107]; принципиальная схема ее приведена на рис. 33. Установка состоит из вакуумной шаровой мельницы *A*, манометра Мак-Леода *B*, ртутного насоса Теплера *B*, газосборника *Г* и анализатора газа (например, ВТИ-2, на схеме не показан).

Применяется такая последовательность извлечения и анализа газовых составляющих включений. Образец весом 0,2—0,5 кг дробится на куски размером не больше 1—4 см<sup>3</sup>; производится сортировка материала. Потом проба тщательно промывается и заливается на 8—16 ч дистиллированной водой, которая все время меняется. Материал сушится и загружается в шаровую мельницу *A* (рис. 33). Последняя герметично закрывается, и из нее эвакуируется воздух до  $10^{-3}$  мм рт. ст. ( $\sim 0,131$  Па). Вакуум создается во всей системе спаренным действием форвакуумного и диффузионного насосов. По достижении вакуума перекрываются краны *1* и *3* и мельница отсоединяется от системы. Производится дробление материала в вакууме. Процесс длится 1—1,5 ч. Затем мельница снова соединяется со всей системой и откачивается воздух до предельного вакуума. Перекрывается кран *3* и выключаются насосы. Газ из мельницы после открытия крана *1* распространяется во всей системе. Пары воды вымораживаются в специальной ловушке — кране 2. В дальнейшем с помощью вакуума газ перекачивается насосом Теплера *B* в газосборник *Г*. Из газосборника газ поступает на анализ, а раздробленный материал извлекается из мельницы для приготовления водной вытяжки растворимых компонентов.

Установки подобного типа впервые для изучения состава газа включений использовались М. М. Элинсон и Ф. М. Чистяковым [207] и М. А. Умойой, Р. И. Глебовым, П. Н. Шибановым [181]. Наша установка отличается от названных некоторыми усовершенствованиями, благодаря которым: а) уменьшается загрязнение газа или его поглощение металлом корпуса мельницы (вместо высоколегированной стали используется обыкновенная сталь марки СТ-3, подвергнутая цементации на внутренней поверхности мельницы) и запирающей рабочей жидкостью (вместо водных концентрированных растворов используется ртуть); б) полученная проба газа приводится к нормальному атмосферному давлению, что позволяет легко определять ее объем и перевести в газоанализатор, бюретку или ампулу для отпаивания; в) пары воды вымораживаются в кране-ловушке и не поступают в газосборную систему.

Газы из включений анализировались известными химическими методами преимущественно на установке ВТИ-2. При этом определялись  $\text{CO}_2$  + другие «кислые» газы,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{N}_2$  + редкие газы (по разности), общий объем газа.

II. *Установка для экспрессного анализа  $\text{CO}_2$  и отбора проб на изотопный анализ углерода.* Углекислота — основной, преобладающий количественно компонент газов включений. Среди летучих эндогенных флюидов она уступает лишь воде и иногда, в исключительных случаях, метану или азоту. Ее количественное обогащение связано с гидротермально-метасоматическими образованиями в изверженных породах или с постмагматическими жилами. Более того, повышенное содержание углекислоты по многочисленным фактическим данным связывается

непосредственно с отложениями полезных ископаемых определенных типов, таких, как золото, пьезокварц, полиметаллы и др. Поэтому возникла необходимость создания высокопроизводительной аналитической установки для определения лишь  $\text{CO}_2$  в породах и минералах с целью использования ее в геологоразведочной практике. В результате целенаправленных работ создана установка для анализа  $\text{CO}_2$  и разработан эндогенно-углекислотный метод поисков и оценки скрытых на глубине полезных ископаемых.

Конструкция установки для количественного анализа углекислоты [99] состоит из двух частей: 1) безвакуумной герметической шаровой

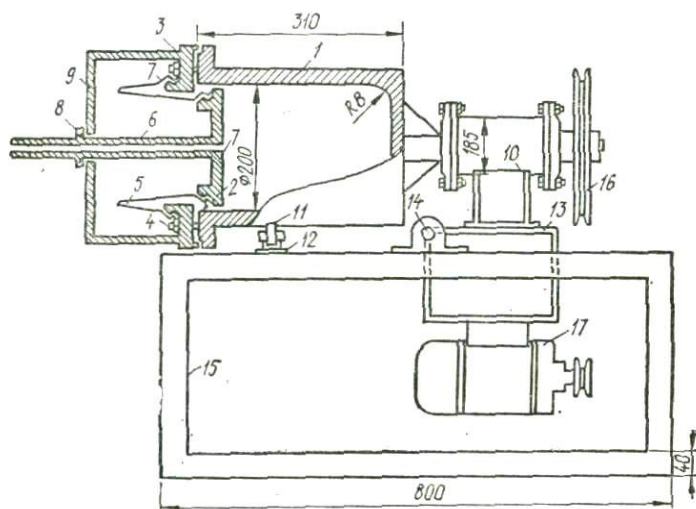


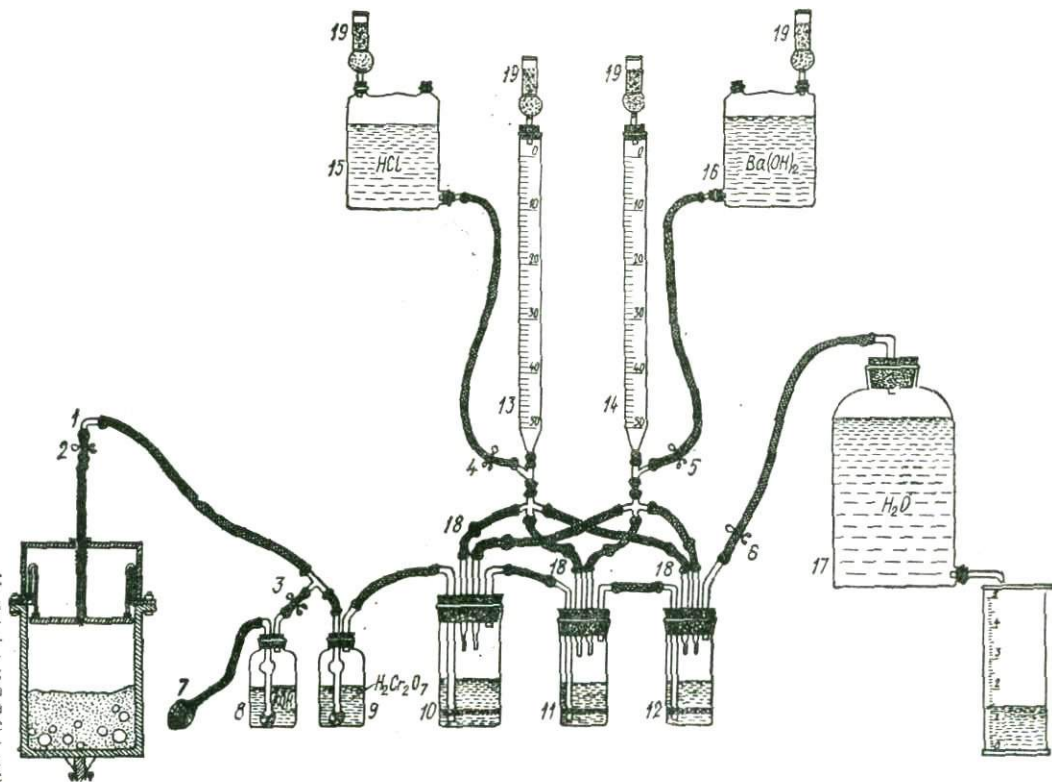
Рис. 34. Шаровая герметичная мельница с эластичным поршнем для извлечения газа флюидных включений и его перевода в анализатор: 1 — цилиндрический корпус (барaban); 2 — поршень; 3 — фланец; 4 — шпильки с гайками; 5 — усеченно-коническая резиновая диафрагма; 6 — шток поршня; 7 — фильтр; 8 — гайка штока; 9 — скоба фланца; 10 — блок шарикоподшипников; 11 — упорные шарикоподшипники; 12 — упорная планка; 13 — поворотная рама; 14 — подшипники, оси поворотной рамы; 15 — станина; 16 — шкив; 17 — электромотор

мельницы с эластичным поршнем-диафрагмой для вытеснения газа из пространства корпуса прибора (рис. 34) и 2) анализатора  $\text{CO}_2$ , работающего по принципу потлощения и титрометрического определения газа (рис. 35). Свободное пространство корпуса мельницы при дроблении остается заполненным воздухом или инертным газом (азотом). Карбонат  $\text{BaCO}_3$ , который осаждается из раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при пропускании через него  $\text{CO}_2$ , используется для масс-спектрометрического определения изотопного соотношения углерода. Вес пробы минерала или породы 2—3 кг. Средняя производительность установки три-четыре анализа в течение рабочей смены (8 ч).

Определение валового содержания  $\text{CO}_2$  включений состоит из следующих операций:

1. Отобранные из горных выработок пробы весом 3—6 кг дробятся до размера обломков  $2 \times 2 \times 3$  см. Для удаления воды и поровых

Рис. 35. Схема анализатора  $\text{CO}_2$ :  
 1 — переходник; 2—6 — зажимы  
 Мора; 7 — резиновая груша; 8 —  
 газопромывалка с  $\text{KOH}$ ; 9 — газо-  
 промывалка с  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 10—12 —  
 газопромывалки с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  
 13 — бюретка с  $\text{HCl}$ ; 14 — бюретка  
 с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; 15 — склянка Вульфа  
 с  $\text{HCl}$ ; 16 — склянка Вульфа  
 с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; 17 — аспиратор; 18 —  
 пипетки с шариковыми зажимами;  
 19 — хлор-кальциевые трубки с  
 аскаритом



газов порода сушится не менее двух часов в вакуумном шкафу при  $110^{\circ}\text{C}$ .

2. При вертикальном положении корпуса мельницы (барабана) проводится загрузка ее исследуемой пробой (вес 2,5—3,0 кг) и шарами (барабан вместе с блоком подшипников 10 и подвижной рамой 13 вращается в вертикальной плоскости). Горловина барабана закрывается поршнем-диафрагмой 2 и 6, присоединяемой к фланцу 3. Последний крепится к барабану шпильками и гайками 4. Поршень-диафрагма прижимается к фланцу при помощи гайки 8, упирающейся в скобу 9. Пустотелый шток с резьбой 8 служит также для вывода газа из мельницы. Выход его перекрывается зажимом Мора (см. рис. 34). Барабан устанавливается в горизонтальном положении на подшипниках 11 съемной упорной планки 12. Мельница включается в рабочий режим. Время дробления устанавливается опытным путем. В среднем оно составляет 2,5 ч.

3. Параллельно с дроблением проб производится подготовка анализатора (см. рис. 35). Перед заполнением реактивами через всю систему анализатора при помощи груши 7 прокачивается воздух, очищаемый от  $\text{CO}_2$  в газопромывалке 8, заполненной 30%-ным раствором КОН. Реактивами заполняются сосуды: склянка Вульфа 16 с тубусом, бюретка 14, газопромывалки 10—12 — 0,05 н раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; склянка Вульфа 15 и бюретка 13 — 0,05 н раствором  $\text{HCl}$ ; газопромывалка 9 — насыщенным раствором  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; капельница — 1%-ным спиртовым раствором фенолфталеина. Концентрация  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  определяется титрованием ежедневно, а также при заполнении анализатора свежим раствором. Заканчивается подготовка к анализу холостым опытом, который проводится ежедневно перед началом серии анализов. Заключается он в том, что через анализатор пропускается воздух с  $\text{CO}_2$ , вытесненный из незагруженного барабана мельницы при полном ходе поршня. Вычисленное количество  $\text{CO}_2$  в объеме воздуха учитывается при подсчете  $\text{CO}_2$  включений породы.

4. После дробления барабан мельницы ставится в вертикальное положение так, чтобы размолотая порода и шары равномерно заняли нижнюю часть барабана, освободив место для хода поршня. Мельница через переходник 1 (см. рис. 35) присоединяется к анализатору. Отпускаются гайка штока 8 и зажимы 2, 6. Газ из мельницы вследствие перепада давлений, создаваемого, с одной стороны, механическим нажатием на поршень-диафрагму и с другой — отсасыванием с помощью аспиратора 17, проходит через газопромывалку с  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и последовательно соединенные газопромывалки 10—12 с раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (для поглощения  $\text{CO}_2$ ). В насыщенном растворе хромового ангидрида и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поглощается  $\text{H}_2\text{S}$ , присутствие которого в кварце Вольни можно предполагать, судя по анализам И. Н. Масловой [141]. Другие кислотные газы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ), реагирующие с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , во включениях минералов пегматитов Вольни ранее не были установлены. Их отсутствие подтвердилось масс-спектрометрическими определениями [102].

5. После полного поглощения  $\text{CO}_2$ , вытесненной вместе с воздухом из барабана, закрывается зажим 2 и отпускается зажим 3. В газопромывалки 10—12 с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  шприцем через резиновые пробки вводится

по несколько капель раствор фенолфталеина. Непрореагировавший с  $\text{CO}_2$  раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  титруется 0,05 н раствором  $\text{HCl}$ . Для ускорения титрования раствор перемешивается током воздуха, создаваемым грушей 7.

6. Мельница освобождается от размолотого материала путем его просеивания через присоединенный на место фланца цилиндр с сетчатым дном. Барабан при этом поворачивается горловиной вниз и вращается с помощью электромотора. Шары остаются над сеткой.

Содержание  $\text{CO}_2$  (в  $\text{см}^3$ ), рассчитанное на 1 кг породы, определялось по формуле

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{[(N_1V_1 - N_2V_2)E - p]V_3}{PdV_4},$$

где  $N_1$ ,  $V_1$  — соответственно нормальность и суммарный объем раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , которым заполнены газопромывалки;  $N_2$ ,  $V_2$  — соответственно нормальность и объем израсходованного на титрование раствора  $\text{HCl}$ ;  $E$  — эквивалентная масса  $\text{CO}_2$ , равная 22;  $p$  — масса  $\text{CO}_2$  в объеме воздуха, вытесненного из барабана при холостом опыте (в г);  $V_3$  — общий объем воздуха в барабане мельницы во время размолы породы, определяется расчетным путем с учетом плотности исследуемой породы (в  $\text{см}^3$ );  $V_4$  — объем воздуха, вытесненного при холостом опыте;  $P$  — масса пробы (в г);  $d$  — плотность  $\text{CO}_2$  при нормальных условиях (1,96 г/л).

Определение погрешностей метода производилось путем анализа содержания  $\text{CO}_2$  в пробах неизмененного гранита, полученных из одного моноблока породы. Абсолютная погрешность не превысила 0,38  $\text{см}^3/\text{кг}$ , относительная — 15%.

III. *Масс-спектрометрическая установка с вакуумной электромагнитной ступкой-приставкой.* В комплект установки входят: химический масс-спектрометр МХ-1303 (или МСХ-3А); счетчик ионов СИ-01; присоединенная непосредственно к напускной системе масс-спектрометра электромагнитная ступка-приставка [101, 102]. Использование счетчика ионов позволяет повысить чувствительность масс-спектрометра приблизительно на два порядка. Ступка-приставка (рис. 36) представляет собой пустотелый цилиндр, изготовленный из нержавеющей стали, который герметично закрывается крышкой. Через отверстие в последней газ после поглощения паров воды  $\text{P}_2\text{O}_5$  в капсуле 10 поступает в напускную систему спектрометра. Дно ступки и основание бойка (пестика) изготовлены из сверхтвердого сплава (победита), рабочая поверхность которых зеркально отполирована. Боек имеет сердечник, изготовленный из магнитной нержавеющей стали, действием магнитного поля на который осуществляются возвратно-поступательное движение и дробление образца. От трения о металл стенок ступки боек изолирован четырьмя направляющими стержнями, изготовленными из электролитической меди. Регулирование частоты и силы удара бойка, а также продолжительности дробления осуществляется автоматически с помощью устройства конструкции И. М. Свореня. В корпусе ступки может устанавливаться вкладыш-препаратодержатель для вскрытия с помощью победитовой иглы отдельных включе-

ний (см. рис. 43). Определение количественного состава газа каждой пробы контролируется анализами стандартной газовой смеси. При определении содержания  $H_2O$  капсула 10 не заполняется  $P_2O_5$ .

Масс-спектрометры, применяемые для анализа газа, отличаются принципом действия, чувствительностью, разрешающей способностью. Оптимальная масса проб для валового анализа включений на МХ-1303 составляет 1—3 г; на МСХ-3А — 10—30 мг. Минимальный размер отдельных включений, пригодных для индивидуального анализа на МХ-1303, 0,1 мм<sup>3</sup>; на МСХ-3А — 0,00001 мм<sup>3</sup>.

В литературе известно первое упоминание об использовании масс-спектрометра для анализа газа включений [238]. Однако первые более полные исследования возможностей приборов для определения валового состава газов, извлекаемых из включений нагреванием или измельчением в вакууме, сделаны В. Баркером [212], Р. Кранцем [230, 231], Дж. Туре [253].

Результаты исследования геологических объектов. Наиболее полные данные о пространственном распределении и эволюции во времени летучих минералообразующих флюидов получены для пегматитов Вольни. В результате изучения последовательно отобранных проб по разрезам крупных кристаллов кварца, а также согласно зональности пегматитов и гранитов установлено увеличение концентрации во включениях углекислоты и тяжелого изотопа ее углерода: а) в разновозрастных зонах кристаллов кварца (от высокотемпературных ранних к более низкотемпературным поздним); б) в последовательно отложенных структурных зонах пегматитов (от графической до кварцевой и кристаллов занорышей); в) в разноудаленных от контакта с пегматитом гранитах (от неизмененных пород на расстоянии 30—15 м до контактовых). Это согласуется с последовательностью кристаллизации вещества (рис. 37, 38).

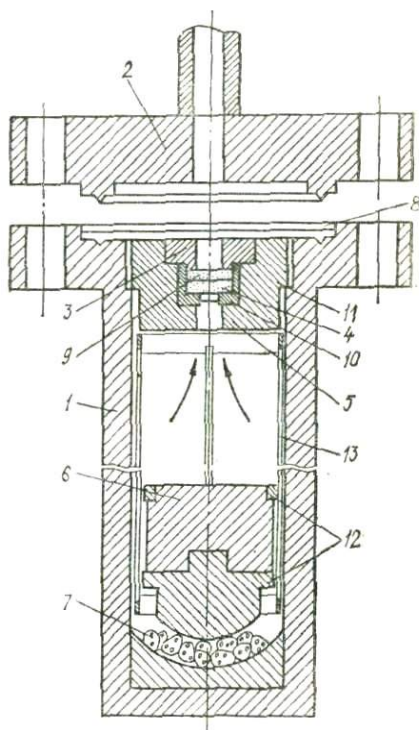


Рис. 36. Схема вакуумной электро-механической ступки-приставки к масс-спектрометру МХ-1303 для извлечения газа из флюидных включений:

1 — корпус из немагнитной стали; 2 — крышка; 3 — пробка вкладыша; 4, 9, 10 — вкладыш с  $P_2O_5$ ; 5 — пробка корпуса с нарезкой; 6 — сердечник из электромагнитной стали; 7 — проба; 8 — алюминиевая вакуумная прокладка; 11 — прокладка; 12 — направляющее кольцо, пестик и основание ступки из твердосплавного материала (победита); 13 — направляющие стержни из электролитической меди

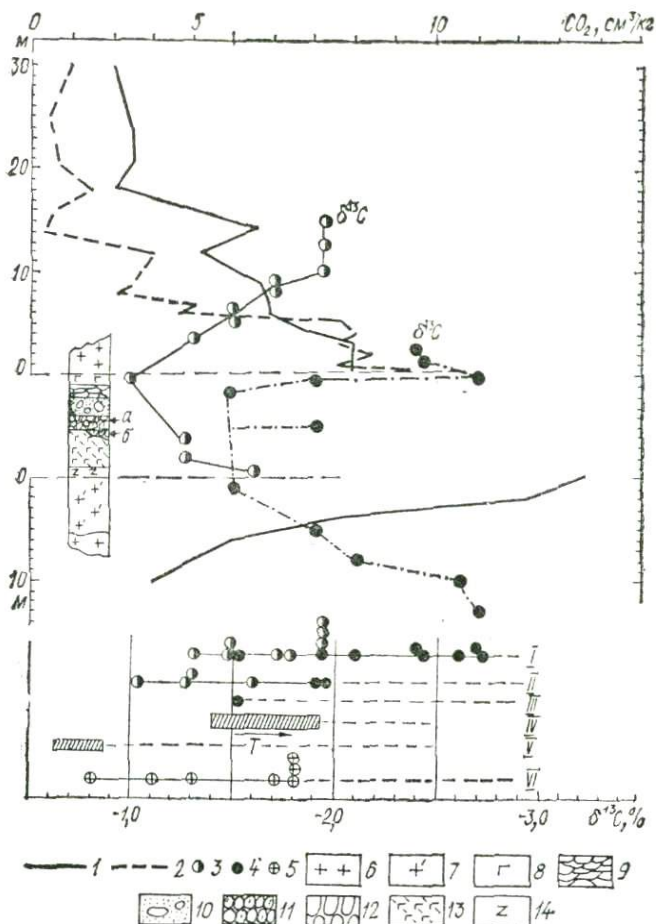


Рис. 37. Содержание  $\text{CO}_2$  и значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  включений в гранитах и пегматитах Коростенского плутона [99, 139].

Распределение  $\text{CO}_2$ : 1 — по разрезу скважин, 2 — по стрелке в боковых породах; 3, 4 — пегматиты А и Б; 5 — сидерит; 6 — гранит; 7 — метасоматически измененный гранит; 8 — графический пегматит; 9 — блоковый кварц; 10 — занорыш; 11 — альбит-микроклиновья зона выщелачивания; 12 — микроклиновья зона выщелачивания; 13 — графический пегматит; 14 — пегматоид;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  в включениях (римские цифры): I — в граните, II — в пегматите, III — в шаловой пробе кварца, IV — отдельных типов в кварце; V —  $\delta^{13}\text{C}$  глубинной  $\text{CO}_2$  [27а]; VI —  $\delta^{13}\text{C}$  сидерита

Опытная проверка метода экспрессного анализа  $\text{CO}_2$  с целью обнаружения не вскрытых на глубине пегматитов производилась на двух площадях разных участков пегматитового поля.

На первой площадке поисковым бурением по сети  $50 \times 80$  м пегматитовые тела обнаружены не были. Отбор проб на газовый анализ производился по девяти скважинам до глубины 100 м; анализировались пробы, отобранные через 6 м; в случае повышения содержания в

них  $\text{CO}_2$  анализировались пробы, отобранные через 3 м. Установлено фоновое содержание  $\text{CO}_2$  ( $3,5 \text{ см}^3/\text{кг}$ ), околонурана зона повышенной концентрации углекислоты. Она четко выделяется в северо-западной части площади на глубине 40—100 м. Бурением здесь обнаружены пегматитовые тела, что подтверждает эффективность нашего метода.

При опробовании второй площади пробы отбирались через 3 м на протяжении 300 м. Анализировались пробы, отобранные через 6 м, а при установлении аномальных количеств  $\text{CO}_2$  — через 3 м. Фоновое содержание  $\text{CO}_2$  ( $2,0\text{--}2,5 \text{ см}^3/\text{кг}$ ) гораздо выше, чем на первой площади. Аномальные содержания  $\text{CO}_2$  достигают  $8,0\text{--}8,5 \text{ см}^3/\text{кг}$  (рис. 39).

Сравнение полученных данных и результатов детальной разведки показывает, что аномалии 2 и 3 совпадают с проявлениями пегматитов. Аномалия 1 не имеет непосредственной связи с пегматитами, однако рядом на глубине 58 м вскрыт гранит розового цвета с графическими выделениями кварца мощностью 9 м. Таким образом, обнаруженная аномалия  $\text{CO}_2$  указывает на еще возможно не вскрытое пегматитовое тело, примыкающие зоны измененного гранита к которому обнаружены структурной скважиной.

Полученные результаты дают основание считать, что предлагаемый метод может применяться для: а) околонуривания участков и площадей гранитов, перспективных на пегматиты; б) обнаружения пегматитовых тел, не вскрытых скважинами и подземными горными выработками; в) оценки перспективности отдельных

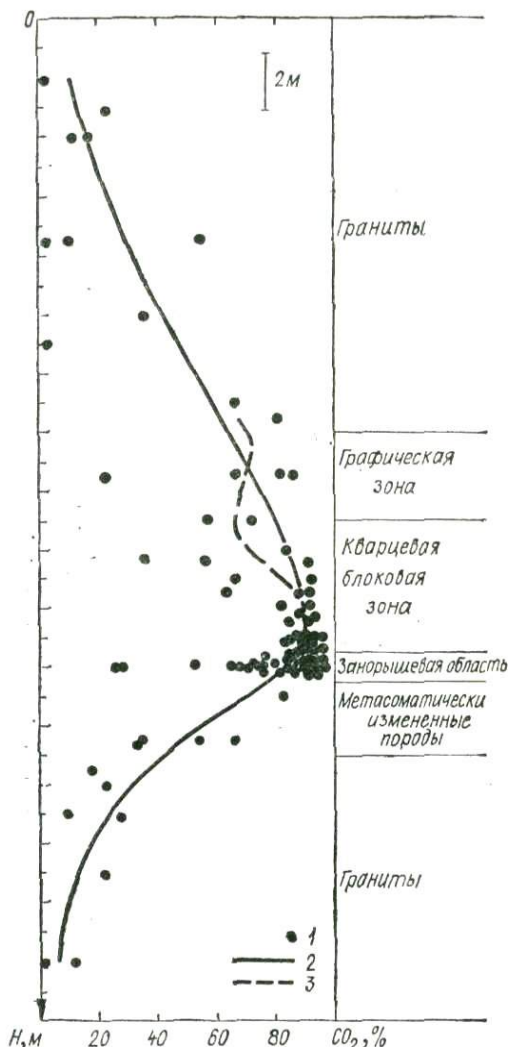


Рис. 38. Распределение эндогенной  $\text{CO}_2$  в гранитах и пегматитах Воляни:

1 — данные анализов; 2 — изменение средних содержаний  $\text{CO}_2$ ; 3 — возможный ход кривой

тел при изучении масштабов ореолов пегматитов разной дифференцированности.

**Основы рационального применения газового анализа (проблема определения водорода).** Основная задача метода валового анализа — определение состава газов, находящихся непосредственно во включениях, реликтах среды минералообразования, по которым реально можно было бы реставрировать состав минералообразующего флюида, существовавшего в эндогенных условиях.

Газы и другие вещества могут находиться в неполностью изолированных межзерновых пространствах и незалеченных трещинках. Как правило, они не отвечают реликтам среды минералообразования, а

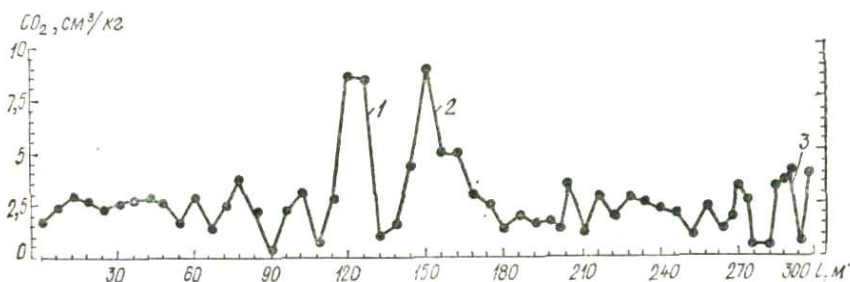


Рис. 39. Распределение эндогенной  $\text{CO}_2$  в гранитах по данным опробования горизонтальной выработки:

1—3 — аномальные содержания  $\text{CO}_2$ .

имеют более позднее вторичное заполнение, так как содержимое открытых и полуоткрытых трещин может подвергаться многократному изменению в условиях, которые не отвечают минералообразованию. Эти примеси удаляют длительным нагреванием проб, раздробленных до размера их составляющих зерен, в вакууме при температуре 105—110° С. Газы, адсорбированные из окружающей атмосферы поверхностью обломков пробы, также могут освобождаться при нагревании в вакууме. Такая адсорбция, однако, по данным Дж. Дюара и Дж. Энделла [217], количественно очень мала.

Включения в минералах, как заполненные флюидом объемы совокупности вакансий в кристаллической решетке, могут иметь разные размеры — от макро- и микрополостей до единичных дефектов-вакансий в местах выпадения отдельных атомов из структуры кристалла. Известно также, что атомы посторонних для данного кристалла веществ могут находиться в межузельных пространствах или «каналах» кристаллической решетки. Размеры этих «каналов» варьируют в относительно широких пределах. В цеолитах, например, каналы по своей способности удерживать посторонние вещества близки к открытым или полуоткрытым пустотам трещин; в кварце и многих других минералах структурные пустоты приближаются к закрытым порам вакансий.

Как показывают исследования с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР, кварц в виде структурных и неструктурных примесей, не связанных с видимыми включениями флюидов, может содержать  $\text{H}^+$ ,

$\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  [28, 56]. Л. В. Бешов [9] с помощью ЭПР установил в структурных каналах или интерстициях берилла и других минералов присутствие атомарного водорода и молекулярного метана.

Можно предполагать, что разный относительный размер перечисленных возможных емкостей для реликтов минералообразующей среды и характер действия электростатических сил в них в разной степени будут влиять на содержимое захватываемого флюида в условиях кристаллизации. Тогда как включения обычного микроскопического размера будут захватывать из окружающей среды адекватные определенным флюидным фазам части, поры, близкие по размерам к вакансиям кристаллической решетки в связи с избирательным действием ее электростатического поля на диссоциированные элементы флюида, будут изолировать частицы среды со значительно нарушенным первичным составом. Поэтому целесообразно разграничивать свойства включений микроскопического и ультрамикроскопического ( $< 1,0 - 0,01$  мкм) размеров. Первые довольно близки по составу к флюиду минералообразования, а вторые, особенно те, которые приближаются по размерам к вакансиям, в значительной степени отличаются от первичного маточного флюида.

Следовательно, при выборе метода извлечения газов из включений и интерпретации полученных аналитических данных необходимо иметь в виду, что при определенных условиях к содержимому летучих вакуолей могут добавляться в разной количественной пропорции газы: открытых для обмена с окружающей средой трещин и структурных каналов кристаллической решетки минералов типа цеолитов; закрытых и полузакрытых структурных пор и каналов, которые не имеют или практически не имеют обмена с окружающим пространством (кварц, полевой шпат и другие минералы); отдельных вакансий или их совокупностей, близких по размерам к молекулам, возникающим, например, при структурном замещении типа  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ . Вероятно, извлечение газа измельчением необходимо проводить так, чтобы открылись все включения макро- и микроскопического размера и в минимальном количестве — поры кристаллической решетки молекулярного размера. Чем больше степень измельчения и суммарная свободная поверхность пробы, тем больше число вскрытых самых мелких пор и выше степень газовой выделения нехарактерных примесей. Поэтому общий размер пробы должен соответствовать предельной чувствительности применяемого аналитического метода.

Определение истинного состава газовых компонентов включений валовым методом усложняется еще тем, что непосредственно в процессе извлечения летучих может происходить новообразование газов или их сорбция. Известны два основных способа извлечения газов из пород в вакууме: нагревание проб до температуры  $800 - 1200^\circ \text{C}$  и измельчение образцов при обычной температуре.

Первым способом выделяется лишь незначительная часть газов включений маточной среды [97, 215]. Основное же количество их генерируется при взаимодействии паров воды и углекислоты с железомagneзиальными минералами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ), при разложении карбонатов

(CO<sub>2</sub>), при реакции между СО и Н<sub>2</sub> (СН<sub>4</sub>) и др. Интересные данные приводит К. Баркер [212], который из одних и тех же образцов флюорита извлекал газ термическим способом и дроблением в вакууме при комнатной температуре. Сравнение результатов показывает, что выделение СО полностью, а водорода и метана частично обусловлено действием повышенной температуры (табл. 4).

Таблица 4. Сравнительные данные состава газа (объемное содержание, %), экстрагированного в вакууме нагреванием включений до температуры 400° С и измельчением

Компонент	Флюорит I		Флюорит II		Флюорит III	
	Нагревание	Измельчение	Нагревание	Измельчение	Нагревание	Измельчение
СО <sub>2</sub>	61,43	82,41	72,53	81,17	70,59	51,14
Н <sub>2</sub>	18,58	5,32	11,90	4,27	10,93	2,38
СО	16,34	0,00	9,04	0,00	9,45	0,00
СН <sub>4</sub>	2,60	0,01	5,29	2,41	7,74	0,00
Н <sub>2</sub>	1,02	12,18	1,23	2,13	1,26	46,48

Очевидно, при предельно высоких температурах происходит также выделение газов из пор субмолекулярного размера. Практически невозможно избавиться от диссоциирующих при нагревании микроскопических твердых включений термически устойчивых минералов типа карбонатов. Поэтому можно считать, что дегазация пород и минералов с помощью высоких температур не позволяет получать в чистом виде летучие вещества включений минералообразующих флюидов.

Второй способ извлечения газов из включений дает более достоверные результаты, но он также имеет недостатки.

Впервые неправдоподобность результатов валовых анализов была замечена Р. Гогуэлом [220] при дроблении слюды и карбонатов. Было установлено, что количество водорода возрастает с увеличением времени размола биотита. Автор считал, что водород, как правило, находится не во включениях, а растворен в минерале. Он также высказал мнение о возможном разложении карбонатов при их дроблении с образованием СО<sub>2</sub>. С. И. Голосов, Ю. А. Долгов и др. [35] сообщили об интенсивном выделении водорода при размоле проб кварца в водной и воздушной средах с помощью высокоэффективной планетарной шаровой мельницы, изготовленной из стали. В водной среде водород выделялся длительное время и после прекращения процесса дробления. Сравнение полученных экспериментальных результатов валовых анализов газа, извлеченного из включений в обыкновенных шаровых вакуумных мельницах, и анализов отдельных включений волюмометрическим методом [54] дало возможность авторам сделать выводы о том, что «количества выделяющегося водорода намного превышают содержание этого газа в газовой-жидких включениях» и что эти количества водорода «невероятны для газовых смесей эндогенного происхождения, так как при индивидуальном анализе включений водород вообще отсутствует» [35, с. 220, 222]. Авторы предложили несколько возможных

вариантов генерирования водорода, в основном вследствие взаимодействия воды (водяного пара) и тонкодиспергированного железа корпуса мельницы.

Экспериментальные исследования других авторов показали ограниченность или полное отсутствие явлений генерирования водорода или углекислоты при размоле кварца, кальцита, топаза и других минералов в стальных мельницах [107, 205]. В частности, М. М. Элинсон установила, что при работе незагруженной мельницы водород выделяется за счет легирующих примесей в металле корпуса и шаров прибора.

Позже Г. Н. Вертушков и др. [16] опубликовали результаты детальных испытаний установки для извлечения газа включений с помощью стальной шаровой мельницы. Они пришли к выводу, что водород образуется вследствие взаимодействия новообразованной слабой угольной кислоты и диспергированного железа. Для образования  $H_2CO_3$  в атмосфере мельницы должны быть одновременно  $CO_2$  и пары  $H_2O$ ; наличие лишь одного из компонентов, как свидетельствуют авторы, не приводит к генерированию водорода. Последнее, однако, не согласуется с предложенным ими способом образования водорода вследствие ржавления железа:



Неоднозначность результатов не привела к окончательному решению вопроса, так как невозможно было сделать вывод о степени несовершенства метода и действительных причинах нарушений первичного содержания высвобождаемой из включений газовой смеси. Поэтому выполнение валовых анализов на предыдущих установках и соответствующая публикация результатов продолжались и дальше. Чувствительность анализа и диапазон надежно определяемых компонентов, однако, расширились в связи с применением химических масс-спектрометров [92, 102]. Они использовались для определения не только валового содержания, но и отдельно взятых включений. После некоторого перерыва снова возникла проблема точности воспроизводимости аналитическими установками действительного состава газа включений [102].

Для выяснения причин несоответствия данных валовых и единичных анализов включений предприняты специальные исследования [101, 102]. Анализами отдельных включений, выполненными с помощью более надежных приборов (масс-спектрометров), водород в них не обнаружен (табл. 5).

Возможность проведения многократных и строго параллельных анализов позволила нам убедиться в том, что в исследованных пробах водород не связан с содержимым включений. Первая модель электромагнитной ступки-приставки к масс-спектрометру была изготовлена из нержавеющей стали и не имела победитовых вкладышей, показанных на рис. 36. Проба дробилась непосредственно между стальным дном и бойком ступки. С помощью такой ступки была проведена серия анализов с целью установления погрешностей метода и воспроизводимости результатов. Каждая из выбранных трех разных проб кварца (Вольнь)

Таблица 5. Результаты масс-спектрометрического химического анализа газа отдельных включений в кристаллах кварца и топаза

Номер включения	Характеристика включения	Давление напуска, Па	Состав газа включений, %														
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ar	He								
1	<i>Волянь, пегматит, кварц дымчатый</i>	4,1	66,2	29,6	4,2	—	—	—	—								
	Жидкогазовое ранневторичное, тип 4, L = 35 ÷ 40%																
2 3 4 5	<i>Волянь, пегматит, топаз</i>	5,2	93,3	6,5	0,2	—	—	—	—								
	Существенно газовые ранневторичные, находятся в плоскостях спайности, форма неправильная, размер от 1,0×3,0 до 2,0×5,0 мм, L = 5 ÷ 10%; при 5—7° С жидкая углекислота отсутствует									4,4	90,8	6,3	2,9	—	—	—	—
										4,9	90,9	7,3	1,3	—	—	—	—
										5,1	92,8	3,4	3,8	—	—	—	—
6 7	<i>Волянь, пегматит, кварц дымчатый</i>	4,8	87,4	8,6	4,0	—	—	—	—								
	Газовые поздневторичные, залеченная трещина пересекает целый кристалл, размер 1,0×2,5 мм, L = 1%																
8 9	<i>Волянь, пегматит, кварц регенерации</i>	6,5	81,6	17,2	1,2	—	—	—	—								
	Газовые вторичные, стенки вакуолей покрыты пленкой с сетчатыми полигональными трещинами									5,2	84,6	13,9	1,5	—	—	—	—
10 11		Аналогичны предыдущим, но не имеют пленки с полигональными трещинами	26,7	73,9	8,6	17,4	0,05	0,05	—	—							
	6,5										53,3	20,3	26,4	—	—	—	—
12 13 14	<i>Волянь, пегматит, кварц ледяно-прозрачный</i>	21,3	94,71	0,7	4,4	0,04	0,04	0,04	0,07								
	Газовые вторичные, объемные, L < 1%, размер от 1,0×3,2 до 3,1×3,5 мм; перенасыщены, вскрывались разновозрастными трещинами									19,3	89,7	6,24	3,9	0,03	0,03	0,03	0,07
										6,7	27,97	71,2	—	—	—	0,34	0,49

Продолжение табл. 5

Номер включения	Характеристика включения	Давление напуска, Па	Состав газа включений, %						
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ar	He
15 16	<i>Закарпатье, кварц (мармарошский «диамант»)</i> Существенно газовые первичные, негативные кристаллы, L = 1 ÷ 2%, размер 1,5×2,0 мм	—	2,1	24,8	73,1	—	—	—	—
			1,6	3,7	94,7	—	—	—	—
17	Газовое первичное, на стенках капли нефти (?)	4,7	—	—	99,9	0,10	—	—	—
18	То же	4,9	—	—	99,9	0,05	0,05	—	—
19	Включение парафиновидного вещества, первичное	4,0	—	—	100,0	—	—	—	—

Таблица 6. Результаты определения погрешностей метода

Номер образца	Давление в системе напуска, Па	Компонент смеси	Среднее изменений, %	Погрешность (±n), %	
				абсолютная	относительная
1	9,3—12,0	CO <sub>2</sub>	84,6	1,2	1,4
		N <sub>2</sub>	8,4	2,0	24,1
		CH <sub>4</sub>	1,7	0,5	31,2
		H <sub>2</sub>	5,3	1,8	33,4
2	9,4—9,7	CO <sub>2</sub>	76,5	0,9	1,2
		N <sub>2</sub>	13,8	2,0	14,5
		CH <sub>4</sub>	0,8	0,1	16,2
		H <sub>2</sub>	8,9	2,2	25,0
3	9,4—10,7	CO <sub>2</sub>	57,3	2,1	3,6
		N <sub>2</sub>	27,4	3,3	12,0
		CH <sub>4</sub>	7,9	0,9	11,8
		H <sub>2</sub>	7,4	2,7	36,5
4	9,7—12,7	CO <sub>2</sub>	25,6	1,5	5,8
		N <sub>2</sub>	59,6	2,4	4,1
		CH <sub>4</sub>	3,8	0,4	10,3
		H <sub>2</sub>	11,0	2,1	19,5

Примечание. 1 — ледяной, слегка дымчатого оттенка «сотовый» кварц из стержневой части мориона; включения негативной формы, однотипные, наполнение L 40%; вторичных включений залеченных трещин практически нет; 2 — молочно-белый «сотовый» кварц центральной части очень крупного кристалла мориона из пегматита; включения неправильной формы, разнонаполненные (результат залечивания из вскипающего раствора); вторичных включений залеченных трещин практически нет; 3 — грязно-серый (дымчатый) блоковый кварц, взятый на контакте с полевошпатовой зоной пегматита; 4 — стандартная газовая смесь.

Таблица 7. Сравнение состава газа (объемное содержание, %), извлекаемого в вакууме вскрытием отдельных включений и дроблением пробы в металлической или фарфоровой ступках (пегматиты Волини)

Ком- понент	Топаз (среднее 2—4 анализов)		Кварц «сотовый»		Кварц «сотовый»		Кварц блоковый	
	Нержа- вующая сталь	Отдель- ные вклю- чения	Нержа- вующая сталь	Фарфор	Нержа- вующая сталь	Фарфор	Нержа- вующая сталь	Фарфор
CO <sub>2</sub>	70,3	92,0	84,6	93,2	76,5	90,3	57,3	54,9
N <sub>2</sub>	6,0	5,9	8,4	3,7	13,8	8,4	27,4	36,5
CH <sub>4</sub>	2,4	2,1	1,7	1,7	0,8	0,4	7,8	6,3
H <sub>4</sub>	21,3	0,0	5,3	1,4	8,9	0,9	7,4	2,3

анализировалась трижды. Параллельно с каждым определением состава газа включений анализировалась стандартная газовая смесь (CO<sub>2</sub> 24,5%; N<sub>2</sub> 60,0; CH<sub>4</sub> 5,3; H<sub>2</sub> 10,2). Условия дробления выдерживались одинаковыми (масса пробы 2 г; размер зерен 3—5 мм, длительность дробления 4 мин; частота 60 ударов/мин). Результаты анализов приведены в табл. 6, где показаны пределы возможных погрешностей при определении каждого из компонентов газовой смеси.

Чтобы определить источник загрязнения газа включений водородом, металл ступки изолировался от проб, а дробление осуществлялось между фарфоровыми поверхностями вставных вкладыша и пестика ступки. Сравнение полученных данных указывает на резкое уменьшение выделения водорода в ступке с фарфоровыми истирающими поверхностями (табл. 7). Однако полного удаления водорода не происходит. Чтобы убедиться, что металл прибора при его деформировании ударами действительно выделяет водород, стружки или кусочки металла расплющивались в ступке с победитовыми рабочими поверхностями без направляющих медных стержней и с ними (рис. 36). Из нержавеющей и обыкновенной стали при этом происходило выделение водорода в количествах до 33 мм<sup>3</sup> на 1 г (при давлении 101,3 кПа и температуре 20° С), из электролитической меди — лишь незначительные следы. Таким образом, проведенные опыты показали, что водород в заметных количествах освобождается из металла в атмосферу дробильных установок вследствие механической деформации. Это, однако, не является неожиданным, так как известно, что металл, и в частности сталь, заметно адсорбирует и удерживает диссоциированный на ионы водород на своей поверхности и во внутренних слоях, очевидно, в основном в междузерновых порах и как компенсирующий ион при разрывании связей в структуре металла [27].

Установленное неполное исчезновение водорода при измельчении минералов в ступках с фарфоровыми, а также победитовыми и медными рабочими элементами требовало проведения испытаний более широкого набора минералов и особенно тех, которые из-за своей низкой твердости абсолютно не допускали деформации материала рабочих поверхностей. Это выполнено на многих минералах различного состава и происхождения.

Результаты определения количества водорода ( $\text{мм}^3$ ), который выделяется при разбивании различных проб в вакууме напускной системы масс-спектрометра МХ-1303 (дно и пестик ступки — полированный твердый сплав «победит»; направляющие стержни пестика — электролитическая медь; время разбивания проб 5 мин; частота 60 ударов/мин; навеска 3 г) в условиях, приведенных к нормальным (давление 101,3 кПа, температура 20° С):

Сталь нержавеющей	98	Альбит-клевеландит (Вольнь)	92
Медь, стружка	64	То же	33
Медь электролитическая	—	Альбит толстотаблитчатый (Вольнь, пегматит)	—
Сталь-3	39	То же	9
Натрий хлористый, реактив	66	» »	4
То же, выращенный при 20° С	56	Кварц синтетический без включений	—
То же, природный, без включений (Предкарпатье)	22	То же	65
Гипс природный	77	Кварц природный гидротермальный	56
Кальцит (Закарпатье)	146	» »	54
То же (Крым)	23		
» »			

В результате установлено следующее: 1) все минералы, хотя и в разных количествах, выделяют водород; галит, гипс и кальцит поверхностного или искусственного образования также высвобождают в заметных количествах водород; 2) абсолютное количество выделяющегося водорода относительно небольшое — (1—50)  $\text{мм}^3$  на 1 г минерала; оно возрастает с увеличением степени измельчения (или пропорционально длительности измельчения); 3) относительное объемное количество водорода (в %) значительно возрастает в минимально насыщенных включениями пробах.

Таким образом, эксперименты по измельчению проб минералов без их механического взаимодействия с металлом рабочих поверхностей и в среде, лишенной паров воды, позволяют констатировать постоянное присутствие в анализируемых смесях газа примесей водорода, который в определяемых количествах не характерен для включений обыкновенного микроскопического размера и возникает за счет высвобождения его из структурных и неструктурных ультрамикроразрывов кристаллов; можно полагать, что водород не полностью отсутствует во включениях, а находится в таких малых количествах, которые не фиксируются примененными приборами.

Очевидно, для того чтобы ограничить влияние нехарактерных примесей на исследуемый газовый состав включений, надо при измельчении, учитывая степень насыщенности включениями и их размер, не выходить за пределы оптимального минимума в размерах зерен измельченного материала.

Извлекаемый из включений газ может изменяться под влиянием механохимических и сорбционных процессов. В последнее время установлено, что разрушение кристаллической структуры вещества под действием механических усилий (скалывания, раздавливания и пр.) сопровождается выделением некоторых составляющих этого вещества вследствие его разложения. Это заметно фиксируется для таких относительно нестойких соединений, как карбонаты, сульфиды и др. Проведенные исследования показывают, что из карбонатов лишь сидерит в шаровых мельницах разрушается с выделением заметных количеств

углекислоты. Разложение кальцита в этих условиях не обнаруживается. Сульфиды при размоле в воде выделяют водород [145]. Количества выделенных газов очень малы и в значительной мере зависят от степени измельчения материала.

В связи с увеличением активной поверхности тонкоизмельченный материал минералов способен адсорбировать в условиях вакуума определенные газовые компоненты, извлекаемые из включений. Проведенные С. В. Икорским и Е. А. Евецкой [81] опыты свидетельствуют, что величина сорбции различна для разных газов и зависит от состава материала сорбента. Предельная величина сорбции углекислоты габбро-норитом и хибинитом равна соответственно 100 и 33 см<sup>3</sup>/кг. Разность объясняется явлениями активной хемосорбции с образованием карбонатов минералами, содержащими Са и Mg (плагноклаз габбро-норитов). Кварц практически не сорбирует СО<sub>2</sub>. Метан почти не сорбируется упомянутыми породами и минералами.

Учитывая влияние перечисленных факторов на результаты анализа методом вакуумной вытяжки, можно сделать следующие выводы:

1. Поведение газов при измельчении минералов (их выделение и сорбция) еще недостаточно изучено; на данном этапе установлено, что основное влияние на результаты анализа газового состава включений обычного микроскопического размера ( $> 1,0 - 0,01$  мкм) происходит за счет выделения водорода из ультрамикропор в исследуемых минералах и сорбции углекислоты измельченным материалом проб.

2. Чем больше степень измельчения проб, тем значительнее влияние обоих упомянутых факторов; поэтому измельчение должно быть оптимально минимальным, чему содействуют: а) применение аналитических приборов высокой чувствительности; б) большая насыщенность включениями; в) более крупный средний размер включений.

3. Водород в результатах анализа может отбрасываться, если он отсутствует в контрольных определениях состава отдельных включений.

4. На анализы газа включений кварцевых пород сорбция СО<sub>2</sub> практически не влияет; существенно полевошпатовые породы (а также сидеритовые и доломитовые) валовым методом анализировать нецелесообразно; его можно применять для сравнения относительных количеств газа, извлеченного из полевошпатово-кварцевых и других пород одинакового или близкого состава; при этом желательнее выполнять исследования при постоянных исходных и аналитических условиях.

**Анализ растворимых компонентов (метод водной вытяжки).** Включения состоят преимущественно из растворимых веществ, легко вымываемых водой после измельчения проб. Водная вытяжка для определения состава включений используется давно [46, 47, 77, 103, 179, 257]. Этот метод занимает одно из основных мест в комплексе исследований содержимого минералообразующих растворов. Не указывая на его особые преимущества, заключающиеся в простоте и доступности исследований водного экстракта обычными макро- и микрохимическими методами, отметим главные недостатки: а) кроме составляющих включений вода может растворять минерал-хозяин или посторонние примеси, находящиеся в измельченных пробах (в том числе материал прибора-

измельчителя); б) вследствие удаления из включений газа и контакта с воздухом нарушается окислительно-восстановительное и кислотно-щелочное равновесие; в результате из раствора могут выделяться твердые малорастворимые вещества; в) состав вытяжки отражает среднее валовое содержание всех включений, различных по генетическому типу, возрасту и составу; г) определяется количественное соотношение компонентов включений и реже (в случае анализа содержания воды) концентрация их в растворе включений; д) не учитываются явления избирательной адсорбции измельченным материалом.

Для устранения перечисленных недостатков проводилось следующее: двух- или трехкратное экстрагирование одной и той же пробы [190]; дифференцированная вытяжка включений, взрывающихся при более низкой и более высокой температурах [77]; количественное определение воды включений в анализируемых пробах [195]; очищение от примесей и экстракция с помощью электродиализа [240].

Исходя из факта разной растворимости компонентов, входящих в состав включений, с одной стороны, и составляющих веществ минерала-хозяина или минеральных примесей — с другой, возникла идея об исключении загрязнений водной вытяжки компонентами твердых минералов путем сравнения аналитических данных порций фильтрата, отобранных последовательно. Нами эта задача решена с помощью так называемой фильтровальной колонки, описанной детально ниже. Д. Н. Хитаров [190] предложил метод тройной вытяжки, заключающийся в трехкратном последовательном вымывании растворимых компонентов из одной и той же пробы. Считая растворимость примесей постоянной, данные анализа третьей порции раствора он вычитает из результатов первой и второй порций; полученная разность суммируется и приравнивается составу включений<sup>10</sup>.

Сравнение способов получения вытяжек из механически и термически вскрытых включений, а также исследование влияния явлений сорбции на результаты анализов содержатся в работе Д. Н. Хитарова и Н. Е. Учамейшвили [192]. Авторы, как и Э. Реддер [240], пришли к выводу, что термический способ не позволяет экстрагировать вещества из всех включений, в связи с чем по сравнению с методом тройной вытяжки результаты получаются заниженными и с иным отношением компонентов. Влияние сорбции для измельченных кварца, кальцита и флюорита незначительное и исключается при трехкратной экстракции с вычетом компонентов примесей.

Т. М. Суцевская [179] обращает внимание на неточность интерпретации результатов, получаемых методом водных вытяжек. Во-первых, такие компоненты, как Fe, Si, Al в условиях разбавленных вытяжек легко гидролизуются и выводятся из раствора в виде гидроксидов. Во-вторых, кремнезем не может находиться в вытяжках и растворах включений в ионной форме ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) вследствие низкого значения рН; то же относится и к аниону  $\text{CO}_3^{2-}$ . Т. М. Суцевская рекомендует

<sup>10</sup> В работе [191], однако, предложен более точный расчет концентраций, согласно которому из первой порции вычитается результат третьей; вторая вытяжка — промывочная.

при экстраполяции данных вытяжек на состав природного минералообразующего флюида учитывать неустойчивость соединений серы и процессы комплексообразования при изменении  $PT$ -условий.

В наших исследованиях метод водной вытяжки с учетом перечисленных выше особенностей выполнялся следующим образом:

1. Для метода водной вытяжки, как и для валового газового анализа включений, большое значение имеет соответствие насыщенности пробы включениями (а следовательно, и величины навески ее)

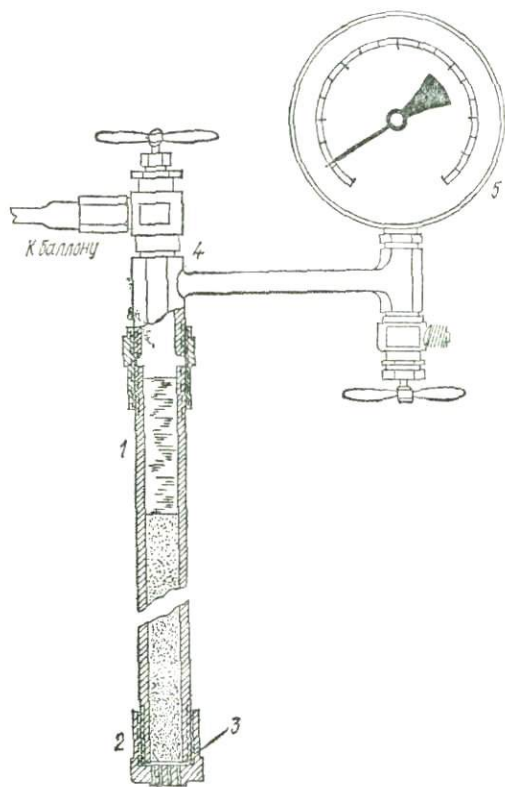
чувствительности применяемых аналитических методов; при этом следует исходить из того, что увеличение степени измельчения пробы способствует переходу минеральных и структурных примесей в раствор вытяжки; увеличение пробы при оптимальном измельчении ее не обязательно вызывает концентрирование посторонних примесей, но в то же время приводит к значительному количественному перевесу легко растворимых компонентов включений над указанными примесями, что повышает надежность определений. Обычно навески проб составляют 200—500 г, реже 700—1000.

2. Для очистки предварительно раздробленной пробы применялся электроднализ.

3. Экстрагирование тонкоизмельченной пробы производилось обычным способом или в специальной фильтровальной колонке, которая позволяла получать многократно из одной навески несколько последовательно отобранных порций раствора.

Рис. 40. Схема фильтровальной колонки для водных вытяжек (объяснения в тексте)

Колонка представляет собой полый цилиндр 1, изготовленный из нержавеющей стали (рис. 40). Длина цилиндра 1 м, внутренний диаметр 1,7 см. На нижнюю часть цилиндра навинчивается колпак 2 с отверстиями для стекания раствора. Между колпаком и цилиндром зажимается несколько слоев (3—5) мембранных фильтров 3. Верхняя часть колонки присоединяется с помощью переходной муфты к распределительному устройству 4 и манометру 5. Газ (азот) поступает из бал-



лона, его подача и выпуск регулируются с помощью двух кранов. Давление азота выдерживается равным 2,5—3,0 МПа. Измельченная проба весом 200—300 г загружается в нижнюю часть колонки. Бидистиллят заливается над пробой, занимая примерно одну треть часть колонки. Под давлением бидистиллят последовательно проходит через раздробленный материал, увлекая растворимые компоненты. После прохождения фильтра раствор собирается в приемнике. Продолжительность промывания одной пробы 2—3 ч. Объем последовательно отбираемого раствора, поступающего на выпаривание и анализ, 160—250 мл.

Колонка, используемая нами в настоящее время, имеет металлический резервуар (1,5 л), являющийся дополнительной емкостью для дистиллята и азота; фильтровальные трубы (2—4 шт.) привинчиваются непосредственно к резервуару; вес экстрагируемой пробы может быть увеличен до 500 г. Применяемая колонка значительно упрощает (в пять—семь раз) и

упрощает приготовление водных вытяжек и дает возможность учитывать посторонние компоненты в растворах, возникающие за счет выщелачивания минерала-хозяина или ксеногенных твердых включений.

4. Обычно из одной пробы с помощью фильтровальной колонки отбирались три порции фильтрата, каждая из которых анализировалась отдельно. Перед анализами каждая порция выпаривалась до 20 мл, благодаря чему концентрация раствора приближалась к исходной во включениях. В данные анализа первой порции вводились поправки, полученные путем сравнения анализов всех трех порций. Применялись микрохимические методы анализа, описанные раньше [47]. Результаты контролировались спектральным и рентгенометрическим анализами сухих остатков растворов вытяжек.

5. Полученные данные в основном использовались для сравнения состава включений разновозрастных зон или отдельных крупных кристаллов пегматитов Волены. С помощью колонки исследовалось влияние на результаты вытяжек таких минералов, как кварц, альбит, калиевый полевой шпат. Проба (250 г) очень чистого (с минимальным количеством включений) кварца подвергалась в колонке действию бидистиллята и искусственно приготовленных растворов с кислой (рН = 6,6; состав:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и щелочной (рН = 7,8; состав:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) реакциями. При этом кислые и щелочные растворы заливались в количестве 20 мл, выдерживались под давлением в течение 30 мин, после чего вливался бидистиллят и отбирались, как обычно, пробы. Результаты приведены в табл. 8.

Данные по выщелачиванию кварца показывают, что, начиная со вторых проб, устанавливается постоянная концентрация  $\text{SiO}_2$ , в среднем

Таблица 8. Выщелачивание кварца бидистиллятом, кислым и щелочным растворами (на 80 мл раствора, в мг)

Номер пробы раствора	Экстрагирующая среда		
	Бидистиллят	Раствор, рН-6,6	Раствор, рН-7,8
1	0,4	0,1	0,7
2	0,5	0,5	0,6
3	0,5	0,5	0,6
4	0,5	0,6	0,5

равная 0,5 мг на 80 мл раствора. Как и следовало ожидать, в кислых растворах растворимость кварца уменьшается (0,1 мг), а в щелочных — увеличивается (0,7 мг на пробу). Следовательно, при данных условиях опыта оптимальными поправками можно считать (на объем отбираемой для химического анализа пробы, равной 160 мл) следующие: ~0,9 мг в случае нейтральной реакции раствора, ~0,6 при кислой и ~1,3 мг при щелочной среде. Приведенные результаты приближительны, и для получения более точных и общеприменительных поправок нужны дополнительные исследования.

Таблица 9. Содержание щелочей (на 80 мл раствора, в мг) после взаимодействия бидистиллята с полевым шпатом

Исследуемый минерал	Ион	Номер пробы раствора			
		1	2	3	4
Альбит	Na <sup>+</sup>	5,40	2,56	2,72	2,56
	K <sup>+</sup>	0,04	0,02	0,01	—
Калиевый полевой шпат	Na <sup>+</sup>	4,0	1,9	1,9	—
	K <sup>+</sup>	5,3	2,4	2,5	—
Кварц с примесью альбита	Na <sup>+</sup>	1,72	0,30	0,30	—
	K <sup>+</sup>	0,03	—	—	—
Кварц с примесью калиевого полевого шпата	Na <sup>+</sup>	1,30	0,67	0,33	0,14
	K <sup>+</sup>	1,2	0,6	0,5	0,5

Вследствие легкой гидролизуемости полевых шпатов существует возможность загрязнения вытяжек щелочами этих минералов. С целью проверки и получения количественных значений растворимости сравнительно чистые измельченные образцы альбита и калиевого полевого шпата, а также кварца с небольшой добавкой одного из полевых шпатов подвергались обработке бидистиллятом в фильтровальной колонке. Навески минералов составляли 250 г, добавки полевого шпата к чистому кварцу — 5 г. Результаты анализа приведены в табл. 9.

Сравнение результатов позволяет констатировать следующее:

1. Полевые шпаты, используемые в экспериментах, были недостаточно чистыми — в альбите имелась незначительная примесь калиевого полевого шпата, а в калиевом полево шпате содержалось повышенное количество альбитового компонента (по-видимому, за счет пертитовых вrostков).

2. В первых пробах растворов концентрация щелочей была примерно в два раза выше, чем в последующих, что можно объяснить влиянием газовой-жидких включений.

3. В пробах растворов 2—4 происходило выравнивание содержания щелочей до постоянной величины, за исключением проб, получаемых из минерала с предельно малым количеством второго компонента (калия в альбите и натрия в добавке калиевого полевого шпата к кварцу); такое явление, по-видимому, связано с полным выщелачиванием данной примеси. Постоянная концентрация щелочей в пробах 2 и 3 может служить поправкой к анализам данных вытяжек.

4. Общая концентрация калия и натрия в пробах раствора, полученных при обработке мономинерального материала, значительно выше (примерно в три раза), чем в растворах, прошедших через кварц с добавками альбита и калиевого полевого шпата. Это обусловлено неодинаковой степенью приближения к полному равновесию между минералом и раствором.

Таким образом, полученное в конечных пробах 2 и 3 выравнивание концентраций щелочей до постоянных величин подтверждает правиль-

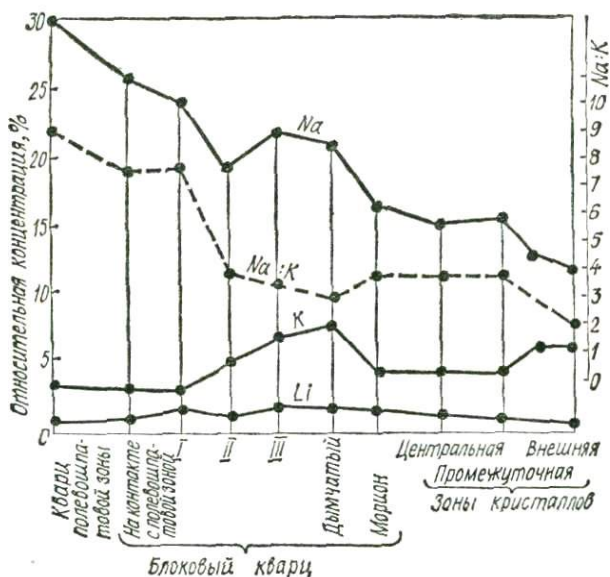


Рис. 41. Содержание  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и соотношение Na и K в растворах включений в кварце пегматитов Волини (по усредненным данным водных вытяжек)

ность идеи о рациональности последовательного отбора фильтрата для исключения присутствующих в вытяжках примесных компонентов.

Методом водной вытяжки, по существу, невозможно исследовать включения определенного возрастного типа. Лишь в исключительных случаях, когда материал позволяет отобрать пробы необходимого для анализа объема с однотипными включениями, близкими по генезису, представляется возможным дать близкую к действительной характеристику состава минералообразующего флюида. Применение метода водной вытяжки особенно ценно для сравнительной характеристики состава флюидов, захваченных в виде включений минералами разновозрастных зон или разных генераций данного месторождения.

Примером хорошей результативности метода водной вытяжки могут служить систематические аналитические данные, полученные при исследовании занорышевых пегматитов Волини. Пробы на анализы отбирались в горных выработках или керне скважин сверху вниз

от графической зоны к занорышу пегматита. Принятый порядок принимался соответствующим последовательности изменения кварцобразующих растворов. При этом предполагалось, что между образованиями наиболее ранней графической зоны и наиболее поздней занорышевой области должны находиться промежуточные минеральные отложения, подчиняющиеся общей последовательности. В случае наложения растворов, подходящих со стороны нижележащих вмещающих

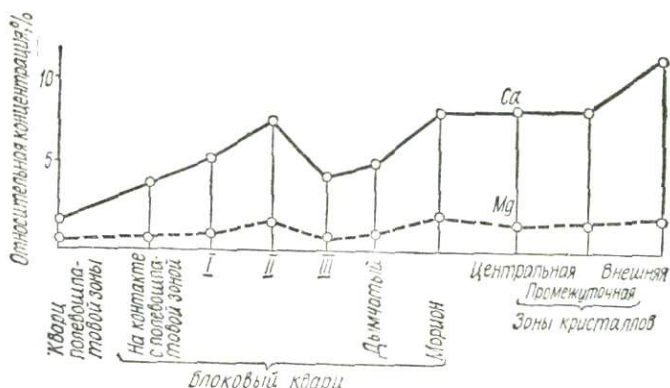


Рис. 42. Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в растворах включений в кварце пегматитов Волины (по усредненным данным водных вытяжек)

пород, более поздние из них значительно интенсивнее проявились в более поздних образованиях занорышевой области. Результаты анализа вытяжек показали определенные закономерности изменения состава растворов. Таким образом, подтверждается рациональность метода и оправдывается способ отбора проб.

Результаты микрохимических анализов вытяжек по пяти объектам пересчитывались на процентные содержания относительно общей суммы солей, что позволило показать изменение каждого компонента в относительных значениях и тем самым унифицировать результаты анализов в удобную для сравнения различных объектов форму. Усредненные по результатам 33-х анализов данные содержания в вытяжках ионов натрия, калия, лития, кальция и магния, а также соотношений щелочей приведены в виде графиков (рис. 41, 42).

### Исследование отдельных включений

Для изучения отдельных включений могут применяться только микро- и ультрамикрометоды. Это обусловлено очень малыми объемами включений. В среднем их объемы находятся в пределах от  $0,000001$  до  $0,001 \text{ мм}^3$ , редко достигают  $0,01 \text{ мм}^3$ . Включения объемом в несколько кубических миллиметров встречаются чрезвычайно редко, только на некоторых месторождениях; уникальными находками считаются объемы вакуолей  $1 \text{ см}^3$ . На очень многих месторождениях нет включений больше  $0,01-0,03 \text{ мм}$  по длине.

Исследование отдельных включений определенного генетического типа (особенно крупного размера) позволяет получать наиболее точные количественные и качественные данные. Имеется также возможность изучать некоторые нерастворимые минералы-узники, пропускаемые при методе водной вытяжки.

Однако недостаточно развитая техника вскрывания и микроманипулирования, относительно низкая чувствительность методов химического микроанализа не позволяют производить полное изучение состава всех компонентов отдельного микровключения. Вследствие этого содержимое отдельных, специально отобранных включений исследуется отдельно по преобладанию в них одной из фаз (газовой, жидкой или твердой). Таким образом, различаются исследования состава газовой фазы, жидкого водного раствора и твердых составляющих включений.

**Исследование состава газовой фазы включений.** Способы вскрывания газовых пузырьков в стеклах и методика их анализа известны из работ И. Энса [208] и В. Г. Боано [17]. Первые опыты по измерению объемов газа вскрытых включений и определения состава методом поглощения предпринимались нами [88]. Более точные анализы проводились В. Г. Славянским [169] и И. Н. Масловой [141]. Детально метод волюмометрического анализа включений в минералах разработан и широко применен на многих месторождениях Ю. А. Долговым и Н. А. Шугуровой [54]. Он отличается относительно хорошей точностью определений, несложностью аппаратуры и простотой аналитических операций. Однако раздельное и точное количественное определение таких основных компонентов, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других «кислых» газов, не может считаться удовлетворительным. Существенной помехой этому является неполная индифферентность вещества запирающей жидкости (касторового масла, безводного глицерина) по отношению к анализируемым «кислым» газам.

Как уже указывалось, для анализа отдельных включений применяются химические масс-спектрометры типа МХ-1303 и МСХ-3А. Они обладают достаточно широким диапазоном анализируемых масс (соответственно 1—600 и 1—400) и хорошей чувствительностью ( $1 \cdot 10^{-17}$ — $1 \cdot 10^{-18}$  А). Для исследования отдельных включений объемом 0,00001—0,000005 мм<sup>3</sup> более пригоден масс-спектрометр типа МСХ-3А, хотя его разрешающая способность намного ниже МХ-1303. Последний, однако, для включений объемом от 0,5 до 1,0 мм<sup>3</sup> и больше дает более полные и точные результаты.

Вскрывание включений производится в условиях высокого вакуума в цилиндрической приставке А (1) к масс-спектрометру (рис. 43). Препарат с включением закрепляется во вкладыше-препаратодержателе Б (2), устанавливаемом в цилиндрической приставке. Монтаж препарата с включением осуществляется следующим образом. Первоначально пластинка минерала в шлифуется так, чтобы одна из плоскостей ее находилась на расстоянии 0,005—0,01 мм от выбранного включения 4. Затем препарат с помощью микроскопа устанавливается на основании вкладыша в так, чтобы включение находилось примерно в центре отверстия в. Плавлением при 70—80° С кристалликов сегнетовой соли, предварительно помещенных под пластинку, препарат приклеи-

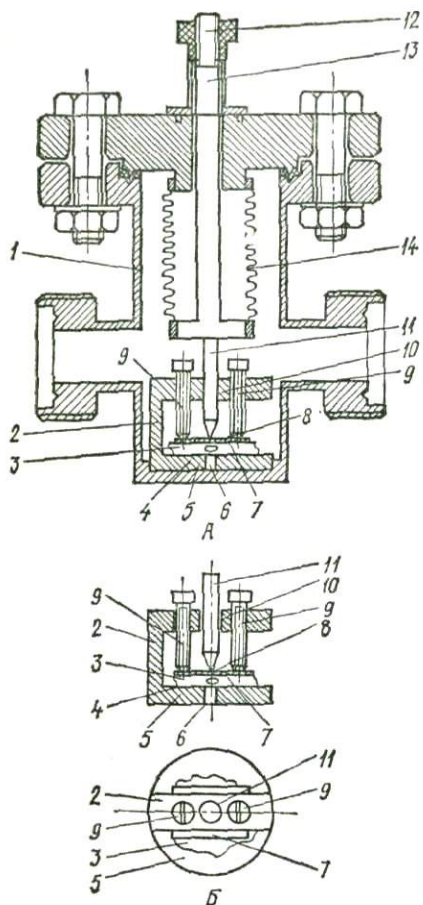


Рис. 43. Вакуумная приставка А (разрез) с вкладышем-препаратодержателем Б (разрез и вид сверху) к масс-спектрометру МСХ-3А для вскрытия отдельных микровключений (объяснения в тексте)

зуют точность измерений. Среднее содержание углекислоты по данным 18 измерений составляет 83,2%, что отклоняется от стандартного на 1,2%; абсолютная погрешность для отдельного измерения равна  $\pm 10\%$ ; она уменьшается для серии измерений и для 18 не должна превышать  $\pm 1,2$ ; относительная погрешность одного измерения равна  $\pm 12$ , а для 18 — не более  $\pm 1,5\%$ . Абсолютная погрешность при измерении содержания азота равна  $\pm 6,0\%$  для одного измерения и  $\pm 0,5$  для 18; для метана соответственно она составляет  $\pm 11,0$  и  $\pm 1,0\%$ .

Анализы включений среднего размера (0,1—0,5 мм) показывают значения погрешностей, близкие к рассчитанным выше. При анализе

валяется к вкладышу. На препарате устанавливается металлическая пластинка-трафарет 7. Отверстия 8 определенного диаметра в последней (в зависимости от величины включения) точно устанавливаются над включением или его наиболее удобной для вскрытия частью. В таком положении трафарет прижимается двумя винтами 9, а в отверстие на Г-образной перемычке 10 вкладыша вставляется боек 11 с остро заточенным победитовым наконечником. Его положение над включением фиксируется отверстием в пластинке-трафарете. Вкладыш с препаратом помещается на дно цилиндрической приставки. При достижении необходимого вакуума включение вскрывается нажатием на головку 12 подвижного стержня 13, укрепленного с помощью сильфонного соединения 14.

На установке МСХ-3А проведена серия испытательных определений состава однотипных сингенетических включений, находящихся в отдельных залеченных трещинах. Каждый анализ сопровождается определением состава примерно равной по объему исследуемому включению порции стандартного газа. Стандартный газ ( $\text{CO}_2$  82,0%;  $\text{N}_2$  5,8;  $\text{CH}_4$  10,6;  $\text{H}_2$  1,6%) напускался в аналитическую камеру прибора специальным дозировочным вентилем. Результаты анализа стандартной смеси характеризуют

включений размером меньше  $\sim 0,1$  мм величины погрешностей возрастают, ввиду чего для повышения точности следует анализировать не одно включение, а несколько из серии однотипных сингенетических.

**Исследование водных растворов включений.** Водный раствор отдельных микроскопических включений непосредственно химическими методами исследуется с большими трудностями. Фактически относительно полные данные о составе растворов получены лишь для включений размером более  $1 \text{ мм}^3$ . Неполные данные по отдельным характеристикам химического состава известны для включений объемом более  $0,001 \text{ мм}^3$ .

Микроскопические включения начали исследоваться после разработки способов извлечения и сохранения их жидкого содержимого. Вскрывание микроскопических включений при обычных условиях приводит к быстрому, почти мгновенному испарению раствора. Часть его впитывается измельченным материалом минерала, образующимся при рассверливании. Раньше не обращали надлежащего внимания на такие простые причины исчезновения раствора. Поэтому долгое время не находили соответствующих средств для противодействия этому явлению с целью сохранения раствора. Использование влажной камеры [88] дало возможность широко применять микрохимический и ультрамикрохимический методы.

При дальнейшем исследовании возможностей применения микрохимического анализа установлено еще одно обстоятельство, которое чрезвычайно облегчило изучение микроскопических количеств растворов включений. Оказалось, что внутреннее давление большинства включений значительно превышает внешнее атмосферное. В связи с этим достаточно незначительной трещинки в минерале, чтобы раствор выжимался из включений на поверхность пластинки. Таким образом, включения данного типа в условиях насыщенного водными парами пространства сами оставляют тесную камеру вакуоли и создают доступ для микрохимических инструментов и реактивов. Эти два положения должны играть особую роль в развитии исследований включений ультрамикрометодом химического анализа.

Преимущественно в водном растворе отдельных микроскопических включений определяются: а) показатель водородных ионов (рН), б) количественное и качественное содержания отдельных ионов и в) соотношение некоторых хлоридов электронографическим методом.

**Микроколориметрический метод измерения рН раствора включений.** Показателю водородных ионов среды в условиях формирования месторождений полезных ископаемых придается особое значение. В зависимости от величины рН растворяются, переносятся и отлагаются те или иные минеральные продукты. Изучение включений в минералах как реликтов маточных растворов может дать непосредственные фактические данные для установления этого важного параметра.

Значение рН зависит от состава и концентрации раствора относительно солевых и газовых компонентов. Нарушение соотношения последних при вскрытии включений с целью измерения рН колориметрическим методом в большинстве случаев имеет незначительное влияние. Поэтому водородный показатель, измеренный при нормальных

условиях, является определенной физико-химической характеристикой состояния раствора включения; он может служить основой для сравнения исследованных флюидов и экстраполяции полученных данных в область высоких термодинамических параметров.

Микроколориметрический буферный метод, разработанный нами, позволяет измерять рН растворов объемом до 0,001 мм<sup>3</sup> с точностью  $\pm 0,1$  [88]. Основное препятствие для колориметрирования ультрамалых объемов — незаметное изменение окраски раствора в тонком слое жидкости — устранено путем использования специальных пленок, насыщенных кислотно-щелочными индикаторами. Из многих испытанных адсорбционноспособных веществ для изготовления индикаторных пленок оказались пригодными: целлофан, кератин (роговое вещество), натуральные шелковые волокна и яичная подскорлупная оболочка (яичная пленка). Каждый из перечисленных адсорбентов имеет свои особенности и наиболее эффективно может применяться в определенных интервалах значений рН и при насыщении определенными индикаторами.

Из всех испытанных веществ яичная пленка, насыщенная универсальным индикатором ЗИВ-1, дает наилучшие результаты в интервале значений рН от 5 до 8. Основные преимущества пленки такие: 1) равномерность окраски, 2) прекрасная идентификация цвета в отраженном свете, 3) независимость плотности окраски от толщины ее отрезка, 4) легкость получения отрезков от макро- до микро размеров, 5) чудесная способность удерживать индикатор и не обесцвечиваться (например, один и тот же отрезок может служить хорошим индикатором для нескольких проб раствора с разным рН). К недостаткам этого адсорбента относятся: 1) низкая эффективность измерений в области рН < 3,0; 2) ухудшение видимости цвета в очень малых отрезках пленки (что обусловлено ограниченностью оптики микроскопа МБС); 3) снижение точности измерений для слабобуферованных растворов; 4) невозможность измерения рН в пределах 9,5—10,0 в связи с разложением вещества пленки.

Практически рН 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 рН, где возможности первого индикатора недостаточны.

Непосредственно перед измерением рН необходимо подготовить следующее: а) индикаторную пленку; б) стандартные буферные растворы; в) препарат с включением; г) влажную камеру с препаратом.

В качестве адсорбента могут использоваться обе подскорлупные яичные оболочки, однако внутренняя показывает намного лучшие результаты, особенно когда для наблюдений выбирается мелковолоконистая поверхность, примыкающая непосредственно к белковому веществу. Пленку после отделения от скорлупы сырого яйца хорошо промывают в холодной дистиллированной воде; потом на протяжении 6—8 ч ее кипятят в бидистиллированной воде (последнюю все время меняют). Пленку погружают на 1—2 суток в раствор универсального индикатора, промывают водой и сушат. Концентрация раствора кислотно-

щелочного индикатора должна быть в 5—10 раз выше концентрации, рекомендованной для макроизмерений. После высушивания пленку с помощью лезвия под бинокулярным микроскопом разрезают на мелкие части.

Буферные растворы приготавливают обычным способом. Можно пользоваться набором цитратно-фосфатных растворов с рН 2,2—8,0 и интервалом через каждые 0,2 единицы рН.

Включение, выбранное для измерения, шлифованием препарата выводят к поверхности пластинки на расстояние не больше 10—20 мкм. Это одна из наиболее сложных операций: она выполняется при постоянном контроле под микроскопом (как известно, действительная толщина препарата определяется умножением отсчета по барабану микрометра микроскопа на показатель преломления мишрала).

Влажная камера, изготовленная из прозрачного оргстекла, состоит из корпуса и крышки (рис. 44). Корпус имеет основу 1 и цилиндрическую часть 2. Прямоугольное отверстие в крышке закрывается двумя раздвижными стеклянными шторками 3. Препарат 4 помещают в центре камеры на повышенном кружочке 5. Внутреннее пространство камеры герметизируется запусканьем в щели дистиллированной воды. Водой также смачивают комочки ваты 6 или фильтровальной бумаги, помещаемой по ободу цилиндрической части корпуса.

Измерения рН производят в такой последовательности. Тщательно промытый водой и очищенный спиртом препарат закрепляют пластилином в центре влажной камеры. При закрытых шторках камера выдерживается 10—15 мин для насыщения парами воды пространства над препаратом. Слегка раздвинув шторки победитовой иглой, вскрывают включение. При нажатии ребристыми частями иглы на препарат в минерале возникают очень тонкие капиллярные трещины, через которые под действием внутреннего давления раствор в виде капли выжимается из включения на поверхность препарата-пластинки. В каплю раствора погружают отрезок индикаторной пленки. Отдельные отрезки пленки также помещают в капли стандартных буферных растворов, предварительно нанесенных рядом с включением. Сравнительная окраска пленок, определяют рН раствора включения.

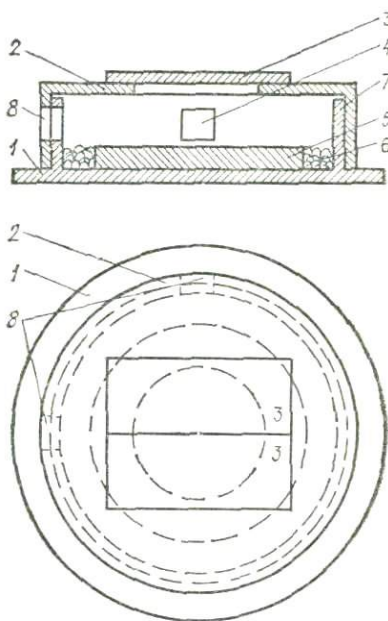


Рис. 44. Влажная микрокамера для вскрытия включений и ультрамикрoхимического анализа содержимого вакуолей (объяснения в тексте)

Рекомендуется фиксировать рН после установления цвета индикатора на протяжении 15—30, иногда 60 с после вскрывания включения. Учитывая возможное влияние явлений испарения или конденсации воды, надо следить за размерами выжатой капли раствора, объем которой не должен значительно отклоняться от начального объема жидкой фазы во включении.

В связи с неодинаковыми условиями существования раствора во включении и после извлечения его из вакуоли возникает вопрос, насколько соответствует замер рН значению этого показателя растворов, находящихся в условиях закрытой вакуоли, а также какая воспроизводимость результатов? Имеется в виду главным образом влияние непостоянства концентрации углекислоты в растворе.

Известно, что возрастание концентрации  $\text{CO}_2$  в воде при постоянной температуре приводит к снижению рН, т. е. к увеличению кислотности раствора. Например, при 25° С рН может снизиться до 5,5, если содержание углекислоты в воде достигнет 8,8% [152]. Но для создания такой концентрации необходимо давление углекислоты, равное приблизительно 60 МПа [176, с. 358]. В большинстве включений при нормальной температуре давление на два или полтора порядка ниже указанного. Только при наличии жидкой  $\text{CO}_2$  оно равно 5—6 МПа. Кроме того, растворы во включениях по концентрации солей в них значительно отличаются от чистой воды; поэтому, учитывая снижение растворимости  $\text{CO}_2$  в солевых растворах и относительно невысокое внутреннее давление во включениях, не следует ожидать возникающих за счет углекислоты низких значений рН в закрытых вакуолях. Вероятно, если пользоваться данными [137], то рН для слабоконцентрированных растворов по сравнению с нейтральной величиной его уменьшится, но не ниже 5,8—6,0, а для 10%-ного раствора NaCl — не ниже 6,2. Измерение рН сразу после вскрывания в условиях неполного удаления  $\text{CO}_2$  дополнительно уменьшит несоответствие его определения в разных условиях. Следовательно, с учетом приведенных данных измерений предложенным методом водородный показатель в большинстве случаев соответствует или превышает свое значение в закрытом включении не более чем на единицу. Практика измерений рН растворов в многочисленных включениях подтверждает этот вывод; получаемые данные также свидетельствуют о хорошей воспроизводимости аналитических результатов.

Например, водородные показатели включений основных типов (см. табл. 3) получены в разное время и разными исследователями, но их значения не отличались между собой более чем на 0,1—0,2. Правда, характер действия на индикатор растворов включений определенного типа имеет свою специфику. Так, под действием концентрированных растворов включений с минералами-узниками в кварце (тип 5) цвет индикаторной пленки устанавливается сразу после вскрывания включения и сохраняется без изменения на протяжении многих часов (в зависимости от исследуемого пегматитового тела рН составляет 5,2—5,4). Устойчивой является величина рН включений типа 4 (60G + 40L), колеблющаяся для разных пегматитов от 7,8 до 8,2. Подобным образом ведут себя многофазовые включения в топазе, флю-

орите, а также газовой-жидкие включения без твердых фаз в различных минералах из многих других месторождений [12, 32, 78].

Растворы включений с невысокой концентрацией солей или насыщенные  $\text{CO}_2$  показывают постепенное закономерное изменение рН во времени. Жидкогазовые включения в топазе состава  $60G + 40L$  [146] в момент вскрывания имеют  $\text{pH} = 5,2$ , а через 1 мин — 5,5; последнее значение потом сохраняется без изменений продолжительное время. Большее отклонение замечено в сложных включениях  $\text{CO}_2$  в топазе, где рН увеличивается от 6,0 в момент вскрывания до 7,0 через 5—10 мин: потом он остается без изменений на протяжении многих часов. Включения с жидкой углекислотой в морионе (типы 6, 8) также характеризуются заметным изменением показателя водородных ионов. Через 20—30 с после их вскрывания рН устанавливается равным 7,2—7,4, а через 2—3 мин — 8,2; того же типа включения в кварце из другого пегматитового тела имеют пределы изменения рН 8,2 (через 20—30 с) и 9,2 (через 2—3 мин).

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

При оценке рН раствора включения, измеряемого в нормальных условиях, возникает также вопрос: возможна ли реконструкция кислотно-щелочных условий естественного минералообразования по полученным аналитическим данным? Вполне понятно, что измеренный показатель в условиях поверхности не может соответствовать его значению при высоких  $PT$ -параметрах минералогенеза, подобно тому как в большей или меньшей степени отклоняются от естественных  $PTX$ -параметры, определяемые по включениям при нормальных условиях. Повышение температуры в разной степени влияет на степень диссоциации разных компонентов раствора; изменяются константы гидролиза кислот и оснований. В результате зависимость кислотно-щелочного равновесия от температуры не имеет прямого закономерного изменения. Экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено, что изменение рН с повышением температуры имеет экстремум в области низких значений рН. По Г. Б. Наумову [152], точка перегиба кривой изменения рН в зависимости от состава раствора может проявиться при низкой температуре (около  $60^\circ\text{C}$  для существующих углекислотных растворов) или при относительно высокой ( $250$ — $300^\circ$  для хлоридного состава раствора). Наличие перегиба кривой зависимости рН — температура не позволяет в полной мере использовать измеренные при нормальных условиях значения рН для восстановления эволюции кислотно-щелочного состояния флюида в относительных единицах рН. Однако, очевидно, в некоторых узких (для хлоридных растворов) или более широких (для растворов  $\text{CO}_2$ ) пределах, учитывая одностороннее отклонение рН, такое восстановление возможно.

Измеряемая величина рН в отдельных включениях отображает реакцию раствора, насыщенного летучими ( $\text{CO}_2$  и др.), при нормальном

атмосферном давлении непосредственно после вскрывания вакуоли. Эта величина, как и косвенно определяемые характеристики минералообразующего флюида (например, суммарная концентрация, определяемая криометрией или рефрактометрией, температурный режим, получаемый с помощью гомогенизации включений), может быть исполь-

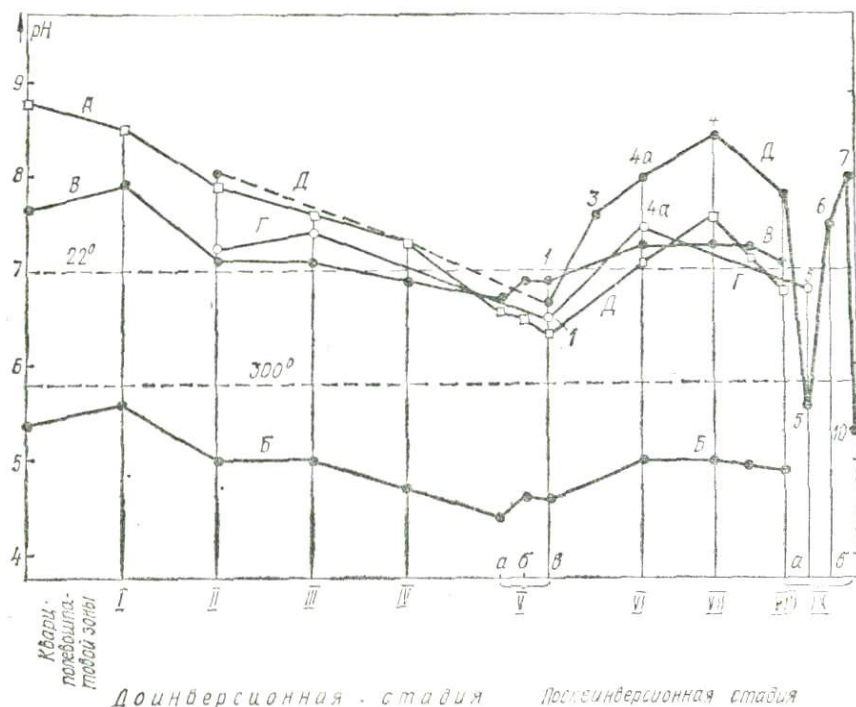


Рис. 45. Диаграмма pH водных вытяжек и растворов определенных возрастных типов включений в кварце занорышевских пегматитов:

A — усредненные pH водных вытяжек из проб кварца трех пегматитовых тел, измеренные при 25° С; B — значения pH тех же вытяжек, рассчитанные по методу Б. П. Рыженко для температуры 25° С; B' — то же для 300° С; Г — значения pH водных вытяжек проб, содержащих только включения определенного типа, рассчитанные для 300° С; Д — pH растворов включений определенного возрастного типа, измеренное при вскрывании отдельных вакуолей; 1—10 — типы включений; I—V — последовательно расположенные в разрезе блоковой вены разновидности кварца (а, б, в — соответственно дымчатый кварц, моршон, «сотовый» кварц); зоны кристаллов кварца: VI — центральная (ледяно-прозрачный), VII — промежуточная, VIII — внешняя (моршон); IX — кварц регенерации (а — дымчатый, пятнистый; б — прозрачный бесцветный). Штрихлиниями показаны значения pH нейтральной среды при 22 и 300° С

зована (с определенной степенью осторожности) для суждения об относительном (иногда действительном) изменении pH флюида среды минералообразования. Это подтверждается результатами детального исследования условий генезиса конкретных месторождений.

В кристаллах разных генераций кварца и других минералов из занорышевских пегматитов Волыни установлено несколько типов включений. Генетический тип и относительный возраст образования включений определялись по их расположению относительно зон роста в кристалле, явлениям переполнения при пересечении разновозрастных

систем трещин или зон, фазовому и вещественному составу и другим признакам. Измеренные водородные показатели десяти типов включений нанесены на диаграмму (рис. 45, линия *D*).

Кривая *D* имеет четыре экстремума: два с минимальными значениями рН и два с максимальными; намечается спад величины рН в конце процесса формирования пегматита, возможно существование третьего минимума рН. Возникает вопрос о причинах такого характера изменений рН и о степени его связи с парагенетическими ассоциациями пегматитов, которые на месторождении относительно хорошо изучены [113, 146]. Детальными исследованиями установлена непосредственная связь соответствующих экстремальных значений рН и ассоциаций минералов, характерных для тех или иных условий кислотно-щелочного режима. На основании измерений рН в послепериодной стадии пегматитового процесса выделены пять периодов: три кислотных и два щелочных (см. рис. 30).

Троекратное повторение минимумов рН хорошо согласуется с типоморфными свойствами таких минералов, как топаз, флюорит и кварц.

Топаз, кристаллизующийся только из фторидных растворов с низким рН [174], встречается во всех парагенетических ассоциациях выделенных кислотных периодов [146]. Он обнаружен в виде минерала-спутника в полостях «сотовых» включений (I кислотный период). В занорышах и метасоматически преобразованных породах некоторых пегматитов топаз — один из основных минералов: в пустотах выщелачивания кварца альбитизированной апографитки, возникших в предшествующий I щелочной период, наблюдаются свободное роста, хорошо ограненные кристаллы топаза; иногда по крупноблоковому микроклину развивается гигантозернистый топаз в ассоциации с кварцем и мусковитом (II кислотный период). В прозрачном кварце регенерации встречаются микрокристаллы топаза совместного роста с минералом-хозяином или ограненные кристаллы в полостях наиболее поздних включений в горном хрустале (III кислотный период).

Щелочные периоды фиксируются в ассоциации минералов повторной поздней калинпатизацией, отмечаемой многими исследователями пегматитов и метасоматически измененных гранитов, а также разрушением и псевдоморфным замещением минералов более ранних кислотных периодов (топаза, берилла и других минералов). В полостях выщелачивания и перекристаллизации кварц-полевовшпатовой графической зоны выделяются щетки микроклина свободного роста, отдельные кристаллы которого иногда нарастают эпитаксиально на более раннем толстотаблитчатом альбите; индукционные срастания кристаллов микроклина и мориона в полостях этой зоны свидетельствуют о синхронном росте их на заключительном этапе процесса; на некоторых пегматитовых телах образуются мономинеральные породы — микроклиниты (I щелочной период). Более поздняя низкотемпературная генерация бледно-розового микроклина, отличающаяся кристаллами характерного косопризматического габитуса, и монтмориллонит-мусковитовые псевдоморфозы по топазу и бериллу характеризуют возрастание щелочности флюидов в заключительный этап послепериодной стадии (II щелочной период) [146].

Установленная связь между типом центров окраски в кварце и режимом изменения рН маточной среды [7] соответствует определениям условий кристаллизации мориона (повышенная щелочность) и бесцветного кварца (слабокислая или слабощелочная среда) по измерениям рН во включениях. Получено экспериментально близкое совпадение рН растворов, измеряемых при нормальных условиях в автоклавах до искусственного выращивания кварца и во включениях после опытов [187].

Анализ связи измеренных непосредственно во включениях водородных показателей и типоморфных признаков минералов (см. рис. 30) показывает, что изменение рН со снижением температуры подтверждает установленные закономерности кислотно-щелочной эволюции постмагматических флюидов, по Д. С. Коржинскому [109] и Г. Б. Наумову [152]; усложнение направленного процесса изменений повторным минимумом рН (II кислотный период) подчеркивает влияние контракционно-тектонических факторов на процесс формирования пегматитов.

Мы сделали попытку, насколько позволяют исходные данные, сравнить характер изменения кислотно-щелочных условий, определенных путем измерения рН отдельных включений (также частично вытяжек) и согласно расчетам по методу Б. Н. Рыженко (см. рис. 45).

Точки линии А показывают рН водных вытяжек, приготовленных из проб кварца. Пробы отобраны по зонам блокового кварца и отдельных кристаллов от более ранних к более поздним образованиям. Вытяжки приготавливали из проб минерала массой 0,5—1,0 кг; путем упаривания их объем доводился до 20 мл; таким способом концентрация, рН 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 рН, вычисленные методом Б. Н. Рыженко [167] для 25° (линия Б) и 300° С (линия В) с использованием анализов химического состава водных вытяжек.

Не останавливаясь на некоторых проблематичных вопросах надежности данного способа построений, можно констатировать, что кривые для значений рН, измеренных и рассчитанных, сходны, хотя контрастность изменений более четкая для первых.

Периодичность изменения активности водородных ионов устанавливается не только для занорышевых пегматитов Волини. Такую периодичность подтверждают исследования включений в минералах пегматитов Корсунь-Новомиргородского плутона [12] и Казахстана [209], а также грейзеновых образований среди гранитов Каменных Могил Приазовья [78] (рис. 46).

Таким образом, приведенные фактические данные показывают целесообразность измерения рН включений не только с целью правильной систематизации их, но и для восстановления условий эндогенного минералообразования. Последнее следует делать осторожно с учетом особенностей хронологической последовательности кристаллизации минеральных ассоциаций, их типоморфных признаков. Интерпретация (тем более экстраполяция) любых измерений в отличие от учета данных, получаемых с помощью точных, проверенных на практике

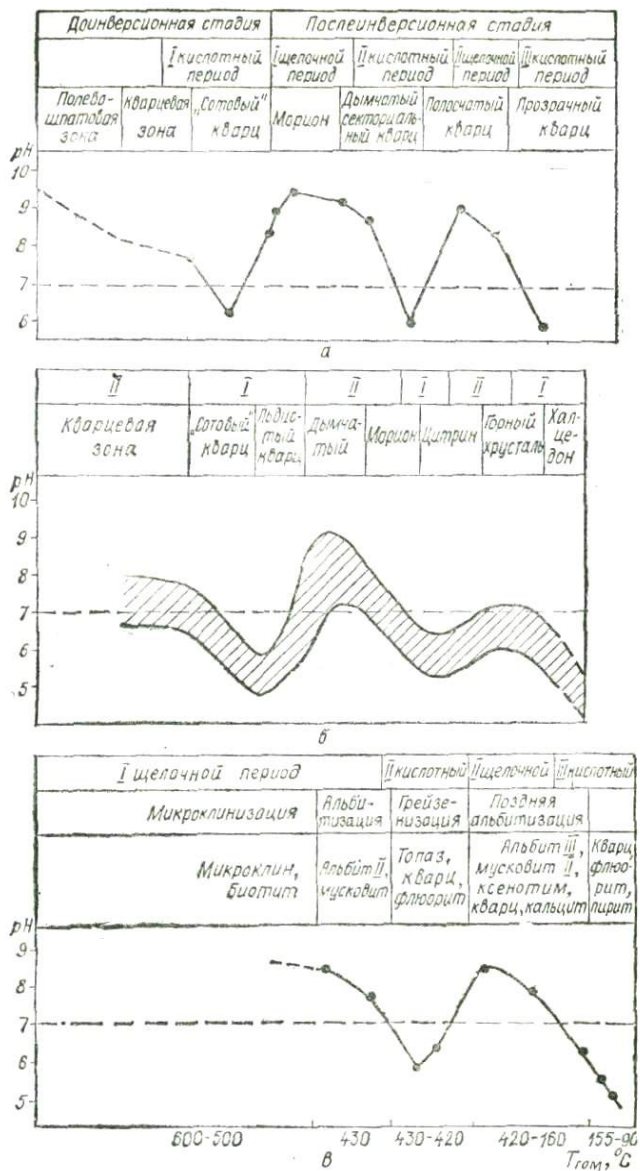


Рис. 46. Схема постмагматического процесса:  
 а — в пегматитах Корсунь-Новомиргородского плутона; б — Центрального Казахстана (I — кислотный период кристаллизации, II — щелочной); в — в грейзенизированных гранитах Камчатских Моги (Призювье)

методов, может осуществляться в определенных пределах произвольно и в зависимости от эрудированности и добросовестности исследователя быть более или менее объективной.

**Качественный и количественный ультрамикрoхимический анализ отдельных включений.** В настоящее время достаточно разработаны методы химического анализа вещества массой  $n$  ( $10^{-6} \div 10^{-12}$ ) г и растворов объемом  $n$  ( $10^{-3} \div 10^{-6}$ ) мл [1]. 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 мм<sup>3</sup>).

В практике исследования включений наиболее результативными оказались два способа выполнения ультрамикрoхимических анализов: 1) качественный и полукoличественный анализ на адсорбционных индикаторных пленках; 2) качественный и количественный анализ с помощью обычных классических методов, модифицированных согласно условиям эксперимента с ультрамалыми 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 органическая (яичная) пленка, свойства которой описаны выше. Принципиально анализ сходен с капельным методом на фильтровальной бумаге. Однако фильтровальная бумага для растворов объемом меньше 1 мм<sup>3</sup> оказалась непригодной вследствие своей сравнительно грубоволокнистой структуры. Органическая пленка обладает субмикроскопическим волокнистым строением, хорошо впитывает и удерживает некоторые (особенно приготовленные на растворе спирта) окрашенные реактивы. Главное, она позволяет хорошо идентифицировать изменение окраски под микроскопом. Совместно с инженером-химиком З. С. Грынъкив нами разработан способ определения во включениях таких ионов: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, BO<sub>3</sub><sup>-3</sup>, S<sup>-2</sup> и SiO<sub>2</sub> [47]. Эти компоненты систематически определялись во включениях в минералах пегматитов Волыни и гидротермальных жил Донбасса.

Использование обычных микрометодов неорганического химического анализа для изучения состава включений размером несколько десятков кубических миллиметров впервые осуществлено в лаборатории магматогенных процессов Института геохимии и аналитической химии АН СССР под руководством Н. И. Хитарова [195]. Материалом для исследования служили большие (объемом 7—89 мм<sup>3</sup>) включения в исландском шпате. Количество CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O определялось по изменению массы соответствующих адсорбентов. Растворимые компоненты анализировались обычными методами микроанализа после выщелачивания их водой из полостей включений. Концентрация раствора рассчитывалась на соответствующий объем вакуоли с учетом степени ее наполнения. Объем полости определялся по массе удаленной воды и контроли-

ровался непосредственными ультрамикроскопическими измерениями. И. Н. Маслова [140, 141] применила разработанные И. П. Алимариным и М. Н. Петриковой [1] методы и технические приемы химического анализа к микровключениям. Она сделала несколько новых технических приспособлений для микроманипулирования, подготовки и проведения анализов.

Ультрамикрхимические анализы выполняются с помощью специальной аппаратуры. Большинство операций производится под микроскопом, в поле зрения которого наблюдаемые предметы передвигаются с помощью микроманипулятора. На столике микроскопа устанавливается исследуемый объект и приспособления для закрепления и сохранения его; в держателях микроманипулятора — инструмент для манипулирования.

В качестве емкостей для раствора используются стеклянные капиллярные микрососуды диаметром 0,5—1,5 мм и примерно такой же длины. Вытянутой частью (ножкой) они крепятся в специальном держателе. Используются также мерные капилляры цилиндрической формы. Перенос исследуемого раствора или жидких реактивов осуществляется с помощью микропипетки с оттянутым кончиком диаметром 20—40 мкм. Микропипетка монтируется в специальном поршневом приспособлении, предназначенном для плавного всасывания или выталкивания раствора через пипетку. С помощью микрометра подача поршня (а следовательно, и дозировка раствора) может регулироваться отсчетами по кониусу. Сосуды с растворами, закрепленными в держателе, помещаются во влажную камеру. Все операции на столике микроскопа выполняются во влажной атмосфере камеры, предохраняющей растворы от испарения. Смена реактивов и раствора производится через временно открытое окошко во влажной камере.

Методы качественного и количественного ультрамикрхимического анализов детально описаны в руководстве И. П. Алимарина и М. Н. Петриковой [1]. В частности, они предложили методы качественного обнаружения веществ осаждением и колориметрией в капиллярах и методы разделения веществ сублимацией, перегонкой и электролизом. Количественные определения осуществлялись титрометрическим и фотометрическим методами.

Методы количественного ультрамикрхимического анализа в применении к включениям практически использовались лишь для количеств заключенных в вакуолях растворов не менее нескольких кубических миллиметров; доступными для анализа обычно были включения размером в десятки кубических миллиметров. Качественные определения иногда проводились с объемами в десятки доли кубического миллиметра.

Применимость методов анализа в более широких масштабах, кроме прочих препятствий, ограничивается 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. Приходится сожалеть,

что детально описанный [88] способ извлечения раствора скальванием минерала над включением не нашел применения в рассматриваемом аналитическом методе.

Извлеченный из включений раствор анализировался наиболее надежными методами: титрованием (визуальным и потенциометрическим) и колориметрией. Визуальное титрование выполнялось под микроскопом в точно отмериваемых с помощью двух микропипеток объемах; перемешивание растворов производилось с помощью магнитной мешалки оригинальной конструкции. Для потенциометрического титрования использовался индикаторный электрод, представляющий собой капиллярный сосуд с впаянной в него платиновой проволокой и подведенным к раствору через капилляр каломельным электродом сравнения. Колориметрирование раствора производилось в колороскопических капиллярах — коротких толстостенных стеклянных кюветах, при вертикальном расположении которых в сравнительно толстом слое хорошо наблюдается окраска раствора.

Кроме того, в работе [142] предложено несколько вариантов технических приспособлений для измерения водородного показателя растворов электрометрическим методом со стеклянным электродом. Минимальные объемы измеряемых растворов, однако, не выходили за пределы  $1 \text{ мм}^3$ .

И. Н. Масловой изучены составы включений в исландском шпате из месторождений разного типа, в кристаллах кварца из жил Западного Памира и Дальнего Востока, в морионе из Вольши и во флюорите из пегматитов Средней Азии. Для этой цели проведены соответствующие контрольные исследования согласно существующим аналитическим методикам и разработаны приемы проведения экспериментов для таких компонентов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Исследования твердых составляющих включений. Минералы, которые образуются за счет маточного раствора после изоляции его внутри кристалла в виде включения, принято называть минералами-узниками, а способ определения состава и концентрации маточного раствора по химическим свойствам минералов-узников — минералогическим методом. Вероятно, минералы включений, не отвечающие этим условиям, будут посторонними для образования минералохозяина. Их обычно рассматривают как минералы-присыпки, минералы-спутники, минералы-предшественники и пр. Вследствие того что для разграничения перечисленных твердых включений нет ясных признаков, а значение их относительно включений маточного раствора почти одинаково, в дальнейшем будем называть их минералами-спутниками.

Резкой границы между минералами-узниками и минералами-спутниками, однако, провести нельзя. Это обусловлено тем, что при определенных условиях образования один и тот же минерал можно назвать и спутником и узником. Например, минерал попадает в полость включения до его консервации и дорастает после закупорки включения в результате спада температуры за счет маточного раствора.

Минералы-узники во включениях при нагревании в лабораторных условиях обыкновенно должны полностью растворяться до температуры исчезновения газовой фазы или при этой температуре. Остаться они могут по двум причинам:

1) не достигнута температура начала кристаллизации минерала-узника в природных условиях (такая температура может быть выше температуры исчезновения газовой фазы вплоть до температуры изоляции полости включения, т. е. температуры минералообразования); если справедливость такой причины будет доказана в данном конкретном случае (по сингенетичным включениям), то можно ближе подойти к определению действительных условий минералообразования (температуры и давления); 2) нет равновесия между минералом-узником и раствором вследствие краткости времени исследования; на основании наблюдений за изменениями, которые происходят во включениях при длительной (23 дня) выдержке образцов и температуре, близкой к температуре исчезновения газовой фазы, по-видимому, нескольких часов достаточно для достижения равновесия в закрытой системе включения.

Согласно поведению включений при нагревании и их фазовому составу находящиеся внутри минералы можно разделить, до некоторой степени условно, на такие четыре группы:

1. Минералы, встречающиеся во включениях и растворяющиеся ниже или вблизи температуры исчезновения газовой фазы. Это минералы-узники.

2. Минералы, которые встречаются как в вакуолях с маточным раствором, так и в виде отдельных ксеногенных кристаллов и частично растворяются вблизи температуры исчезновения газовой фазы. Такие минералы следует также относить к узникам, так как материал их является составной частью маточного раствора, при отсутствии готовых кристаллов после закупорки они могли выкристаллизоваться в виде минералов, соответствующих определению предыдущего пункта.

3. Минералы, которые находятся внутри вакуолей с маточным раствором, но совершенно не растворяются даже при длительном нагревании вблизи температуры исчезновения газовой фазы. Такие минералы лишь в особых случаях могут растворяться во включениях и считаться узниками: когда давление минералообразования намного отличается от упругости насыщенного пара во включении в момент исчезновения газового пузырька. Эти минералы условно относятся к «спутникам».

4. Минералы, которые встречаются только в виде ксеногенных твердых включений — минералы-спутники.

Минералы-узники обычно представляют собой легкорастворимые соли. Это преимущественно хлориды щелочных металлов, реже карбонаты, сульфаты, фториды бораты силикаты натрия, калия, кальция, магния. Химический состав минералов-узников дает возможность судить только о концентрации отдельных преобладающих по количеству компонентов раствора. Другие составные части и их концентрации остаются неизвестными.

Таблица 10. Минералы многофазовых включений в топазах Волыни

Номер минерала по [86]	Кристаллооптические свойства		
	Показатели преломления	Двупреломление	$2 V$ , град
1	$n = 1,544$	Изотропный	
2	$n = 1,490$	»	
3	$n_g = 1,599$ ; $n_p = 1,585$	0,014	+50
4	$n_g = 1,476$ ; $n_p = 1,464$	0,012	+51
5	$n_g = 1,918$ ; $n'_p = 1,868$	Высокое	+56
6	$n_g = 1,464$ ; $n_p < 1,408$	»	Не опр.
7	$n = 1,578$	Изотропный	—
8	$n = 1,566$	Очень низкое	Не опр.
10		Изотропный (?)	—
12	$n = 1,373$	Изотропный	—
13	$n_g = 1,530$ ; $n_p = 1,417$	0,113	Не опр.
14	$n_g = 1,760$ ; $n_m = 1,756$	0,016	-60
15	$n = 1,342$	Изотропный	—
21	$n_g = 1,575$ ; $n_p = 1,488$	0,087	Не опр.
22	$n'_g = 1,600$ ; $n'_p = 1,576$	Среднее	+90
23	$n_g = 1,557$ ; $n_p = 1,533$	0,024	-60
24	$n_g \gg 1,782$ ; $n_p = 1,627$	Очень высокое	Не опр.
26	$n'_g = 1,525$ ; $n'_p = 1,503$	Среднее	» »
27	$n = 1,519$	Изотропный	—
28	$n'_g = 1,471$ ; $n'_p = 1,468$	Низкое	-68

- \* + минерал растворяется.  
 — минерал не растворяется.  
 \*\* Частичное растворение.

Существуют два основных способа вскрытия включений с целью исследования твердых фаз: 1) расверливание включений с помощью микросверла [86] и 2) раскалывание минерала вдоль совершенной спайности по плоскостям, в которых могут находиться многофазовые включения.

Минералы-узники, извлеченные из включений, исследуются кристаллооптическими, спектральными, рентгенометрическими методами и др. Примером сравнительно полной минералогической характеристики могут быть данные, полученные для минералов-узников из включений в волыньских топазах (табл. 10). Прежде всего выполняются те анализы, которые не приводят к разрушению или уничтожению минерала-узника. Измеряются показатели преломления методом вращающейся иглы или в препаратах с использованием выгнутого покровного стекла. На столике Федорова определяются все другие кристаллооптические параметры (тип оптической индикатрисы, угол погасания, угол оптических осей, ориентировка кристаллографических элементов и пр.).

Температура растворения во включениях при нагревании, °С	Взаимодействие минерала с растворителями *	Минерал и его состав
110—190	H <sub>2</sub> O +	Галит NaCl
30—40	H <sub>2</sub> O +	Сидльвин KCl
30—40	H <sub>2</sub> O +	Прозопит (?) AlZnClSi (?) CaAl <sub>2</sub> (FОН) <sub>2</sub>
350—380	HCl —, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —	
25—40	HCl +	Гемафитрин (?) Mn <sub>3</sub> [AsO <sub>4</sub> ] · [ОН] <sub>3</sub> · · H <sub>2</sub> O
Не опр.	H <sub>2</sub> O, иммерсионная жидкость +	
» »	H <sub>2</sub> O +	
» »	H <sub>2</sub> O +	
232	—	Хлорит (?)
340—380	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +	Эльпасолит K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>
370 **	HCl —, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —	
—	H <sub>2</sub> O + (?)	Караколит PbОНCl · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
370 **	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +	Криолит Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
	—	
	—	
	—	
	—	
	—	Тиллеит Na <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O
	HCl —, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —	
	HCl —	Кридит (?) 2CuF <sub>2</sub> · 2Al(FОН) <sub>3</sub> · · CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O

Микроспектральный анализ минералов-узников размером до 0,02—0,03 мм выполняется на установке с импульсным искровым низковольтным разрядом [58]. Оптическая часть установки состоит из микроскопа, микроманипулятора ММ-1 и спектрографа ИСП-30. Измельченный минерал или отдельное зерно его переносится на конец электрода в микролунку и перекрывается угольным порошком. Для возбуждения спектра служит генератор низковольтных импульсов, изготовленный по схеме А. А. Янковского [210]. Рабочие конденсаторы заряжаются до напряжения 300 В. Емкость конденсаторов регулируется в пределах 2600—6500 мкФ в зависимости от принятого режима съемки. Элементы с высоким потенциалом возбуждения анализируются в атмосфере инертного газа.

Известны другие варианты микроспектрального анализа, которые использовались главным образом для определения ксеногенных твердых включений в рудных минералах [3, 30]. Предлагаемый нами способ имеет более высокую чувствительность и удобнее для исследования извлеченных из включений микроминералов.

Важным диагностическим показателем минералов-узников является их рентгенометрическая характеристика. Микрорентгенометрический способ получения дебаеграмм [96] отличается от ранее применявшегося [223] более высокой чувствительностью, надежностью определения и стерильностью изготовления препарата. Зерно минерала объемом  $0,1-0,00001 \text{ мм}^3$  истирается в порошок на предметном стекле выгнутым часовым стеклом; чтобы предупредить разлетание минерала, измельчение можно производить в капле этилового спирта. Наблюдение за измельчением (а также за другими описанными ниже операциями) производится через стереоскопический микроскоп МБС.

Для закрепления измельченного в порошок минерала использовался тонкий волосок, изготовленный из стекла. Микростолбик готовится таким образом. Стекланный волосок толщиной  $0,03-0,07 \text{ мм}$  и длиной  $7-9 \text{ мм}$  с помощью пинцета укрепляется на конусообразной пластилиновой подставке, в основании которой находится металлический кружочек (в камере РКД такой кружочек имеется в комплекте). Высота столбика вместе с подставкой и кружочком колеблется от  $12,5$  до  $14 \text{ мм}$  в зависимости от высоты оси коллиматора рентгеновской камеры. Стекланный волосок на пластинке должен быть перпендикулярен к плоскости основания подставки. Минерал, отобранный для исследования, растирается в мелкий порошок между стеклами. С помощью пластилина препарат устанавливается на предметное стекло с растертым минералом так, чтобы стекланный волосок располагался горизонтально. Хорошо заостренной иглой на кончик волоска наносится тонкий слой белого непарфюмеризированного вазелина. Потом постепенно, небольшими порциями порошок минерала переносится иглой на стекланный волосок. Длина волоска, покрытого порошком, обычно равна  $1-2 \text{ мм}$ . Важно перенесенный порошок располагать на поверхности волоска равномерным слоем.

С помощью микрорентгенометрических измерений получены дебаеграммы для многих минералов включений в топазах [86, 96]. Ю. В. Ляхов [133], воспользовавшись нашим методом, получил микрорентгенограммы для восьми минералов включений в морине из пегматитов Вольны; среди этих минералов впервые установлен во включениях водный хлорид закисного железа, три минерала не определены точно, а рентгенограммы четырех других полностью повторили полученные нами ранее для галита, сильвина, эльпасолита и криолита.

Состав осадка, который выпадает 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. Известны примеры изучения состава включений с помощью электронографии, сканирующей электрономикроскопии, микрорентгеновского (микронзондового) анализа.

Электронографический метод используется для определения количественного соотношения веществ, кристаллизующихся при высушивании растворов отдельных включений или их водных вытяжек. Соли наносятся на пленку-подложку напыленным в вакууме. Получаемые электронограммы фотометрируются. При сравнении со стан-

дартными кривыми находится процентное содержание солей. Таким способом определены соотношения NaCl, NaF, KCl в сухом остатке включений в кварце и топазе [100]. Ошибка анализа не превышает 5%. Минимальное количество исследуемых солей  $5 \cdot 10^{-8}$  г. Отдельные твердые фазы осадка включений определяются методом микродифракции.

Метод электронно-зондового анализа применяется для определения элементного состава осадка включений. Существуют определенные трудности в получении надежной картины распределения элементов в объектах исследования и действительной интенсивности их сигналов в связи с нестандартностью препаратов. Однако для некоторых месторождений касситерит-кварцевой формации получены многочисленные данные об элементном составе осадка включений и химических соединениях флюидов минералообразования [57].

### **Исследования состава включений без их вскрытия [косвенные методы]**

Главной особенностью косвенных методов определения химического состава является использование физических и физико-химических свойств твердых, жидких и газовых компонентов включений. Полученные с помощью специальных приборов результаты не дают возможности непосредственно судить о составе. Только на основании сравнений этих данных с результатами прямого химического исследования аналогичных систем возможны выводы о составе веществ. Косвенные методы применяются для определения общей (суммарной) концентрации (криометрия, термометрия, рефрактометрия и др.) или содержания отдельных соединений раствора (спектроскопия в инфракрасной области, раман-спектроскопия и др.).

Исследования без вскрытия включений имеют такие преимущества по сравнению с рассмотренными выше методами: включения или совершенно не разрушаются, или восстанавливаются после опытов. Поэтому одно и то же включение может подвергаться многократным опытам разными методами. Изучаются отдельные генетические типы включений. Серьезный недостаток этих методов — неполная химическая характеристика исследуемых веществ и постоянная зависимость от стандартных результатов прямых методов. Особенно это заметно для включений, состав которых еще недостаточно изучен и не может быть предвиден.

В зависимости от использования свойств исследуемых веществ косвенные методы делятся на физико-химические и физические.

### **Физико-химические методы исследования включений**

**Основные свойства газовой-жидких включений как физико-химических систем.** Объединяющим признаком газовой-жидких включений в минералах является обязательное наличие в поверхностных условиях жидкой фазы. Она может комбинироваться с самыми разнообразными количествами других твердых или газовых веществ. Как правило,

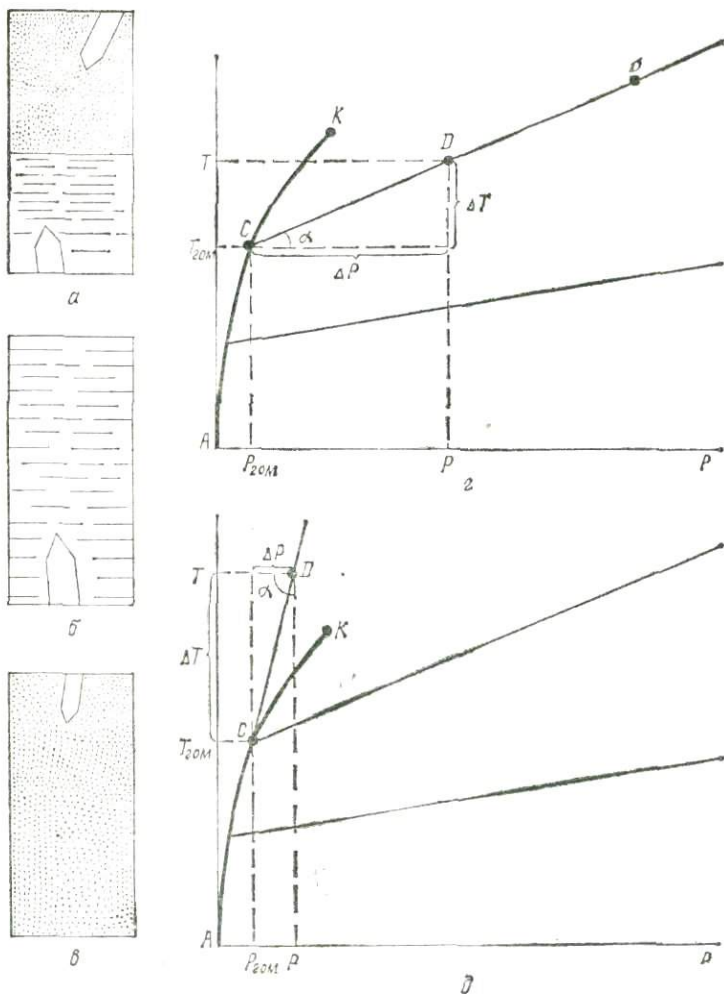


Рис. 47. Схема образования включений (а—в) и  $PT$ -условий кристаллизации (z, d) в зависимости от агрегатного состояния гипотетической закрытой системы (объяснения в тексте)

жидкость представлена водным раствором. Намного реже во включениях встречается жидкая углекислота. Свойствами этих двух веществ, главным образом первой из них, обуславливается в основном физико-химическое состояние включений.

Система-включение характеризуется своим закрытым состоянием. Окружающий минерал надежно изолирует содержимое включения от влияния внешней среды. Однако эта система может легко воспринимать тепловые изменения, чем и пользуются при физико-химических исследованиях. Понижение температуры приводит к усложнению фазового состава включений. Нагревание, наоборот, способствует умень-

плению количества фаз и в окончательном результате приводит к образованию однородной или гомогенной системы. Температуру, при которой содержимое включения становится гомогенным, принято называть температурой *гомогенизации включений*.

Состав включений в минералах разнообразен. Для установления главных и наиболее существенных физико-химических свойств включений рассмотрим простейшие, до некоторой степени идеализированные случаи заполнения вакуолей такими жидкостями, как чистая вода, водный раствор солей, чистая углекислота и смесь воды и углекислоты. Не будем учитывать взаимодействие стенок и содержимого включений, относя этот вопрос к одной из проблем метода гомогенизации.

**Включения чистой воды.** В условиях земной поверхности вода во включениях находится в парообразном, жидком и твердом состоянии. При комнатной температуре жидкая фаза может занимать 0—100% объема всей вакуоли. Отношение объема жидкой фазы ко всему объему включения, выраженное в частях единицы или в процентах, называется *наполнением включения*. Каждая из двух фаз воды в закрытом включении характеризуется определенным значением плотности или обратной ей величиной удельного объема. В связи с существованием динамического равновесия в такой закрытой системе для определенной температуры устанавливаются вполне определенные и постоянные величины плотностей фаз, внутреннего давления, обусловленного упругостью насыщенного пара.

Если пренебречь тепловым расширением минерала-хозяина, то при нагревании включения с наполнением 31,34% гомогенизация его наступит лишь при критической температуре воды (374,11° С). Таким образом, во включении при нагревании до критической температуры постепенно изменяются удельные объемы жидкой и паровой фаз, а также внутреннее давление, достигая при 374,11° С своих критических значений. При этом удельные объемы обеих фаз в критической точке сблизятся и станут равными 3,1975 см<sup>3</sup>/г, а давление — 22,108 МПа. На графике (рис. 47) процесс нагревания такого включения изобразится кривой фазового равновесия АК. От комнатной температуры (20° С) до критической упругость насыщенного пара будет постепенно изменяться, проходя последовательно все точки этой кривой. Каждая точка кривой обозначает, что (при существовании двух фаз во включении) определенному значению температуры может отвечать только одно определенное значение упругости насыщенного пара (внутреннего давления).

Изменение объемных соотношений фаз во включении при его нагревании обусловлено двумя взаимно противоположными процессами. С одной стороны, объем жидкой фазы увеличивается вследствие теплового расширения ее, а с другой — этот же объем с повышением температуры уменьшается в результате перехода части его в паровую фазу. Результаты действия этих процессов при критическом наполнении включения к моменту гомогенизации взаимно компенсируются.

Совсем иначе происходят фазовые превращения во включениях, наполнение которых отличается от критического. В этом случае

преобладает действие одного из указанных выше процессов и гомогенное состояние включения наступает при температурах, ниже критических. Если начальное наполнение включения (при комнатной температуре) больше критического, то весь объем вакуоли при нагревании заполняется жидкой фазой, т. е. гомогенизация происходит в жидкую фазу. При наполнении меньше критического включение гомогенизируется в газовую фазу. Температуры гомогенизации в обоих случаях

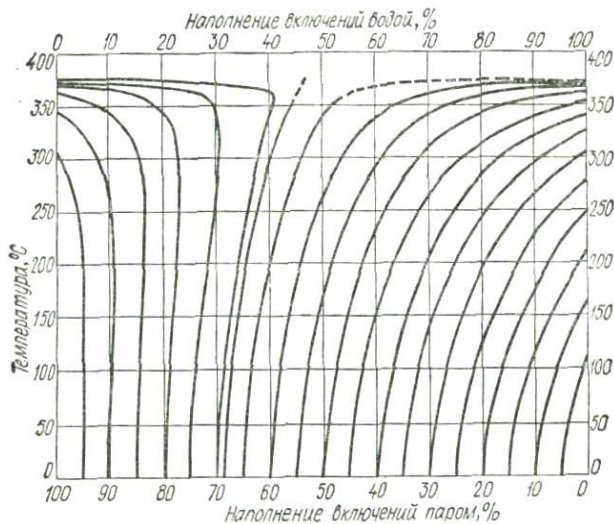


Рис. 48. Теоретические кривые гомогенизации включений воды с начальным наполнением при температуре 20° С

зависят от наполнения включений, и они тем выше, чем ближе наполнение включений к критическому

Детальное изменение процентного соотношения фаз в процессе нагревания включения отображается так называемыми кривыми гомогенизации. Они строятся в координатах наполнение включения — температура (рис. 48). Каждая кривая такого графика характеризует последовательное изменение наполнения отдельного включения с повышением температуры до его гомогенного состояния.

Рассмотрим один из теоретических способов расчета и построения кривых гомогенизации включений воды в термоизменяемых объемах <sup>11</sup>. Пусть двухфазовое включение, удовлетворяющее нашим предыдущим условиям, имеет общий объем  $W$ , объем жидкой фазы  $L$ , объем пара  $G$ , общую массу воды и пара  $M$ , массу воды  $M_{ж}$ , массу пара  $M_{г}$ , удельный объем воды  $V_{ж}$ , удельный объем пара  $V_{г}$ . Тогда, вероятно, действительной будет для такого включения система уравнений

$$\begin{cases} L + G = W \\ M_{ж} + M_{г} = M. \end{cases}$$

<sup>11</sup> Известны и другие варианты расчета кривых гомогенизации [26].

Подставляя во второе уравнение этой системы соответственно значения  $M_{ж} = L : V_{ж}$  и  $M = G : V_{г}$ , решаем систему относительно  $L$ , что дает

$$L = \frac{MV_{ж}V_{г} - W'V_{ж}}{V_{г} - V_{ж}}. \quad (3)$$

По формуле (3) можно рассчитать кривые гомогенизации для включений с разным соотношением фаз, начиная с любой температуры, при которой существует данная система. Для этого обычно необходимы данные об удельных объемах фаз при соответствующих температурах.

Кроме упомянутых особенностей гомогенизации включений чистой воды отметим еще одну, которая четко выявляется при рассмотрении семейства кривых гомогенизации. Для всех включений (за исключением, возможно, тех, наполнение которых близко к 1%), гомогенизирующихся в газовую фазу, характерно увеличение объема жидкой фазы в начале нагревания и быстрое уменьшение и исчезновение ее в конце процесса. Таким образом, на графиках для таких включений можно выявить точку перегиба, или *точку инверсии*, координата этой точки по оси наполнения имеет наибольшее значение. Преимущество процесса теплового расширения воды здесь сменяется преимуществом противодействующего процесса испарения. Всеобщий характер проявления объемной термоинверсии для включений, гомогенизирующихся в газовую фазу, не дает права выделить особый вид гомогенизации — с точкой инверсии [63, 70].

В своих суждениях до сих пор мы не учитывали теплового расширения минерала-хозяина. Влияние его определяется увеличением общего объема полости включения. Поэтому по сравнению с термонеизменяемыми объемами температура гомогенизации будет немного выше для включений воды, гомогенизирующихся в жидкую фазу и, наоборот, более низкой для включений, заполняющихся гомогенной газовой фазой. Однако практически влияние терморасширения минерала настолько мало, что чаще нет необходимости его учитывать. Например, из наиболее распространенных минералов кварц имеет наибольший коэффициент теплового расширения, но максимальное расхождение в температурах гомогенизации включений в нем и в термонеизменяемых объемах равно  $6^{\circ}\text{C}$ , критическое наполнение может расходиться лишь на 0,54% (табл. 11).

Включения водных растворов солей. Соли, растворяясь в воде, снижают упругость насыщенного пара растворителя. Поэтому на  $PT$ -диаграмме для водного раствора кривая двухфазового равновесия  $L - G$  отклоняется ближе к оси температур. Соответственно повышаются значения критических температур и давлений.

Наиболее наглядно и полно зависимость температур гомогенизации включений водных растворов солей с постоянным объемом от концентрации и наполнения иллюстрируется диаграммой  $F - T_{\text{гом}}$  (рис. 49), рассчитанной Г. Г. Леммлейном и П. В. Клевцовым [124]. Для построения такого графика необходимо знать удельные объемы (или плотность) растворов и их насыщенных паров при разных темпе-

ратурах. Авторы получали такие данные непосредственно из литературных источников [236] или рассчитывали дополнительно по известным экспериментальным определениям [251]. Для широкой области промежуточных значений плотности растворов, не исследованных экспериментально, производилось соответствующее интерполирование.

Если сохраняется условие индифферентности стенок относительно раствора, то общая масса включения остается неизменной. Также

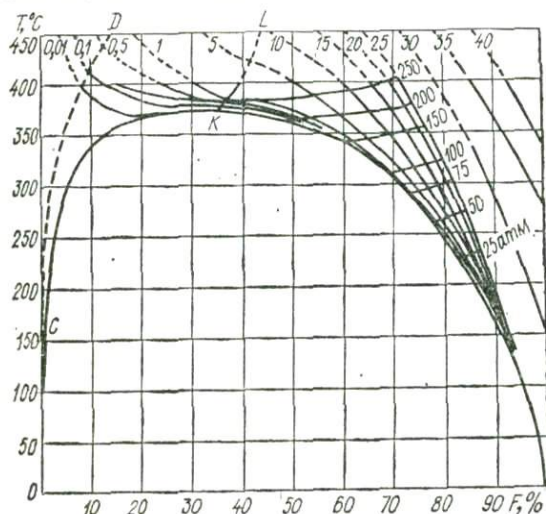


Рис. 49. Зависимость температуры гомогенизации включений водного раствора NaCl разной концентрации от степени наполнения [124]

плотность в момент гомогенизации раствора данной концентрации будет равна общей плотности включения в любых условиях двухфазового равновесия жидкость — газ. Она может определяться по формуле

$$d = \frac{M}{W}, \quad d = \frac{Ld_{ж} + Gd_{г}}{W}.$$

Такой плотности будет отвечать при комнатной температуре только одно определенное наполнение включения раствором данной концентрации. Следовательно, задаваясь определенным соотношением фаз при температуре 20° С (или какой-либо другой) и вычисляя общую плотность по формуле, легко найти температуру гомогенизации включения по известным данным зависимости плотности раствора данной концентрации от температуры.

На графике  $F - T_{\text{гом}}$  (рис. 49) нижняя куполовидная кривая характеризует зависимость температуры гомогенизации включений чистой воды от их наполнения при температуре 20° С. Над ней проведены аналогичные кривые для разных концентраций NaCl. Точкой  $K$  обозначены критические значения температуры и наполнения включения чистой воды. Кривая, отходящая от этой точки вверх, соединяет критические температуры растворов разной концентрации. Штриховая линия в левой части графика отделяет область, где гомогенизация

включения с малым наполнением осуществляется переходом: жидкость — газ → газ — кристаллы соли → газ.

Сравнение особенностей гомогенизации включений чистой воды и включений растворов солей различной концентрации приводит к таким выводам:

1. При одинаковом наполнении включений температура гомогенизации их тем выше, чем больше концентрация раствора. Исключе-

Таблица 11. Температуры гомогенизации включений воды в минералах и в термонезменяемых объемах

Наполнение водой при температуре 20° С, %	Теоретическая температура гомогенизации, °С			Наполнение водой при температуре 20° С, %	Теоретическая температура гомогенизации, °С		
	в термонезменяемой среде	в топазе	в кварце		в термонезменяемой среде	в топазе	в кварце
100	20,0	20,0	20,0	40	372,0	272,0	372,0
95	114,0	115,0	118,0	35	373,5	373,5	373,0
90	169,0	171,0	175,0	31,871	—	—	374,1 *
85	214,0	216,0	219,0	31,524	—	374,1 *	—
80	250,0	252,5	256,0	31,335	374,1 *	—	—
75	281,0	283,0	286,0	30,0	373,8	373,8	373,8
70	306,5	308,0	310,5	25,0	372,5	372,5	372,0
65	317,0	328,0	330,0	20,0	368,5	368,5	368,0
60	343,0	344,0	345,0	15,0	362,0	362,0	361,0
55	355,0	355,5	357,0	10,0	344,0	344,0	343,0
50	364,0	365,0	365,5	5,0	304,5	304,0	303,5
45	369,0	369,5	370,0	0,0	20,0	20,0	20,0

\* Критическая температура.

ние из этого правила [124] составляют только включения с наполнением более 93% и температурой гомогенизации ниже 150° С. Зависимость температур гомогенизации от концентрации в них обратная сформулированной выше.

Сравнивая данные гомогенизации включений воды и растворов NaCl и учитывая то, что при равных температурах плотность пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, можно установить, что коэффициент расширения растворов NaCl при низких температурах больше, а при высоких ( $\geq 150^\circ \text{C}$ ) меньше коэффициента расширения чистой воды.

2. Увеличение начального наполнения включений водных растворов, гомогенизирующихся в газовую фазу, снижает температуру их гомогенизации. Исключением являются бесконечно разбавленные растворы (концентрация  $\leq 0,01\%$ ) с наполнением, близким к критическому. Такие включения ведут себя аналогично водным.

Особое поведение растворов во включениях с наполнением ниже критического обусловлено непропорциональным перераспределением соли (NaCl) в жидкой и газовой фазах с повышением температуры. Растворимость твердого компонента (NaCl) в паровой фазе зависит от ее плотности. В то время как большее наполнение включения рас-

твором данной концентрации создает при данной температуре плотность пара, достаточную для полного растворения соли в ней, при меньших наполнениях может наступать пересыщение газовой фазы твердым компонентом и он будет все больше концентрироваться в жидкой фазе. Тем самым повышается температура гомогенизации включения. Наконец, при определенном наполнении для раствора данной концентрации из жидкой фазы могут выпасть кристаллы, несмотря на повышение температуры. В результате полная гомогенизация в газовой фазе.

Таблица 12. Температуры гомогенизации включений  $\text{CO}_2$  в термонеизменяемых объемах

Наполнение жидкой $\text{CO}_2$ при температуре $0^\circ \text{C}$ , %	Теоретическая температура гомогенизации включений, $^\circ \text{C}$	Наполнение жидкой $\text{CO}_2$ при температуре $0^\circ \text{C}$ , %	Теоретическая температура гомогенизации включений, $^\circ \text{C}$
100	0,0	44,99	31,35 *
95	7,3	40	31,3
90	13,0	35	30,9
85	17,5	30	30,2
80	21,3	25	28,9
75	24,5	20	26,5
70	27,1	15	23,2
65	29,0	10	18,3
60	30,2	5	11,0
55	38,8	0	0,0

\* Критическая температура.

вую фазу включения газ — твердые кристаллы наступит при достаточно высокой температуре. Интервал наполнения включений, в которых при повышении температуры выпадает твердая фаза, расширяется с повышением начальной концентрации, что отображается отклонением линии  $CD$  (рис. 49) от оси температур.

3. Критические температура и наполнение включений увеличиваются с увеличением концентрации раствора (кривая  $KL$ , рис. 49).

Например, для чистой воды  $T_{кр} = 374,11^\circ \text{C}$ ;  $L_{кр} = 31,3\%$  (если  $V_{кр} = 3,1975$ ), а для 0,65 и 1,7%-го раствора  $\text{NaCl}$  соответственно  $T_{кр}$  составляет 385 и  $396^\circ \text{C}$ ,  $L_{кр}$  — 35,7 и 38,6% [236].

Все отмеченные особенности гомогенизации включений водных растворов солей отражены на кривых гомогенизации. Из их характерных особенностей отметим такие: 1) кривые гомогенизации для включений с наполнением ниже критического имеют точки инверсии; 2) кривые гомогенизации в газовую фазу для меньших наполнений пересекают кривые для больших наполнений; 3) для многокомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  не соблюдается равенство отрезков между кривыми гомогенизации, установленное для включений  $\text{H}_2\text{O}$  [88]; полная гомогенизация включений в газовую фазу, где возможно выпадение из раствора кристаллов при повышении температуры, наступает в результате исчезновения раствора и сублимации кристаллов.

Включения чистой  $\text{CO}_2$ . Физико-химические свойства углекислоты характеризуются низкими критическими параметрами ее.

По Э. Н. Амага [211], они имеют такие значения:  $T_{кр} = 31,35^\circ$ ,  $P_{кр} = 72,9$  атм (7,387 МПа),  $d_{кр} = 0,464$  г/см<sup>3</sup>. В поверхностных условиях углекислота во включениях может быть в жидком и газообразном состоянии. Подобно включениям воды гомогенизация происходит в жидкую или газообразную фазу в зависимости от наполнения. Максимальная температура гомогенизации не может превышать критическую (табл. 12).

Кривые гомогенизации для включений чистой углекислоты в термоменяемых объемах в общих чертах имеют сходство с построенными кривыми для воды. Они отличаются лишь тем, что критическое наполнение при температуре  $0^\circ\text{C}$  для них намного выше, чем для включений воды (по данным Э. Амаги [211],  $F_{кр} = 44,99\%$ ); для поверхностных условий в интервалах температур  $0-31,35^\circ\text{C}$  точка инверсии устанавливается только на кривых для включений, наполнение которых близкое к критическому (38—45%); если кривые гомогенизации продлить до температуры  $-50^\circ$ , то явление инверсии во включениях будет отмечаться в более широкой области (приблизительно при  $F = 20 \div 38\%$ ).

Включения смеси воды и углекислоты. Вода и углекислота характеризуются ограниченной смесимостью в жидком состоянии, т. е. при данной температуре взаиморастворимость их находится в определенном постоянном соотношении. При этом если растворимость  $\text{CO}_2$  при нормальных условиях значительна, то, наоборот, растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  очень мала.

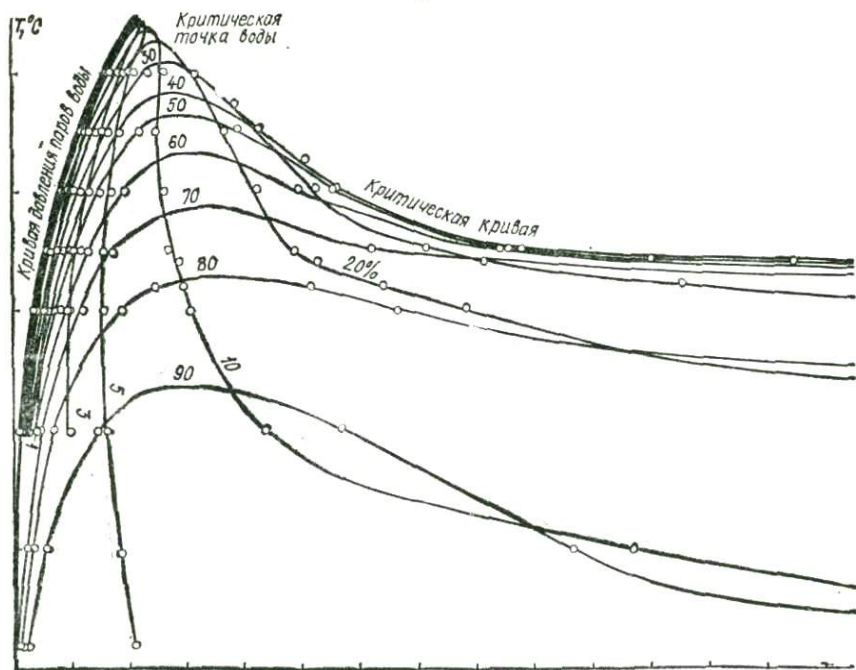
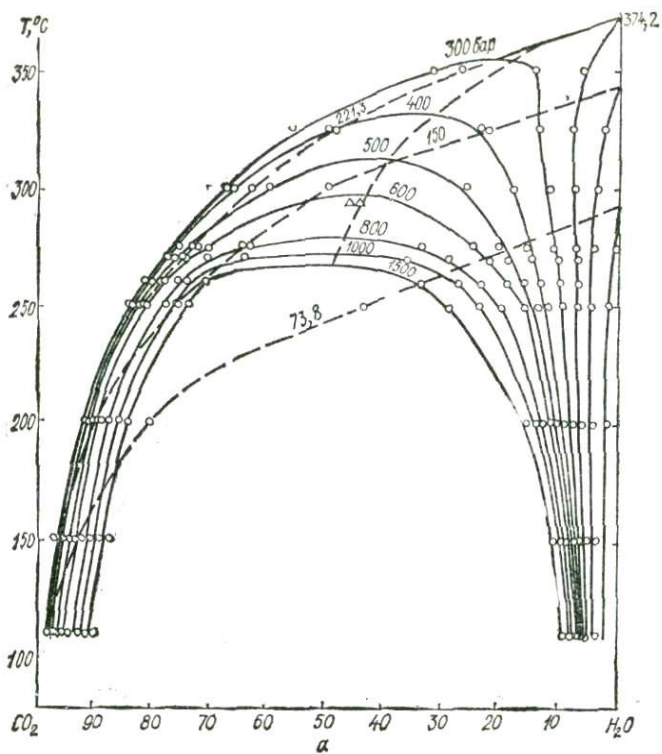
Состояние системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при постоянном давлении в координатах состав — температура можно изобразить изобарическими разрезами. На рис. 50 приведена несколько исправленная схематическая  $T_X$ -диаграмма Наккена [234] для давления меньше критического для  $\text{CO}_2$ .

$T_X$ -диаграмма благодаря большой летучести обоих компонентов и особенно низкой критической температуре  $\text{CO}_2$  характеризуется перекрыванием поля ограниченной смесимости жидких  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  полем сосуществующих фаз  $\text{H}_2\text{O} - \text{газ}$ . В результате с повышением температуры смешивание жидких фаз не происходит и критическая точка полной смесимости  $f$  лежит на продолжении линий  $ec$  и  $hd$  в мнимой области. Точки  $a$  и  $b$  показывают температуры кипения чистых компонентов при данном давлении.

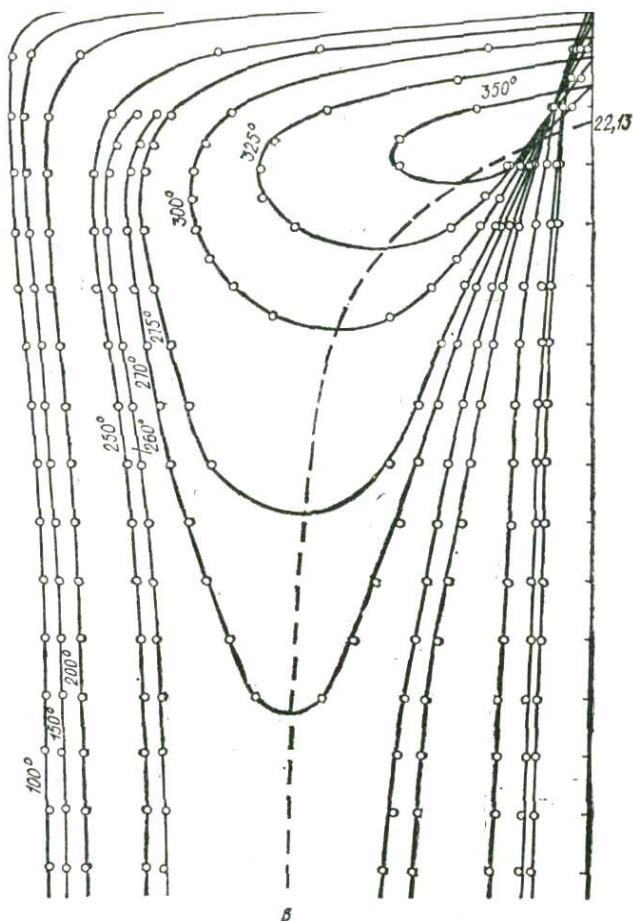
Проследим изменение фазового состава системы с повышением температуры, например такой, которая характеризуется точкой  $i$  на оси абсцисс при постоянном давлении, меньше критического для  $\text{CO}_2$ . От точки  $i$  до точки  $k$  будут существовать две жидкие фазы, состав которых изменяется согласно изменению координат точек кривых  $ec$  и  $hd$ . В точке  $k$  при температуре ниже критической более летучая фаза



Рис. 50. Изобарический разрез  $PTX$ -диаграммы двухкомпонентной системы  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$



б



51. Пространственная модель  $PTX$ -диаграммы системы  $—CO_2$  с изолиниями давлений, концентраций и температур  
 ]:  
 кции:  $a — TX$ ,  $b — PT$ ,  $в — PX$

г полностью переходить в газовую. Состав последней будет зависеть соответствующей координатой на линии  $ab$ . Таким же образом в данной температуре будут сосуществовать две жидкие фазы с составом, который отвечает точкам  $d$ ,  $c$  и  $l$ . В процессе изменения (системах с постоянным общим объемом) сосуществование двух фаз наблюдается в широком температурном интервале. При дальнейшем понижении температуры изобарическая система становится двухфазной. Состав жидкой фазы будет отвечать фигуративным точкам  $d$  и  $c$ , а состав газовой —  $lb$ . В точке  $m$  система перейдет в гомогенную.

Смеси, ненамного отличающиеся от 100%-ного состава одного из составляющих, по своему поведению близки к однокомпонентным системам. Например, при повышении температуры в системе с областью существования только жидкой  $\text{CO}_2$  не будет конденсироваться вода, а фазы, возникающие при гетерогенизации (жидкая  $\text{CO}_2$  и газ), будут иметь состав точек кривых  $ac$  и  $al$ .

При повышении общего давления до критического и несколько выше температура кипения чистой углекислоты приближается к ее критической температуре. В результате при критической температуре  $\text{CO}_2$  система будет переходить из трехфазовой ( $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$ —газ) в двухфазовую ( $\text{H}_2\text{O}$  — газ).

Схема Р. Наккена довольно наглядно иллюстрирует поведение смешанных включений в области докритических значений  $T$  и  $P$ , но она в значительной мере упрощает реальное состояние системы. В действительности, поле жидкой углекислоты, отделенное кривыми  $ac$  и  $ce$ , практически не существует и сливается с осью  $T$  (рис. 50). В несколько раз уже поле гомогенного водного раствора. Новые экспериментальные данные для системы  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}_2$ , опубликованные Н. И. Хитаровым, С. Д. Малининым [193] и К. Такеноччи, Дж. Кеннеди [252], позволяют по-новому рассматривать влияние термодинамических факторов на гетерогенное равновесие  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$ . Используя данные [252], мы построили проекции  $PT$ ,  $TX$  и  $PX$  с нанесением на них характерных изолиний и критической кривой (рис. 51).

Приведенные проекции пространственной модели  $PTX$  имеют следующие характерные черты, отражающие особенности фазовых отношений в системе  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}_2$ :

1. Состав растворов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в координатах давление — температура — концентрация отражается неправильной куполовидной поверхностью, разделяющей все пространство на область существования двухфазового гетерогенного равновесия с ограниченной смесимостью фаз (при относительно низких температуре и давлении) и область гомогенного раствора (в условиях высоких температур и давления). На проекциях  $TX$  и  $PX$  левые части изолиний характеризуют растворимость воды в  $\text{CO}_2$ , правые — растворимость углекислоты в воде.

2. Отдельные части изотерм смыкаются в критических точках, где системы определенного состава имеют полную смесимость фаз. Указанные петли изолиний с повышением температуры сужаются, постепенно приближаясь к своей границе — критической точке чистой воды.

3. Кривая, соединяющая критическую точку воды с критическими точками смесимости растворов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , не выявляет тенденции к смыканию с критической точкой  $\text{CO}_2$ ; вполне вероятно, что одно из построений Ф. Г. Смита и Р. Е. Джонса здесь находит свое подтверждение [73].

4. Возможность полной смесимости воды и углекислоты в больших пропорциях при высоких температурах подтверждается наблюдениями над сложными включениями  $\text{CO}_2$  в кварце из гидротермальных жил Донбасса. Состав двух включений, которые гомогенизировались в критическое состояние, показан на проекции  $TX$  точками (рис. 51). Они

ложатся вблизи критической кривой. Подтверждается также снижение критической температуры воды, насыщенной углекислотой.

5. Растворимость углекислоты в воде при постоянных давлениях меньше 150—180 кг/см<sup>2</sup> уменьшается с увеличением температуры, и наоборот, при высоких давлениях повышается с возрастанием температуры.

6. Растворимость воды в углекислоте при температурах 50—200° С значительно падает с возрастанием давления в интервале 0—120 кг/см<sup>2</sup>, а при изменении давления от 200 до 600 кг/см<sup>2</sup> мало зависит от него.

**Физико-химические методы определения концентрации.** Определение концентрации растворов косвенными физико-химическими методами может осуществляться путем исследования фазовых изменений

Таблица 13. Сравнительные данные температур гомогенизации включений 25%-ных растворов солей

Температура гомогенизации, °С							
<i>F</i> , %	H <sub>2</sub> O (по формулам Сорби)	H <sub>2</sub> O (по диаграмме рис. 49)	NaCl (по формулам Сорби)	NaCl (по диаграмме рис. 49)	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,5% NaCl + + 12,5% KCl
91,7	140	151	150	161	158	150	152
89,6	157	171	175	192	185	175	178
87,5	177	190	200	222	210	198	202

содержимого включений в режиме повышения или понижения температур (гомогенизация и замерзание растворов, кристаллизация и растворение минералов-узников, испарение и конденсация летучих и пр.).

Еще Г. Сорби [248], производя термометрические исследования чистой воды и раствора, заполнявших запаянные стеклянные трубки, установил, что при одинаковом наполнении вода гомогенизируется при более низкой температуре, чем раствор. Эти опыты послужили основой для вывода эмпирических формул расчета температур гомогенизации включений по соотношению фаз и концентрации раствора. Позже Е. Ингерсон [63] по данным Г. Сорби построил диаграмму *F* — *T*<sub>гом</sub> для воды и для 10%-ного раствора KCl или NaCl. Такие диаграммы дают возможность по соотношению жидкой и газовой фаз и концентрации определять температуру гомогенизации без нагревания включения. Новые экспериментальные работы по исследованию при высоких температурах плотностей, критических температур и фазового состава в системе H<sub>2</sub>O — NaCl позволили рассчитать довольно полную диаграмму зависимости *F* — *T*<sub>гом</sub> (см. рис. 49).

Для того чтобы показать влияние разных компонентов раствора на температуру гомогенизации, можно воспользоваться приблизительными формулами Сорби (табл. 13) [124].

Сопоставляя рассчитанные данные для хлоридов и сульфатов натрия и калия, видим, что для одинаковых степеней наполнения температуры гомогенизации растворов разных солей и их смесей отличаются на незначительную величину. Более заметное превышение наполнения возни-

кает в основном в растворах с ионом калия. До температуры  $200^{\circ}\text{C}$  это превышение, однако, не больше  $0,6\%$ . В связи с этим для двухфазовых включений, состав которых мало отличается от состава изученных выше растворов, пользуясь диаграммой  $F - T_{\text{гом}}$  для  $\text{NaCl}$ , можно по известной температуре гомогенизации и соотношению фаз определять суммарную концентрацию. Г. Г. Леммлейн и П. В. Клевцов предлагают для ориентировочного состава анализировать сухие остатки водных вытяжек исследуемых типов включений. Значение критической температуры раствора включений может использоваться

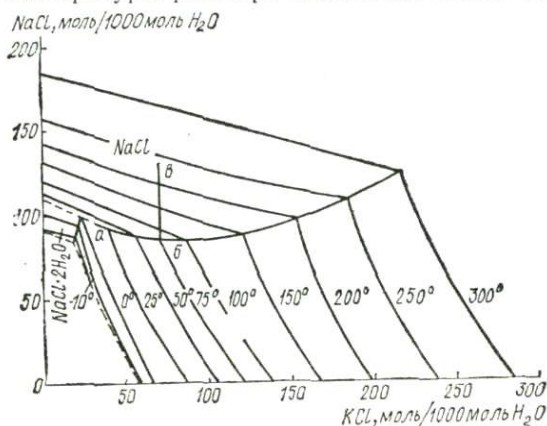


Рис. 52. Диаграмма совместной растворимости  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  в воде [126]

для определения общей концентрации согласно той же диаграмме. Степень наполнения тогда определять не нужно.

Используя этот метод, следует, однако, обратить внимание на такое обстоятельство. Газы, которые нередко находятся во включениях под давлением (например,  $\text{CO}_2$ ), образуют дополнительный фактор, который не учитывается диаграммой  $F - T_{\text{гом}}$ . Поэтому при определениях концентрации нужно быть уверенным, что превышение температуры гомогенизации возникает за счет перечисленных выше хлоридов и сульфатов, а не обусловлено влиянием малорастворимых в воде газов.

Принципиальным предварительным условием для определения концентрации раствора по температурам растворения минералов-узников является отсутствие в исследуемых системах-включениях дополнительных компонентов (в том числе и материала вмещающего минерала), кроме тех, которые представлены твердыми фазами. Наиболее простой случай двухкомпонентной системы растворимая соль — вода. Если конкретно для нее изучена зависимость концентрации насыщения от температуры, то при нагревании в момент исчезновения твердой фазы можно точно определить состав раствора. Для некоторых трехкомпонентных систем, наиболее распространенных среди включений, на основании экспериментальных определений построены диаграммы совместной растворимости (рис. 52). Два основных поля этой

диаграммы показывают состав раствора, сосуществующего с кристаллами NaCl или KCl при различных температурах, соответственно проведенным изотермам. Точки кривой, разграничивающей эти два поля, отвечают насыщенному состоянию NaCl или KCl (кривая эвтоничных растворов). Слева внизу расположено поле существования раствора в твердом состоянии. Нижняя моновариантная точка отвечает условиям четырехфазового равновесия NaCl — KCl — раствор — лед. Для «чистой» системы NaCl — KCl — H<sub>2</sub>O, зная температуру перехода раствора из насыщенного в ненасыщенное состояние относительно обоих компонентов, легко найти концентрацию солей NaCl и KCl.

Определение концентрации раствора во включениях можно разделить на два основных этапа: 1) установление состава минералов-узников и степени чистоты системы; 2) определение концентрации раствора.

Прямые определения состава минералов-узников производятся согласно методам, описанным выше. Результаты анализов водных вытяжек дают возможность выделить количественно преобладающие компоненты растворов и тем самым предусмотреть возможный состав твердых фаз. После этого более уверенно определяются минералы по показателям преломления. Косвенными методами можно производить другие контрольные исследования, такие, как кристаллооптические (двупреломление, форма кристаллов и пр.), термометрические (скорость растворения при нагревании или кристаллизация при охлаждении) и др.

Отсутствие в растворе включений компонентов, которые не входят в состав минералов-узников, может определяться по соответствию показателя преломления раствора во включении и в экспериментально исследованных соответствующих системах. Светопреломление при этом измеряется на столике Федорова. О чистоте раствора судят и по величине температурного отклонения криогидратной точки. Значительно помогают также данные микрохимических определений. Точность определения концентрации прямо зависит от степени чистоты исследуемого раствора относительно материала минерала-хозяина, так как растворимость последнего с повышением температуры обычно не учитывается существующими диаграммами. Некоторые авторы [116] считают, что материал минерала-хозяина не влияет на результаты определений, так как за непродолжительное время термометрического исследования (0,5—1 ч) он не может заметно раствориться, особенно из-за гладкой поверхности стенок вакуоли.

Основная мысль, по-видимому, верна, но результаты некоторых экспериментальных исследований ей противоречат. Конечно, для достижения равновесия между раствором и минералом-хозяином необходимо некоторое время, вероятно, не очень большое. Известно, что равновесие между SiO<sub>2</sub> и сильно щелочными растворами при высоких температурах и давлениях в автоклавах достигается на протяжении нескольких часов. Наши опыты с продолжительной выдержкой многофазовых включений в топазе (23 суток) при температуре исчезновения газовой фазы показали, что температура гомогенизации остается неизменной. Это свидетельствует о сохранности общего объема полости включения в процессе всего эксперимента.

Температура замерзания разбавленных водных растворов (до состояния насыщения) тем ниже, чем выше их концентрация.

В случае более высокой концентрации из раствора при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  вначале выделяется кристаллогидрат (например,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а затем происходит эвтектическая кристаллизация льда и кристаллогидрата. О величинах снижения температур кристаллизации льда и  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (основных компонентов включений) можно судить по диаграмме  $XT$  для этой системы (рис. 53).

Измерение температур фазовых изменений и соответствующих им концентраций растворов во включениях усложняется двумя факторами: 1) многокомпонентностью систем включений и 2) явлениями метастабильного переохлаждения растворов.

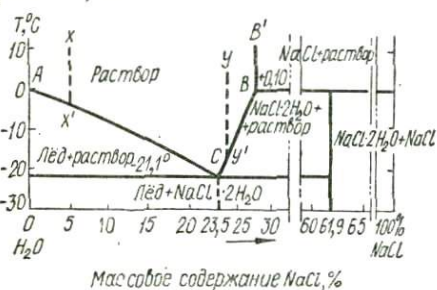


Рис. 53. Диаграмма  $XT$ -системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  для области низких температур

Во включениях кроме воды резко преобладает  $\text{NaCl}$ , однако часто в больших количествах присутствуют другие соединения ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.). Поэтому необходимы более полные диаграммы с учетом конкретного состава данных включений. Впервые такие диаграммы предложены И. Л. Добрецовою [48], позднее — А. С. Борисенко [11].

Вопросы правильного определения температур фазовых переходов с учетом свойств растворов включений сохранять жидкое состояние до очень низких температур ( $-50 \div -80^{\circ}\text{C}$ ) детально рассмотрены в работах Э. Реддера [242]. Показано, что за температуру кристаллизации следует принимать температуру таяния последней льдинки или кристаллика  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в условиях повышения температуры начиная с момента мгновенной кристаллизации переохлажденного раствора.

### Аппаратура для физико-химических исследований включений

Физические и химические свойства включений без нарушения их целостности изучаются визуальными наблюдениями с точным фиксированием фазовых превращений внутривакуольного содержимого в заданном режиме изменений температуры. Используются при этом приборы, специально приспособленные для проведения эксперимента на столике микроскопа в области положительных (микротермокамеры) и отрицательных (микрокриокамеры) температур.

**Микротермокамеры.** Установки для термометрических исследований укомплектовываются приборами, позволяющими с нужной точностью определять температуры фазовых изменений включений, обеспечивать необходимый темп повышения (или снижения) температуры, получать хорошую видимость микрообъектов, охватывать широкий интервал температур, автоматически регулировать температуру при одновременном нагревании препаратов.

Минералотермометрические установки обычно состоят из электронагревательной (лабораторный автотрансформатор, термокамера), терморегистрирующей (термопара, милливольтметр) и оптической (микроскоп) частей. Для документации процесса гомогенизации используются микрофото- или кинофотокамеры.

Микротермокамера — основной прибор установки; чаще всего в зависимости от ее конструктивных возможностей используются те или иные дополнительные аппараты. Технические возможности термокамер главным образом обусловлены выбором среды для передачи тепла от источника нагревания до исследуемого препарата. Эта среда может быть жидкой, газовой или твердой.

Точность измерения температур превращений веществ во включениях зависит от степени однородности температурного поля, в котором находятся препарат и измерительный элемент (термометр, термопара), т. е. среда (теплоноситель), в которой они находятся, должна быть хорошо термостатированной. Последнее недостижимо без надежной теплоизоляции всей нагревательной системы камеры.

Нагревание препаратов в жидкой среде позволяет получать довольно точные результаты. Они более надежны, если при хорошей внешней теплоизоляции кроме конвективного осуществляется принудительное перемешивание жидкости. Достижение высоких температур, однако, в таких нагревательных приборах ограничено устойчивостью жидкости, разлагающейся уже при температурах 250—300° С.

Способ нагревания препаратов с включениями в жидкой среде начиная с 40-х годов XX в. сменился способом передачи тепла от электронагревателя к препарату через воздушную среду [63]. Благодаря расширенному диапазону температур термокамеры этого типа в практике исследования природных геологических объектов сыграли положительную роль, несмотря на то что одно из главных требований эксперимента — точность измерения температур — в них в должной мере не выполнялось. Это выяснилось, однако, не сразу, а лишь при попытке произвести сравнительный анализ температур лабораторного синтеза кристаллов кварца, измеряемых с помощью включений [87].

Учитывая то, что как термокамеры с воздушной средой нагревания, так и элементы ее конструкции все еще используются в отдельных лабораториях, рассмотрим более подробно причины получения больших погрешностей измерения температур с точки зрения несоблюдения равномерности температурного поля во внутренней части камеры и надежности ее тепловой изоляции.

Микротермокамера с воздушной средой нагревания [63] состоит из металлического корпуса цилиндрической формы, металлической крышки и расположенного в центре камеры тонкостенного металлического (или кварцевого) цилиндра, на который наматывается нихромовая спираль нагревателя. Во внутренней части цилиндра устанавливается препарат; снизу и сверху пространство цилиндра изолируется пластинками слюды или стекла.

Таким образом, нагревательный прибор в центральной части имеет теплоизолированное (насколько этому позволяют условия) рабочее пространство, в котором на специальном препаратодержателе устанавли-

ливается пластинка с включениями. Препаратодержатель имеет вид слюдяного (или стеклянного) кружочка, вправленного в металлическое кольцо. Спай термопары прижимается к верхней плоскости препарата-пластинки. Воздух рабочего пространства нагревается от металлического внутреннего цилиндра.

Рабочее пространство термокамеры препаратодержатель делит на две части — верхнюю и нижнюю, с ограниченным теплообменом между ними. В обычном положении нижняя часть значительно больше, надежнее изолирована и лучше нагревается, чем верхняя. Рабочее пространство над препаратодержателем через многочисленные щели крышки камеры легко соединяется с окружающим воздухом. Тут также слабее нагревание от электроспирали и хуже теплоизоляция вследствие непосредственного контакта внутреннего нагретого воздуха с хорошо теплопроводящим металлом крышки камеры. Поэтому эта часть воздушной камеры холоднее по сравнению с нижней.

К препарату тепло непосредственно передается от слюдяного кружочка препаратодержателя и от воздуха верхней части камеры. Температура спаев термопары устанавливается в зависимости от температуры окружающего воздуха и верхней плоскости препарата. Следует учитывать также, что горячий спай термопары почти всегда имеет значительные размеры, а касается препарата лишь небольшой частью своей поверхности. Поэтому влияние охлажденного воздуха верхней части камеры на весь спай термопары будет значительнее, чем влияние нагретого слюдяного кружочка. Таким образом, в пластинке минерала температура будет снижаться в направлении от нижней к верхней ее плоскости. В общем случае температурный перепад будет тем больше, чем значительнее разница в температурах верхней и нижней частей рабочего пространства камеры, чем больше относительная поверхность спаев термопары, не касающаяся препарата, чем выше поднят препаратодержатель к верхнему оконцу и чем выше температура нагрева образца.

Как показали детальные исследования с помощью усовершенствованных термокамер и обыкновенных парафиновых микрованночек, температура гомогенизации, полученная при нагревании включений в термокамерах с воздушной средой, всегда заниженная. В среднем ошибки измерений составляют  $30\text{--}50^\circ\text{C}$ , однако они в значительной мере зависят от комбинации перечисленных выше факторов. В наиболее неблагоприятных условиях отдельные результаты отклоняются от действительных температур на  $70\text{--}80$  и даже  $120^\circ\text{C}$ . Если для измерений применять хромель-копелевую или хромель-алюмелевую термопару, горячий спай которой сплюснут и имеет размеры  $2,0 \times 1,8$  мм при высоте 1,2 мм, то температуры гомогенизации, измеренные в воздушной термокамере, будут: ниже действительных на  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ , если температура препарата равна  $100\text{--}200^\circ$ ; ниже на  $40^\circ$ , если температура препарата составляет  $200\text{--}300^\circ$ ; ниже на  $50\text{--}60^\circ$ , если препарат нагрет до температуры  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Приведенные результаты экспериментальных измерений могут в некоторых случаях учитываться с целью приближения уже опубликованных значений температур к действительным.

Заключение о систематических ошибках измерений с помощью воздушной термокамеры можно иллюстрировать примерами, взятыми из работ Н. П. Ермакова [63, с. 205; 67, с. 99; 69, с. 297]. Он предложил находить температуры гомогенизации газовой-жидких включений в кварце и кальците без нагревания по диаграмме наполнение — температура (так называемый визуальный метод определения температуры гомогенизации). Основой для стандартной диаграммы послужили многочисленные измерения правильных трубчатых или плоских включений в кварце и кальците, проводившиеся отдельно для каждого минерала двумя исследователями в разных камерах с воздушным теплоносителем (аналитики Р. Ф. Сухорский и В. Ф. Лесняк). На диаграмме  $F - T_{\text{гом}}$  все точки, соответствующие полученным данным, почти без разброса ложатся на кривые — кварцевую и кальцитовую. Это может свидетельствовать о небольшой инструментальной погрешности измерений. Однако устанавливается большое монотонно увеличивающееся расхождение между названными кривыми: от 10—30° С при наполнениях включений 99—96% до 40° С при наполнении 75%. Полученные данные, кроме того, очень занижены по сравнению с расчетными для гипотетических включений воды (см. табл. 11). Так, при наполнении включений, изменяющемся от 99 до 75%, расхождение возрастает: а) для кварца от 15—20 до 60—65° С и б) для кальцита от 30 до 100—110° С. Следует ожидать, что при более низких наполнениях (и высоких температурах гомогенизации) расхождение будет увеличиваться.

По Н. П. Ермакову [67, с. 298], расхождение между температурами гомогенизации включений в двух минералах и отклонение от рассчитанных данных для включений воды и 10%-ного раствора NaCl (кстати, приводимых автором в той же публикации) в более низкотемпературную область объясняется особенностями термического изменения объема минералов, влиянием состава растворов и гидростатического давления.

Из справочных данных известно, что кварц обладает самым высоким коэффициентом термического расширения; но включения воды в нем согласно данным табл. 12 могли бы стать гомогенными при температуре, превышающей температуру гомогенизации включений постоянного объема не более чем на 6° С. Расхождение температур за счет неодинаковой концентрации растворов включений в кварце и кальците также маловероятно. Если придерживаться объяснений Н. П. Ермакова, полученные экспериментально кривые  $F - T_{\text{гом}}$  должны располагаться не ниже, а выше расчетных кривых включений воды или растворов NaCl.

Таким образом, рассматриваемое несоответствие температур гомогенизации нельзя объяснить разностью объемного терморасширения исследуемых минералов, влиянием концентрации растворов или гипотетической разностью (совершенно не имеющей какого-либо отношения к данному вопросу) гидростатического давления. Единственной причиной расхождений являются односторонние систематические (и разные по величине для однотипных приборов разного изготовления) погрешности измерений с помощью камер с воздушной средой нагревания.

Визуальную оценку температур гомогенизации включений разной концентрации, для чего и проводились трудоемкие операции измерений температур и построений графиков, предпочтительнее определять по известной диаграмме Леммлейна — Клевцова.

Еще одним примером, свидетельствующем о необходимости введения соответствующих корректив в данные, полученные на основе измерений в несовершенных камерах с воздушным теплоносителем, могут быть приводимые в ряде публикаций графические материалы или принципиально важные сведения о температурных пределах существования агрегатных состояний сред во включениях или в природных кристаллизаторах. В частности, это относится к многократно

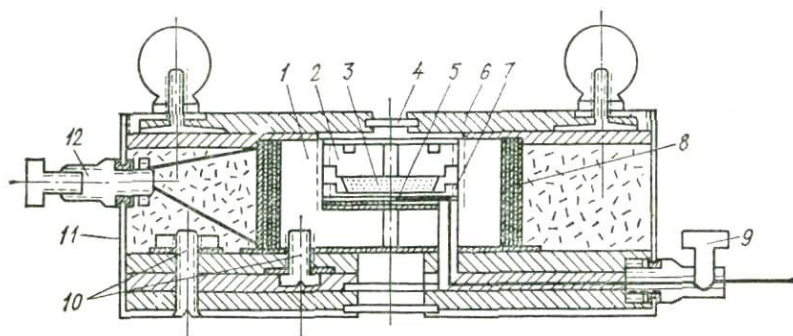


Рис. 54. Микротермокамера с контактным способом нагревания препарата (0,6 натур. вел.):

1 — металлический толстостенный стакан с резьбой; 2 — пробка стакана; 3 — препарат; 4 — верхнее стеклянное окошко; 5 — спай термопары; 6 — асбестовая крышка камеры с металлическим ободком; 7 — металлическая зажимная гайка; 8 — нагревательный элемент; 9, 12 — клеммы; 10 — крепежные винты; 11 — металлический корпус камеры

повторяемым в печатных изданиях диаграммам «типов и видов гомогенизации включений» в топазах Воьлини, по Н. П. Ермакову [63, с. 344, 387; 70, с. 87; 70, с. 8], и к некоторым таблицам [70, с. 95, 97] и др.

Приведенные выше сведения подтверждают вывод о том, что принцип обогрева препаратов с включениями в воздушных термокамерах неправильный в своей основе. Достичь одинаковой степени нагревания включения и спая термопары практически невозможно в условиях, когда они разделены теплоизолирующей пластинкой минерала и вместе с последней окружены изолятором тепла — воздухом, который в то же время служит средой для равномерного подведения тепла. Наоборот, для выравнивания температур хорошо изолированная передаваемая среда должна иметь максимальную теплопроводность. Только при этих условиях в разных точках такой среды будет практически равная степень обогрева. Для осуществления такого принципа обогрева препарата наиболее пригодными оказались твердые тела — металлы. На основании этого был сконструирован новый тип нагревательной камеры [87, 88].

Основной частью нагревательного прибора является толстостенный металлический стакан 1 с резьбой на внутренней цилиндрической

поверхности (рис. 54). Термопара 5 подводится через отверстие в дне стакана; спирально изогнутый конец ее, изолированный тонкими кружочками слюды, зажимается пластинчатой металлической гайкой 7; на последней устанавливается исследуемый препарат 3, который также плотно прижимается массивной крышкой — гайкой 2 стакана. Таким образом, твердый, хорошо теплопроводящий материал (нержавеющая сталь, латунь, алюминий) образует среду для равномерного обогрева препарата вместе с находящимся вблизи наблюдаемого объекта спаем термопары. Сквозные отверстия в дне и крышке стакана служат для освещения и наблюдения объекта исследований. Сравнительно большая глубина и малый диаметр (2 мм) отверстий способствуют диафрагмированию света. Поэтому при рассматривании контуров фазовых границ в плоских включениях они будут видимы отчетливее, а в объемных — неясно. Придание нижнему отверстию конусообразной формы с расширением в сторону источника света нецелесообразно, так как тонкая часть металла у спая термопары нарушает равномерность теплового поля. В конструкции термокамеры для наблюдения объемных включений предусмотрен вставной микроконденсор, который легко вкладывается над осветительным отверстием. Микроконденсор дает такое же сильное освещение, как и линза Лазо петрографического микроскопа. Он представляет собой короткофокусную линзу диаметром около 2 мм и довольно просто изготавливается из обыкновенного или жароустойчивого стекла. Максимальная температура нагревания камеры 600° С; термопара — хромель-копелевая или хромель-алюмелевая; нагревательное сопротивление — нихромовая проволока 8. Выводы проводов термопары и обмотки нагревателя осуществляются через клеммы 9 и 12. Центральная цилиндрическая часть камеры изолируется толстыми слоями уплотненного асбестового картона. Винтами 10 она крепится к корпусу камеры 11. Верхняя часть камеры изолируется несколькими слоями асбестокартонa. Для лучшей теплоизоляции крышка термокамеры 6 изготовлена из толстого асбестового картона и в центре имеет небольшое отверстие для наблюдения, которое закрывается стеклянным кругом 4; по периферии крышка защищена металлическим кольцом с нарезкой для завинчивания ее в корпус камеры. Наблюдение производится с помощью объективов с большим фокусным расстоянием; уменьшение размеров деталей камеры, расположенных над препаратом, позволяет пользоваться обычными объективами среднего увеличения.

Электрический ток, поступающий от общей сети к нихромовой спирали термокамеры, регулируется автотрансформатором типа ЛАТР-1. Автотрансформатор обеспечивает необходимую скорость повышения температуры образца, т. е. темп его нагревания. Нагревать следует в таком темпе, чтобы при данной теплоизоляции нагревательного прибора и теплопроводности минерала разность между температурой исследуемого включения и спая термопары была минимальной. При бесконечно медленном темпе нагревания эта разность будет определяться лишь теплоизоляцией.

За последние два десятилетия в практике термометрии включений применялись нагревательные приборы многих типов. Основные из них

детально рассмотрены в работах [110, 135]. Камера, описанная выше, изготавливается отдельными партиями в экспериментально-механических мастерских АН УССР и используется во многих лабораториях Советского Союза. Широко применяется исследователями включений камера конструкции Ю. А. Долгова и Л. Ш. Базарова [135], оригинальны по конструктивному решению рабочих узлов и внешнего оформления микротермокамеры С. В. Икорского [80] и А. Р. Грощенко [41]. Повышенной точностью измерений обладает новая камера конструкции В. А. Кормушина [110].

Исследования фазовых изменений включений расплавов в магматических минералах требуют использования термокамер с нагреванием до температур, превышающих  $1000^{\circ}\text{C}$ , нередко в атмосфере инертного газа или в вакууме. Вакуумная высокотемпературная камера предложена нами в 1965 г. [90]. Термокамера для нагревания в воздушной среде разработана Л. Ш. Базаровым [5], в среде инертного газа — А. И. Чепуровым и Н. П. Похилком [200]. Нагревание под микроскопом до температур  $1300—1500^{\circ}\text{C}$  с использованием силитового нагревателя осуществили М. Ю. Михайлов и В. С. Шацкий [147], Б. Д. Жовтуля [72].

Микротермокамеры для исследования включений должны удовлетворять многим требованиям и среди них таким, как простота изготовления, достаточно широкий диапазон рабочей температуры, универсальность, удобство в работе, допустимость применения оптики с большими увеличениями, стереоскопичностью, поляризованным светом и пр. Но главным достоинством камеры как измерительного прибора, предназначенного «числом и мерой» определять природу веществ включений, является точность и надежность получаемых числовых характеристик. Пренебрежительное отношение к точности эксперимента [68, с. 6—8; 70, с. 56] влечет к усугублению ошибок и к вытекающим на их основе неправильным представлениям.

Несмотря на определенные успехи в совершенствовании термокамер, их конструкции пока не могут считаться вполне удовлетворительными. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты проведенных по инициативе В. Б. Наумова [148] во многих лабораториях СССР испытаний точности измерений температур гомогенизации стандартных газовой-жидких включений. Согласно анализу, проведенному В. А. Кормушиным [110], среднеарифметическое значение полученных результатов отличается от тщательно проверенных температур, близких к условиям синтеза кристаллов кварца (с учетом поправок на давление), лишь на  $2—5^{\circ}\text{C}$ . В то же время среднеквадратическая ошибка составляет  $\pm (12\div 16^{\circ})$ , а многие измерения отклоняются от среднего на  $23—43^{\circ}\text{C}$ . Можно лишь предполагать, насколько превысят приведенные выше ошибки измерений гидротермальных включений (до  $360^{\circ}$ ) определения температур гомогенизации магматических включений (до  $1200—1300^{\circ}$ ) с помощью высокотемпературных камер; контрольные проверки для последних, по существу, не проводились. Значительное колебание температур, измеренных в камерах одной и той же конструкции разными исследователями, объясняется несовершенством изготовления отдельных приборов. По-видимому, точность ра-

боты термокамер разных конструкций в какой-то степени может характеризоваться заключением автора: отклонения между замерами температуры гомогенизации одних и тех же включений составляют «от 4—8° для камер системы В. А. Калужного до 40—45° для камер системы Н. П. Ермакова и системы Ю. А. Долгова и Л. Ш. Базарова» [110, с. 7]. Может быть, приведенные ниже замечания будут полезными при конструировании новых моделей термомизмерительной аппаратуры.

Невозможность прямого измерения температуры включения вызывает необходимость создания на нагревательной части камеры теплового поля с равными или максимально близкими температурами. Выравнивание температур в препарате и точке регистрации ее достигается: а) интенсивной конвекцией (в жидкой среде) или высокой теплопроводностью (в твердом теплоносителе) и б) надежной термоизоляцией прибора. Оба условия равноценны по важности и взаимно дополняют друг друга. Но, кроме того, существенную роль играет соотношение объемной теплоемкости употребляемых материалов (веществ) для внутренней нагревательной и внешней термоизолирующей частей камеры.

Из названных выше причин последняя проявляется особо значимо в камерах с конвективным теплообменом. Собственно ее влиянием обуславливается несравненно более высокая эффективность приборов с жидким теплоносителем, чем камер с воздушным обогревом. Даже при очень хорошей термоизоляции в камерах Н. П. Ермакова при самых незначительных нарушениях герметичности внутреннего пространства низкоплотная воздушная среда, обладающая малой инерционностью, будет быстро менять температуру в зависимости от изменения внешних условий и тем самым дестабилизировать обогрев препарата и спая термодпары. Малая же теплоемкость препарата и слюдяной подставки для него не в состоянии стабилизировать тепловое поле. Замена слюдяного (кварцевого) препаратодержателя металлическим является лишь полумерой и не ликвидирует указанных причин нарушения теплового баланса, тем более что, как уже указывалось выше, термокамеры этой конструкции очень плохо изолированы от внешней среды.

Названных выше недостатков не лишена и новая камера, описанная Ю. Н. Пашковым [159]. По существу, переход в данной конструкции прибора к «конвективно-теплопроводному» способу передачи тепла, как и в охарактеризованной выше модификации камеры с воздушным теплоносителем [70, с. 53], является признанием целесообразности использования контактного обогрева препарата. Но, судя по приведенной схеме, соотношение объемов миниатюрной внутренней нагревательной части камеры и окружающего «термоизолирующего» воздушного пространства не может способствовать сохранению стабильности теплового поля рабочей части прибора. Конвективный обмен тепла в сравнительно большом объеме воздушного пространства между «холодным» (да еще и охлаждаемым) металлическим корпусом и небольшим теплоносителем создает часто зависимый от случайных внешних причин, непостоянный режим обогрева препарата. Кстати, о необходимости сохранения соизмеримости объемов теплопередающего тела и воздушного пространства говорит Ю. Н. Пашков, но его схема прибора не согласуется с таким утверждением. Совершенно неубедительной

(если не странной) является приведенная в статье схема нагревательного высокотемпературного узла, монтируемого в корпусе камеры рассмотренной конструкции. Измеряемая температура с помощью такого «узла» скорее всего может отразить степень несовершенства прибора и влияние нестабильных внешних и других условий проведения опыта, но не моменты фазовых переходов включений в режиме меняющейся температуры.

По типу теплопередачи через твердое тело кварцевого стекла изготовлены высокотемпературные камеры Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова [135] и Л. Ш. Базарова [5]. Они просты в изготовлении и удобны в работе. Но применяющийся способ обогрева препарата создает большие перепады температур во вспомогательной пластинке и в препарате с включениями, в результате нет гарантии достаточной точности измерений. Контактный способ передачи тепла препарату (односторонний) от высокотеплопроводного материала (металла) используется в камерах В. А. Кормушина [110], А. И. Чепурова и Н. П. Похиленко [200] и др. В камере В. А. Кормушина спай термопары максимально приближен к исследуемому объекту, он является теплоносителем прибора. Это, как и хорошая внешняя термозащита, способствует высокой точности работы камеры.

Следует указать еще на некоторые причины, приводящие к нарушению однородности теплового поля камер. В некоторых конструкциях приборов для снижения температуры корпуса или защиты объектива микроскопа от нагрева применяется водяное охлаждение. Сам факт такого нежелательного разогрева свидетельствует о несовершенстве термозащиты камер, поэтому прежде всего следует обращать внимание на его ликвидацию. Принудительное охлаждение способствует созданию более контрастного перепада температур во всей системе камеры, в том числе и в рабочем пространстве ее. То же относится и к несовершенству изоляции со стороны смотрового окна, служащего также нишей для введения объектива микроскопа. Особенно значительное нарушение теплового поля возникает при пользовании объективами с коротким фокусным расстоянием и водяным охлаждением. Попытки решения проблемы тепловой изоляции, как известно, предпринимались путем применения наиболее надежной вакуумной термозащиты. Кроме упоминавшейся вакуумной камеры нашей конструкции следует вспомнить конструктивно хорошо выполненную высокотемпературную «вакуумную печь» для исследования включений под микроскопом Ф. Г. Смита [173]. По-видимому, вакуумный тип изоляции наиболее перспективен для создания более совершенных и точных термометрических приборов исследования содержимого включений.

**Микрокриокамеры.** Систематическое изучение включений в области температур ниже  $0^{\circ}\text{C}$  начато сравнительно недавно [14, 123, 241]. Требования, предъявляемые к криометрическим установкам, в основном те же, что и для описанных выше термометрических установок, применяемых в области положительных температур. Но, кроме того, происходящие в сравнительно узком интервале температур явления усложнения фазового состава, сжижения газовых компонентов, метастабильности и пр., т. е. гетерогенизации содержимого включений,

требуют более высокого совершенства измерений с помощью криокамер.

Впервые жидкий азот для охлаждения в криометрических микрокамерах использовали Г. Г. Цурниов и В. А. Вольнова [199]. Э. Реддер [241] в качестве среды при охлаждении применял ацетон, нагнетаемый из термостата в камеру при температурах не ниже  $-35^{\circ}\text{C}$ . В используемых в настоящее время камерах азот служит или непосредственно средой охлаждения исследуемого объекта [144], или охлаждает металлическую камеру прибора, сообщающуюся с металлической подстав-

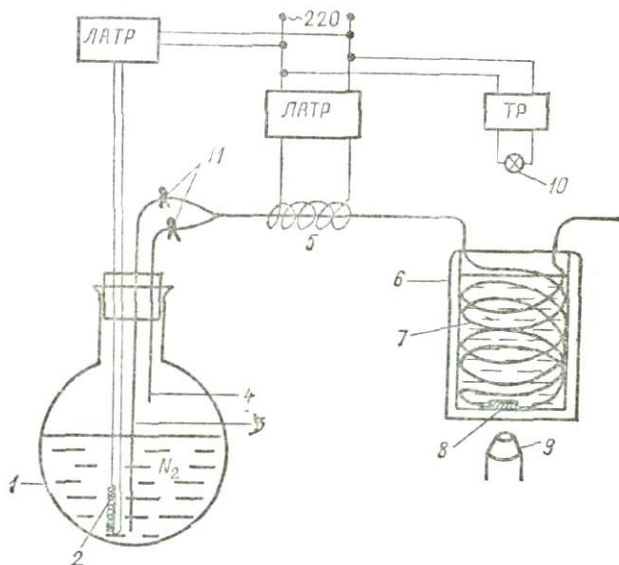


Рис. 55. Схема криометрической установки:

1 — железный дюар с жидким азотом; 2 — спираль накаливания; 3, 4 — медные трубки; 5 — муфельная печь; 6 — стеклянный дюар (корпус криокамеры) с этиловым спиртом; 7 — бифилярная спираль из медной трубки; 8 — препарат; 9 — объектив микроскопа; 10 — осветитель; 11 — зажимы на соединительных резиновых трубках

кой для препарата [110]. Как в одном, так и в другом случае объектив микроскопа вводится непосредственно в воздушное (газовое) пространство внутренней охлаждающей части прибора. Расположение объектива над незащищенным изоляцией препаратом, низкая термостатирующая способность газа, недостаточно плавное регулирование подачи жидкого азота не способствуют требуемой точности измерений фазовых превращений включений.

Криометрическая камера с жидкой термостатирующей средой, вакуумной внешней термонзоляцией и комбинированной подачей газообразного и жидкого азота лишена указанных недостатков [92].

Камера представляет собой термостойкий стеклянный дюар (высотой и в диаметре 8 см) с плоскопараллельными пришлифованными стенками дна (рис. 55). Препарат помещается на дно дюара, который наполняется этиловым спиртом с температурой замерзания  $-117^{\circ}\text{C}$ . В спирт

погружается медная трубка в виде бифилярно изогнутой спирали, по которой пропускается поток газообразного или жидкого азота. Трубка такой формы позволяет равномерно охлаждать спирт и погруженный в него препарат. Препарат наблюдается снизу, через дно камеры, с помощью микроскопа МИМ-6.

Ток азота регулируется путем нагревания спирали накаливания, опущенной в закупоренный резиновой пробкой металлический дюар с жидким азотом. Через пробку пропущены две медные трубки, одна из которых доходит почти до дна дюара (для подачи жидкого азота), другая не доходит до поверхности жидкого азота (для подачи газообразного азота). Снаружи эти трубки соединяются с помощью резиновых шлангов и стеклянного тройника с третьей медной трубкой, ведущей к бифилярной спирали. При нагревании спирали накаливания, которое регулируется автотрансформатором ЛАТР, в дюаре с азотом создается повышенное давление. Под его действием жидкий или газообразный азот (в зависимости от того, какая из трубок будет перекрыта зажимом) поступает в спиральную трубку криокамеры. При пропускании жидкого азота происходит быстрое охлаждение, точная регулировка температуры осуществляется подачей газообразного азота. Нагревание можно производить той же струей азота, но нагретой с помощью муфельной печи в медной трубке, ведущей к спирали в криокамере.

Конструкция криокамеры позволяет использовать для наблюдения короткофокусный объектив (ув. 9) и длиннофокусный объектив ОСФ (ув. 22), что обеспечивает хорошую видимость включений размером до 0,01—0,005 мм. Измерение температуры проводится ртутным (до  $-38^{\circ}\text{C}$ ), спиртовым (до  $-80^{\circ}\text{C}$ ) или пентановым (до  $-110^{\circ}\text{C}$ ) термометром с точностью от 0,1 до 0,5 $^{\circ}\text{C}$  в зависимости от цены деления шкалы термометра. Используются также медно-константановая термопара и термометры сопротивления, обеспечивающие измерение до практически достигаемой в системе температуры —  $170\div-175^{\circ}\text{C}$ . Однородность температурного поля в криокамере около препарата и головки термометра обеспечивается перемешиванием спирта слабой струей газообразного азота.

§ Градуирование криокамеры осуществляется по температурам замерзания стандартных чистых жидкостей (дистиллированной воды, хлорбензола, спирта *n*-бутилового и др.), запаянных в стеклянные капилляры. За температуру замерзания принимается температура таяния последнего кристалла предварительно замороженного чистого жидкого вещества. Повышение или понижение температуры в области, близкой к температуре фазового превращения во включении или стандарта, производится со скоростью 1 $^{\circ}$  в 5—8 мин, что обеспечивает в пределах точности метода полную воспроизводимость результатов измерений.

Описанные принципы измерения температур и охлаждения препаратов с некоторыми упрощениями в термонизолации и способе наблюдений объектов использованы в конструкции камеры Д. К. Возняка и Ю. А. Галабурды [19].

**Микрорефрактометрический метод определения общей концентрации раствора включений.** 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 (рис. 56). Растворы, находящиеся во включениях, являются многокомпонентными системами. Поэтому по показателю преломления может определяться только общая (суммарная) концентрация раствора, выраженная в единицах светопреломления или в количествах, эквивалентных преобладающему соединению (например, NaCl).

Измерение светопреломления раствора включений нами осуществлялось с помощью универсального столика Федорова, неоднократно использовавшегося как микрорефрактометр. Методику трех возможных способов измерения предложил еще Е. С. Федоров [182]. К. Накашима применил установку Федорова для измерения светопреломления жидкостей. Некоторое время спустя Н. М. Меланхолин [143] усовершенствовал методику таких измерений. Оригинальный и сравнительно точный метод измерения показателей преломления на универсальном столике предложил В. Н. Лодочников [182].

Однако ни один из перечисленных методов не может эффективно применяться для измерения веществ во включениях главным образом вследствие телескопического способа наблюдения. Последний характеризуется фокусированием тубуса микроскопа, подобно визирной трубе обычного рефрактометра, в бесконечность, что достигается введением линзы Бертраана. В связи с этим исследователь не видит измеряемого объекта. Явления полного внутреннего отражения и соответствующий угол фиксируются по граничной линии (которая делит поле зрения микроскопа на светлую и затененную части) относительно креста нитей окуляра. Вследствие сложности формы, малых размеров и многофазовости включений граничная линия не наблюдается. Особое влияние на точность измерений имеет материал минерала-хозяина.

В литературе известен пример применения обычного лабораторного рефрактометра для измерения жидкостей во включениях. В 1826 г. Д. Брюстер [214] определил показатели преломления водного раствора (1,2946) и жидкой углекислоты (1,1311), которые находились в полостях в топазе. Однако его результаты отклоняются от действительных не менее чем на 0,030—0,040. Неточность измерений, вероятно, возникла вследствие неучета перечисленных выше причин.

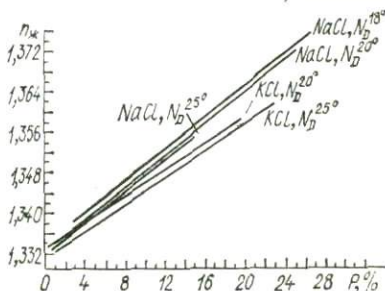


Рис. 56. Зависимость светопреломления в натровом свете ( $N_D$ ) водных растворов NaCl и KCl от концентрации и температуры

Предложенный [82, 84] микрометод измерения показателей преломления с помощью столика Федорова принципиально отличен от упоминавшихся выше. Микроскопический способ наблюдения (без линзы Бертрана) позволяет измерять показатели преломления маточного раствора микроскопических включений, находящихся в минералах как в свободном, так и в замкнутом виде. Теория и практика определений светопреломления микроскопическим способом фиксации граничной линии раньше не разрабатывались. По-видимому, попытка Ф. И. Раджабова использовать для тех же целей столик Федорова

(беглое упоминание о которой имеется в работах [43; 67, с. 305]) была безуспешной, так как нет публикаций о результатах проводившихся работ.

Установка для измерения светопреломления веществ, находящихся во включениях, состоит из микроскопа и универсального сто-

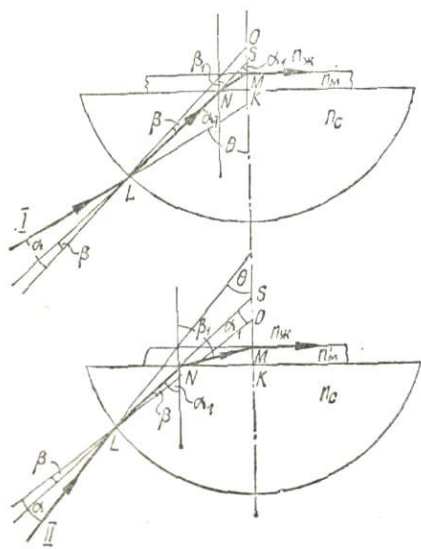


Рис. 57. Два возможных случая хода предельного луча через нижний сегмент столика Федорова и плоскопараллельную пластинку.

$OK$  — расстояние центра сферической поверхности от плоской поверхности сегмента;  $MK$  — толщина пластинки минерала (расстояние до измеряемого включения);  $OS$ ,  $SK$  — отрезки оси сегмента;  $R$  — радиус сегмента;  $\theta$  — угол наклона столика;  $n_c$  — показатель преломления сегмента;  $n_m$  — показатель преломления минерала-хозяина;  $n_{ж}$  — показатель преломления слоя свободной жидкости или раствора включения

лика. Источником света служит коллиматор или достаточно удаленная от микроскопа электролампа (более 5 м). Пучок параллельных лучей направляется на сегмент столика и объект исследования от плоского зеркала микроскопа. Нижний сегмент столика с наибольшим показателем преломления (1,647) используется, подобно полусфере обычного рефрактометра, для закономерного концентрирования пучка лучей и установления на нем исследуемого объекта. Углы наклона сегмента отсчитываются по нониусу оси столика. Чтобы исключить влияние верхнего сегмента и части минерала, находящегося над включением, граничная линия полного внутреннего отражения фиксируется относительно любой избранной точки, находящейся непосредственно на границе раздела сред.

Граничный луч полного внутреннего отражения в зависимости от угла наклона столика может проходить через сегмент и препарат двумя путями (рис. 57). Все лучи, находящиеся левее предельного, будут отражаться на границе раздела сред, так как их угол падения больше угла полного внутреннего отражения. В поле зрения микроскопа эта часть сегмента будет темной. Лучи, расположенные правее центра сегмента, имеют угол падения меньше предельного, и, преломляясь на

границе раздела сред, они проникают в жидкость, освещая соответствующую часть поля зрения микроскопа. Таким образом, в окуляре микроскопа исследуемый слой вещества разделится граничной линией полного внутреннего отражения на две части: светлую и темную.

Если измеряемый слой жидкости параллелен плоскости поверхности сегмента, то зависимость между углом наклона столонка и показателем преломления жидкости  $n_{ж}$  изобразится двумя несколькими различными системами уравнений соответственно двум возможным случаям хода предельного луча. В первом случае ( $OK > SK$ ) луч  $I$  падает на сферическую поверхность сегмента под углом  $\alpha$  (это направление фиксируется измерением угла  $\theta$  по нониусу оси  $I$  столонка), преломляется (угол преломления  $\beta$ ), падает на границу между сегментом и пластинкой под углом  $\alpha_1$ , здесь снова преломляется (угол преломления  $\beta_1$ ), дальше проходит через плоскопараллельный слой минерала и падает под предельным углом  $\beta_1$  на границу раздела сред минерал — жидкость. Согласно законам преломления зависимость между указанными выше величинами будет иметь вид:

$$\frac{\sin \beta_1}{\sin 90^\circ} = \frac{n_{ж}}{n_{м}} \quad \text{или} \quad \beta_1 = \frac{n_{ж}}{n_{м}}; \quad (4)$$

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{n_{м}}{n_{с}}; \quad \sin \alpha_1 \cdot \frac{n_{ж}}{n_{м}} = \frac{n_{м}}{n_{с}}; \quad (5)$$

$$\sin \alpha_1 = \frac{n_{ж}}{n_{с}}.$$

Из треугольников  $NKM$  и  $NSK$  имеем  $KN = MK \operatorname{tg} \beta_1$ ,  $KN = SK \operatorname{tg} \alpha_1$ , откуда

$$SK = \frac{\operatorname{tg} \beta_1}{\operatorname{tg} \alpha_1} MK; \quad (6)$$

$$OS = OK - SK. \quad (7)$$

Из треугольника  $LOS$   $\frac{R}{\sin \alpha_1} = \frac{OS}{\sin \beta}$  или

$$\sin \beta = \frac{\sin \alpha_1}{R} OS; \quad (8)$$

$$\sin \alpha : \sin \beta = n_{с}, \quad \sin \alpha = n_{с} \sin \beta; \quad (9)$$

$$\alpha - \beta = [180 - \alpha_1 - (180 - \theta)] = \theta - \alpha_1, \quad (10)$$

$$\theta = \alpha_1 + \alpha - \beta.$$

Во втором случае ( $OK < SK$ ) все уравнения тождественны полученным выше, исключая (7) и (10). Уравнение (7) будет иметь вид  $OS = SK - OK$ ; уравнение (10) —  $\theta = \alpha_1 - \alpha + \beta$ .

Система уравнений (4) — (10) оказалась практически неразрешимой. Поэтому на ее основе были рассчитаны таблицы и построены соответствующие графики (рис. 58). Таблицы рассчитывались так [82]: для определенного минерала, например топаза со средним показателем преломления 1,615, для разных значений показателей преломления жидкостей (в пределах 1,33—1,50) и для разных величин

МК (0—2,5 мм) вычислялись соответствующие значения угла наклона. Таким способом рассчитаны таблицы для минералов с показателями преломления 1,548 и 1,615, а также для кальцита с  $n_o = 1,658$ . Поль-

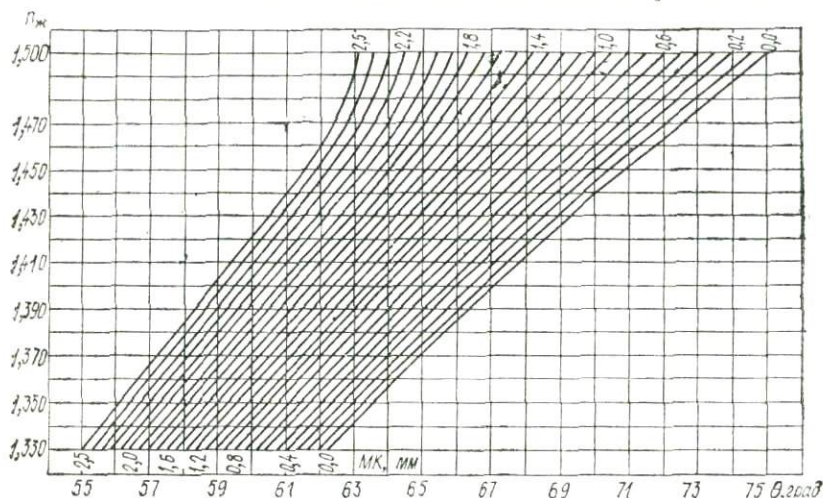


Рис. 58. Зависимость между наклоном  $\theta$  столика, светопределением  $n_k$  исследуемых жидкостей и толщиной МК плоскопараллельного слоя минерала с показателем преломления 1,548 (кварц)

зуюсь полученными таблицами или графиками, путем интерполирования можно определять показатели преломления жидкостей и в других слабо двупреломляющих минералах (двупреломление  $< 0,009$ ), светопределение которых колеблется 1,548 до 1,658.

Плоские включения, выбранные для измерения показателей преломления, могут иметь больший или меньший наклон к плоскости препарата (плоскопараллельной пластинки). Рассмотрим влияние на определение светопределения непараллельности измеряемого слоя вещества к плоскости поверхности сегмента.

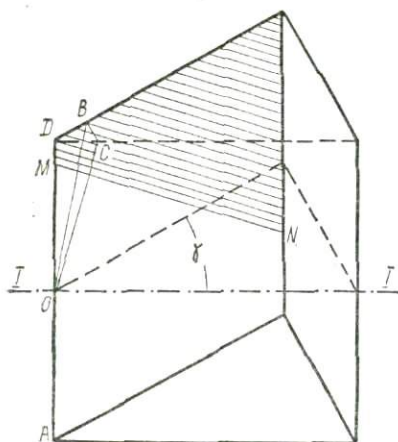


Рис. 59. Расположение граничной линии  $NM$  на плоскости клиновидной пластинки

Наклон плоскости измеряемого слоя жидкости относительно оси вращения столика  $I$  может занимать самые различные положения. Однако устанавливаются два крайних случая: 1) линия пересечения  $AD$  плоскостей измеряемого слоя жидкости и плоской поверхности

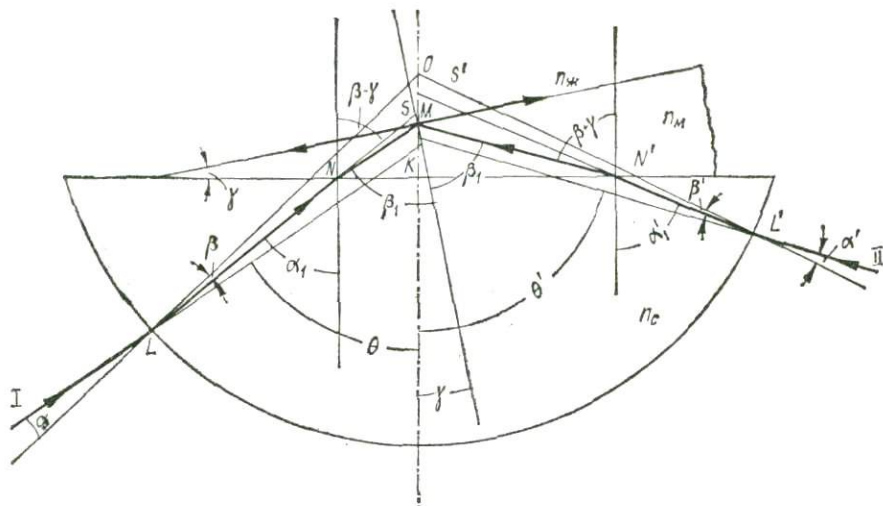


Рис. 60. Ход предельного луча через сегмент столика Федорова и клиновидную пластинку

сегмента параллельна горизонтальной оси вращения столика (рис. 59); 2) линия  $AD$  перпендикулярна к оси  $I$ .

В зависимости от направления хода луча относительно наклона измеряемого слоя система уравнений (4—10) будет иметь такой вид (рис. 60):

для луча I	для луча II
$\sin \beta = \frac{n_{ж}}{n_{м}};$	$\sin \beta_1 = \frac{n_{ж}}{n_{м}};$
$\frac{\sin(\beta_1 - \gamma)}{\sin \alpha_1} = \frac{n_{с}}{n_{м}};$	$\frac{\sin(\beta_1 + \gamma)}{\sin \alpha'_1} = \frac{n_{с}}{n_{м}};$
$SK = \frac{\operatorname{tg}(\beta_1 - \gamma)}{\operatorname{tg} \alpha_1} MK;$	$SK' = \frac{\operatorname{tg}(\beta_1 + \gamma)}{\operatorname{tg} \alpha'_1} MK;$
$OS = OK - SK;$	$OS' = OK - SK';$
$\sin \beta = \frac{\sin \alpha_1}{R} OS;$	$\sin \beta' = \frac{\sin \alpha'_1}{R} OS';$
$\sin \alpha = n_{с} \sin \beta;$	$\sin \alpha' = n_{с} \sin \beta';$
$\theta = \alpha_1 + \alpha - \beta.$	$\theta = \alpha'_1 + \alpha' - \beta'.$

Направления  $I$  и  $II$  (рис. 60) практически отвечают ходу предельного луча при наклонах столика в обе диаметрально противоположные стороны (наклоном к себе и от себя). При этом получаемые по нонуусу оси  $I$  углы  $\theta$  и  $\theta'$  не равны между собой вследствие непараллельности плоскостей измеряемого слоя жидкости и плоской поверхности сегмента (угол между ними обозначен через  $\gamma$ ). Исследование выведенных систем уравнений для данного случая показывает, что: а) использова-

ние среднего арифметического углов  $\theta$  и  $\theta'$ , полученного наклоном столика в обе стороны от нулевого положения, в значительной степени, но не полностью исключает ошибки измерения; б) результаты измерения всегда занижены по сравнению с действительными значениями; в) с увеличением угла наклона  $\gamma$ , показателя преломления жидкости и толщины минерала  $MK$  увеличивается величина ошибки.

Второй случай измерения светопреломления слоя вещества, находящегося под углом  $\gamma$  к плоскости сегмента, когда линия  $AD \perp I$ , характеризуется сложной математической зависимостью между элементами столика и препарата, установленного на нем. Поэтому ограничимся общими объяснениями.

Вследствие того что максимальный угол наклона плоскости измеряемого слоя не отвечает измеренному по нониусу оси  $I$  и больше его, результаты измерений показателя преломления всегда получаются заниженными. Однако в положении, когда  $AD \perp I$ , указанное несоответствие достигает минимальных значений и, если угол  $\gamma$  не превышает  $10^\circ$ , практически не дает заметных для измерений погрешностей. Схематически это объясняет рис. 59. Здесь  $MN$  — граничная линия, отвечающая некоторому предельному углу наклона  $\theta$ . Предельные лучи и соответствующие им лучи преломления для каждой точки граничной линии находятся в плоскостях, перпендикулярных к линии  $MN$ . На рис. 59 изображено такое размещение одной из указанных плоскостей  $OBC$ . Ясно, что чем больше угол наклона пластинки, тем на меньший угол отклоняется плоскость  $OBC$  от линии  $AD$  и тем меньше угол  $BOC$ , и, таким образом, меньше ошибки измерений. Так как при измерении на столике наклон не бывает меньше  $56^\circ$ , угол  $BCC$  не превышает  $1^\circ$  (при условии  $\gamma < 10^\circ$ ). Ошибка в светопреломлении, отвечающая углу  $1^\circ$ , меньше 0,0002. Максимальные значения ошибок отвечают положению  $AD \parallel I$ . Следовательно, для удовлетворительно точных измерений показателей преломления наклоненный слой жидкости следует ориентировать наклоном вдоль оси  $I$ .

Рассматриваемый вариант измерений наклонно расположенного слоя жидкости обстоятельно и полно проанализирован И. Т. Бакуменко [6]. С помощью ЭВМ он рассчитал по нашим формулам рабочие таблицы для ряда других значений оптических констант различных минералов и элементов столика Федорова.

В расчетные формулы предлагаемого метода входит величина  $MK$ , или толщина пластинки ( $d$ ), в месте фиксации граничной линии полного внутреннего отражения. Обычно для измерения толщины зерен минералов в микроскопических препаратах применяется так называемый метод пылинок, который дает лишь приближительные результаты. Если обозначить действительную толщину пластинки через  $d$ , разность в отсчетах по шкале микрометренного барабана микроскопа при наведении на резкость изображения пылинок на нижней и верхней поверхностях измеряемого зерна — через  $d_1$ , а показатель преломления минерала — через  $n_m$ , то формула для расчета толщины пластинки будет иметь вид  $d = d_1 n_m$  [8]. Она выводится путем замены в уравнении

$d = d_1 \frac{\operatorname{tg} i}{\operatorname{tg} r}$  тангенсов на синусы, т. е. фактически отбрасывается множи-

тель  $\frac{\cos r}{\cos i}$ :

$$d = d_1 \frac{\sin i \cos r}{\sin r \cos i} = d_1 n \frac{\cos r}{\cos i}.$$

Отношение  $\frac{\cos r}{\cos i} > 1$  и тем больше отличается от нее, чем выше показатель преломления минерала. Это хорошо иллюстрируется результатом такого преобразования:

$$\frac{\cos r}{\cos i} = \frac{\sqrt{1 - \sin^2 r}}{\sqrt{1 - \sin^2 i}};$$

после деления числителя и знаменателя дроби на  $\sin r$  и замены  $1 : \sin r$  на  $m$

$$\frac{\cos r}{\cos i} = \sqrt{\frac{m^2 - 1}{m^2 - n^2}},$$

откуда

$$m^2 - 1 > m^2 - n^2.$$

На основании многочисленных измерений толщины пластинок методом пылинок и сопоставления полученного результата с данными непосредственного микрометрического определения  $d$  установлено следующее: 1) для объектива одной апертуры (обычно применяется объектив с апертурным числом 0,40) и среды с определенным показателем преломления отношение  $\frac{\cos r}{\cos i}$  — величина постоянная или близкая к ней; 2) среднее значение отношения косинусов для кварца (1,03) и топаза (1,04) позволяет ввести уточнения в расчетные формулы толщины пластинок кварца и топаза:

$$d_{\text{кв}} = 1,03d_1 n_{\text{кв}} \pm 0,01; \quad d_{\text{топ}} = 1,04d_1 n_{\text{топ}} \pm 0,01.$$

Указанная точность измерений ( $\pm 0,01$ ) вытекает из точности измерения ( $\pm 0,003$ ) толщины двумя упомянутыми выше способами, а также из точности значения  $n$  (для кварца  $n = 1,548 \pm 0,005$ , для топаза  $n = 1,612 \pm 0,002$ ).

Точность измерений показателей преломления правильно плоских объектов рефрактометрическим методом зависит от величины погрешностей, обусловленных неточностью измерения толщины пластинок, неопределенностью значения показателя преломления двупреломляющего минерала в данном разрезе и неточностью отсчета углов наклона столика. Пользуясь рабочими таблицами для кварца и топаза [82], можно на основании частичных ошибок вывести общую суммарную ошибку метода. Как видно из табл. 14, эта погрешность непосредственно зависит от величины показателя преломления исследуемого слоя жидкости и толщины минерала, отделяющего этот слой от поверхности сегмента.

Каждую рабочую таблицу [82] по точности измерений можно разделить на две части. Если исходные данные измерений отвечают левым

Таблица 14. Максимальные погрешности измеряемого светопреломления

$n_{\text{ж}}$	Погрешности, отвечающие $d = 0 - 2,5$ мм							
	0		1,00		2,00		2,50	
	Кварц	Топаз	Кварц	Топаз	Кварц	Топаз	Кварц	Топаз
1,33	0,0020	0,0019	0,0024	0,0024	0,0032	0,0028	—	0,0032
1,37	0,0019	0,0018	0,0025	0,0024	0,0039	0,0027	—	0,0033
1,41	0,0018	—	0,0030	—	0,0053	—	—	—
1,46	0,0017	0,0016	0,0038	0,0026	0,0056	0,0030	—	0,0036
1,50	—	0,0014	—	0,0026	—	0,0036	—	0,0041

верхним частям таблиц, то суммарная погрешность не превышает  $\pm 0,003$ . Для правых нижних частей погрешность больше  $\pm 0,003$ .

Точность измерений показателей преломления веществ, находящихся в реальных включениях, несколько ниже. Частичное представление о точности метода дают исследования газовых пузырьков или жидкой углекислоты включений [82].

Измерение показателей преломления веществ, находящихся во включениях, состоит из таких операций:

- 1) проверка и установка столика Федорова на столике микроскопа;
- 2) выбор включений и изготовление препаратов;
- 3) измерение углов наклона столика, отвечающих полному внутреннему отражению;
- 4) определение величины светопреломления.

Основные исходные положения установки столика следующие:

1. Ось столика  $I$  должна быть параллельна плоской поверхности нижнего сегмента, лежать в плоскости исследуемого слоя жидкости и быть перпендикулярной к пучку параллельных лучей.

2. Лучи, отраженные от плоского зеркала, должны направляться параллельно оптической оси микроскопа.

Эти пункты полностью удовлетворяются такими несложными приемами:

1. Совмещается ось  $I$  столика с плоской поверхностью сегмента. Для этого обычным способом устанавливается и центрируется столик на микроскопе, снимается верхний сегмент и наблюдается отклонение пылинок на плоской поверхности сегмента от горизонтальной нити окуляра при вращении столика вокруг оси  $I$  в обе стороны от нуля нониуса. Поднятием внутреннего кольца столика следует установить сегмент так, чтобы отклонение пылинок было минимальным. Найденное положение внутреннего кольца следует отметить, например, числом оборотов кольца по резьбе от его крайнего нижнего положения.

2. После привинчивания верхнего сегмента все три горизонтальные оси столика ( $I$ ,  $H$  и  $K$ ) устанавливаются на нуль и закрепляются.

3. Тубус микроскопа поднимается до тех пор, пока в окуляр не будет видно изображение световой точки (нити накала электролампы), и поворотами зеркала это изображение выводится на крест нитей окуляра (такую операцию лучше проделявать непосредственно перед самым измерением после установления исследуемого препарата)

Точность, которая достигается такими приемами, вполне достаточна для измерений. Например, экспериментально установлено, что отклонение плоскости измеряемого слоя от совмещенного положения с осью  $I$  на 1 мм не дает заметных погрешностей в измерениях угла  $\theta$ . В то же время легко достигается точность совмещения, равная 0,1—0,2 мм. Другие погрешности (вследствие неточной параллельности оси  $I$  поверхности сегмента и не точной перпендикулярности ее к пучку лучей) имеют один общий характер и получаются в результате того, что максимальный угол наклона столика не отвечает измеренному по нониусу оси  $I$ . Он во всех случаях больше угла  $\theta$ . Поэтому угол  $\theta$  и соответствующие ему по таблицам показатели преломления занижены. Опытным путем установлено, что при нулевых установках столика угол  $\theta$  равен  $62,5^\circ$ , а при наклоне вокруг оси  $H$  на  $10^\circ$   $\theta = 61,9^\circ$ , т. е. средняя погрешность на  $1^\circ$  наклона около оси  $H$  равна 0,06. Точность отсчетов по индексам дужек оси  $H \pm 0,5$ . Следовательно, возможная погрешность в отсчете угла  $\theta$  составляет  $0,03^\circ$ , что меньше ошибок отчета углов по оси  $I$  (0,10). Такая небольшая погрешность обусловлена особенностью установления столика и способом измерения угла  $\theta$  как среднего из двух отсчетов по нониусу при наклонах столика в ту и другую стороны от горизонтального положения.

Для измерения исследователь должен выбирать плоские включения не очень малых размеров, параллельные одной из плоскостей пластинки (отклонение не должно превышать  $10^\circ$ ). Поэтому включения вначале просматриваются и изучаются под микроскопом при среднем увеличении (ув. 340). Выбираются только плоские или негативной формы включения, имеющие размер, достаточный для наблюдений при небольших увеличениях (ув. 50—100). Плоские включения не должны иметь дефектов на ограничивающих плоскостях. Разрешающая способность микроскопа при обычно значительной разнице показателей преломления минерала и раствора вполне достаточна для выявления таких неровностей. Плоские и уплощенные включения отличаются от объемных световыми эффектами и степенью видимости контуров вакуолей и отдельных фаз в них.

При наблюдении явления полного внутреннего отражения в плоских включениях граничная линия мгновенно проходит через весь исследуемый слой, т. е. при самых минимальных поворотах вокруг оси  $I$  линия быстро движется от одного края включения к другому. Включение сразу становится темным. Вследствие этого при незначительных размерах включений граничная линия иногда не наблюдается, хотя в первый момент потемнение фиксируется довольно четко.

В дисковидных включениях граничная линия передвигается медленно, и включение темнеет только при некотором заметном повороте столика. Такой характер погасания включения иногда обусловлен значительной разностью величин углов падения светового луча в разных участках дисковидной поверхности включения. Ориентировочные значения светопреломления могут определяться даже и по таким включениям, если граничную линию фиксировать по центральной их части, где касательная плоскость приблизительно параллельна плоской

поверхности сегмента. Следует рекомендовать такой способ фиксации граничной линии и для плоских включений.

После выбора включения препарат повторно, если это нужно, шлифуется таким образом, чтобы включение располагалось параллельно или почти параллельно плоскости пластинки. Пришлифовка контролируется с помощью микроскопа. Обычно для включений, расположенных в плоскости таких минералов, как топаз, шлифовка препаратов не нужна.

Порядок измерения показателей преломления жидкостей, находящихся в плоских включениях, следующий:

1. Измеряется толщина слоя минерала, отделяющего включение от параллельной ему плоскости пластинки. Для этого пользуются уточненными формулами метода пылинок.

2. Устанавливается на микроскопе столик согласно основным положениям.

3. Если плоскость сегмента совпадает с осью  $I$ , то для того чтобы ось  $I$  находилась в плоскости исследуемой жидкости, внутреннее кольцо столика опускается на измеренную толщину слоя минерала. Это легко сделать, пользуясь микрометрическим винтом микроскопа или зная шаг нарезки внутреннего кольца столика.

4. На нижнем сегменте устанавливается препарат так, чтобы слой минерала, толщина которого измерялась, контактировал с поверхностью сегмента. Для правильного освещения поля зрения микроскопа привинчивается один из верхних сегментов с показателем  $n = 1,647$  или  $1,548$  в зависимости от толщины минерала. Одновременно между пластинкой и сегментами вводится жидкость с показателем преломления, близким к  $n_m$ . Проверяется правильность установки столика.

5. Микроскоп фокусируется на включение, установленное в центре поля зрения. Наклоном столика вокруг оси  $I$  вначале в одну сторону, а затем в другую от нуля нониуса выбранная точка в середине включения совмещается с граничной линией или фиксируется момент затемнения измеряемого слоя. Из двух отсчетов берется среднее арифметическое, отвечающее углу  $\theta$ . Поворачивая кольцо  $n$  вокруг его вертикальной оси, например на  $90-120^\circ$ , берут снова два отсчета угла наклона и вычисляют среднее значение. Потом эта операция повторяется еще один или два раза. Из нескольких полученных средних значений  $\theta$  выбирается максимальное, которое отвечает положению  $AD \perp I$ . По определенному по таблице или графику углу  $\theta$  и толщине слоя минерала  $MK$  находится показатель преломления жидкости.

При измерениях углов  $\theta$  внешнее кольцо столика  $m$  следует устанавливать так, чтобы цапфы и винты, закрепляющие измерительные дужки, не мешали наибольшему наклону столика. Пользоваться лучше объективом с увеличением 3,7 или 3,0, что дает возможность производить наклоны столика в обе стороны на  $69-70^\circ$ . Для лучшего освещения следует выводить нижний николь микроскопа.

Рассмотрим пример измерения светопреломления раствора в одном из включений в горном хрустале из жилы альпийского типа. Пластинка кварца отшлифовывалась так, чтобы плоское включение размером  $0,45 \times 0,30$  мм было параллельным плоскости пластинки. Потом изме-

рялось расстояние включения от одной из плоскостей пластинки. Пластика устанавливалась на столике так, чтобы плоскость, до которой измерялось расстояние  $MK$ , соприкасалась с нижним сегментом и включение располагалось на оси вращения  $I$  (сегмент опускается на величину  $MK$  от начального совмещенного положения плоскости его с осью вращения). После этого наклоном столика в одну сторону выводилась граничная линия на середину включения и брался отсчет ( $61,5^\circ$ ). Таким же способом совмещалась граничная линия с серединой включения при наклоне в другую сторону (угол наклона равен  $59,3^\circ$ ). Среднее из двух отсчетов  $60,4^\circ$ . Поворачивая препарат вместе с кольцом столика вокруг вертикальной оси на  $120^\circ$  и проделывая те же операции, что и выше, получаем такие значения  $\theta$  для раствора того же включения:  $61,6$  и  $59,4^\circ$ , среднее  $60,5^\circ$ , после поворота еще на  $120^\circ$ — $61,1$  и  $59,7^\circ$ , среднее  $60,4^\circ$ . Таким образом, максимальное значение угла наклона столика  $60,5^\circ$ , ему отвечает по таблице светопреломления раствора  $1,337$ . Исходя из полученного значения показателя концентрации растворенных веществ во включении незначительны: в переводе на конкретные цифры раствор может иметь, например,  $2,5\%$   $NaCl$  или  $KCl$ .

Извлеченные из включений растворы (или вообще «свободные» жидкости) могут исследоваться рефрактометрическим методом, если поместить их между сегментами столика или (для повышения верхней границы измерения светопреломления) между вспомогательной высокопреломляющей плоскопараллельной пластинкой, установленной на нижнем сегменте, и верхним сегментом. Теория и практика измерений по существу ничем не отличаются от описанных выше. Однако точность при измерении с изотропной стандартной пластинкой или без нее превышает установленную согласно табличным данным. Наиболее высокий показатель, который еще можно измерять нашим методом с использованием вспомогательной пластинки, коэффициент преломления которой близок к таковому топаза, отвечает  $1,5$ . Без дополнительной пластинки можно измерять светопреломление веществ лишь до величины  $1,42$ . Такая ограниченность определений обусловлена сравнительно низким светопреломлением сегмента столика.

Предлагаемый метод пригоден также для измерения показателей преломления включений, находящихся в кальците и других высокодвупреломляющих одноосных отрицательных минералах. Для этого из двух граничных линий, наблюдаемых в поле зрения микроскопа и отвечающих светопреломлению двух поляризованных лучей, выбирают ту, которая отвечает постоянному во всех разрезах минерала показателю преломления обыкновенного луча ( $n_0 = 1,658$ ). Эта линия в поле зрения микроскопа располагается со стороны поднятой части столика. Аналогичным способом можно измерять светопреломление плоских включений и в оптически одноосных положительных кристаллах с большим двупреломлением. Двуосные кристаллы для рефрактометрических измерений включений в них требуют специальной ориентировки. Она заключается в совмещении оптической оси кристалла с осью вращения столика и плоскостью поляризации микроскопа. Такая установка значительно усложняет вывод расчетных формул.

Существенным ограничением метода для работы с микровключениями являются требования к форме, размерам и пространственному расположению вакуолей. Они должны быть уплощенными или иметь отдельные сравнительно правильные плоскости ограничения. Плоскость раздела сред должна быть параллельной плоскости среза сегмента столика (отклонение не больше  $10^\circ$ ); включения размером меньше  $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$  значительно снижают точность измерений.

С учетом указанных трудностей измерение светопреломления включений сложной формы производится после их вскрытия и извлечения раствора из полости на поверхности пластинки минерала [92].

Последовательность операций следующая: а) подготовка плоскопараллельной

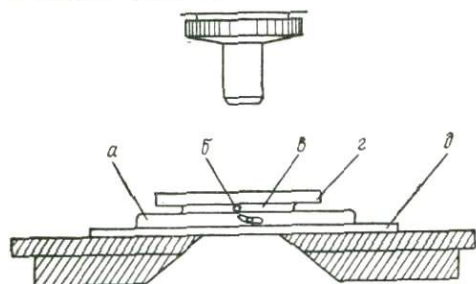


Рис. 61. Схема вскрытия включений с помощью микрозерен абразива в нейтральной жидкой среде: а — препарат с включением; б — микрозерно абразива; в — нейтральная жидкость; г — прозрачная плоскопараллельная пластинка высокой твердости (топаз, корунд); д — предметное стекло; е — столик микроскопа

пластинки с включением и подшлифовка одной из плоскостей ее на близкое расстояние к включению ( $0,05$ — $0,15 \text{ мм}$ ); б) нанесение капли индифферентной по отношению к водному раствору жидкости на плоскость пластинки над включением (касторовое или силиконовое масло); в) вскрытие с помощью победитовой иглы включения; г) установка пластинки с выжатым из полости включения раствором и покрывающей его нейтральной жидкостью на плоскости сегмента столика; д) измерение показателя преломления расплющенного между плоскостями пластинки и сегмента слоя раствора включения обычным способом. Последние две операции могут производиться иначе: раствор включения вместе с изолирующей жидкостью расплющивается вспомогательной плоскопараллельной пластинкой известной толщины и определенного светопреломления (например, топаза); после этого препарат монтируется на столике и измеряется показатель преломления раствора.

Вскрытие очень мелких включений ( $< 0,05 \text{ мм}$ ) производится иным способом. На пластинку с пришлифованной близко к включению плоскостью помещается микрозерно корунда или карборунда (размер его должен быть не больше размера вскрываемого включения). Зерно абразива закрепляется непосредственно над включением путем легкого увлажнения парами воды при выдыхании воздуха. Силы сцепления между зерном и пластинкой, возникающие после высыхания росы, достаточны для удержания зерна на месте; препарат смачивается каплей нейтральной жидкости (масла). При нажатии на вспомогательную топазовую пластинку и зерно корунда проламывается стенка включения (рис. 61). Раствор, выжатый на поверхность, расплющивается пластинкой и после монтирования препарата на столике Федорова измеряется, как обычно.

Вполне понятно, что все микроманипуляции вскрытия включений и монтирования препаратов должны производиться при непосредственном наблюдении с помощью стереоскопического (МБС и др.) или обычного микроскопа.

Г. М. Гигашвили [32] вскрывал включения победитовой иглой под слоем силиконового масла. Выжатый из включения раствор микропиткой переносился вместе с силиконовым маслом на плоскую поверхность полусферы столика Федорова. В дальнейшем измерения светопреломления раствора производились обычным способом.

Метод микрорефрактометрии включений до сих пор редко применялся на практике. Известны измерения светопреломления и концентрации раствора А. В. Лоскутовым [132], В. И. Гончаровым, А. А. Сидоровым [36] и др. Можно констатировать, однако, что метод рефрактометрии по точности получаемых результатов не уступает широко применяемому криометрическому методу. По существу, как один, так и другой методы дают приближенные значения общей минерализации растворов. Учитывая сложность прямых ультрамикрoхимических определений и недостаточную точность метода вытяжки, получаемые результаты имеют важное значение для решения многих вопросов о химическом составе и физико-химическом состоянии включений.

Если известны дополнительные данные о соотношении компонентов раствора, полученные методом водной вытяжки, особенно для генетически однотипных включений, то имеется возможность определения химического состава включений. Это, например, осуществлено нами [103] для флюидов гидротермальных жил Донбасса, а также Г. М. Гигашвили [32] для растворов включений «сотового» кварца из Вольны.

Константа светопреломления отражает общее физическое состояние раствора в закрытом включении. Ее величина в основном зависит от общей солевой концентрации. Имеют влияние, сравнительно небольшое, и другие факторы, например такие, как наличие во включениях растворимых в воде газов, внутривакуольного давления, сложность элементного состава раствора и др. Как правило, во включениях преобладает хлорид натрия. В среднем в составе раствора содержание NaCl на порядок выше, чем содержание какого-либо другого вещества. Поэтому общую концентрацию выражают через эквивалентное показателю преломления содержание в растворе NaCl. Неучет многокомпонентности системы включения может дать погрешность разной величины. Она не превышает 1—2, реже 4—5% (массового содержания).

Следует отметить, что точность определения концентрации криометрическим методом также имеет указанные выше пределы. Это обусловлено влиянием тех же физико-химических факторов. Возможно, более значительные изменения возникают под действием внутреннего давления и концентрации растворенных газов, в частности  $\text{CO}_2$ . В зависимости от типа растворенных соединений, судя по диаграммам И. Л. Добрецово́й [48] и А. С. Борисенко [11], отклонение действительной концентрации от определенной по NaCl-эквиваленту не превышает 4—5% (массового содержания).

Известно, что концентрация отдельных компонентов в растворе включений может определяться по данным анализа водных вытяжек, если известно суммарное содержание воды включений в исследуемых пробах. Последнее обычно находится весовым методом Пенфильда по количеству воды, удаленной из образцов нагреванием до 800—1000° С. Недостатки термического способа определения летучих (включая  $H_2O$ ) общеизвестны. Существуют два способа расчета количественного состава компонентов включений (в том числе и воды) по значению общей концентрации, найденной рефрактометрическим или криометрическим методом.

Согласно первому способу определенная непрямом методом концентрация компонентов ( $NaCl$ -эквивалент) распределяется пропорционально их процентному соотношению в вытяжке. При таком способе фактически не учитываются влияние газовых составляющих и многокомпонентность содержимого включений. Второй, более точный способ, применялся для количественного определения состава раствора одноподобных включений заключительного III периода минералообразования в гидротермальных полиметаллических жилах Донбасса [103]. 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 нескольким таким измерениям строился эталонный график, при помощи которого определялась концентрация и затем рассчитывался количественный состав водного флюида включения. Если измерять светопреломление раствора не в закрытой вакуоли, а после извлечения его в среду инертной жидкости, то достигается более высокая точность определений.

Наглядно надежность разных способов определения концентрации можно показать на примере исследования «сотовых» включений в кварце из пегматитов Волини [32]. Отобранные образцы «сотового» кварца из 19 разных пегматитовых тел показали близкие значения температур таяния последнего кристаллика раствора находящихся в нем включений, а следовательно, и близкие значения общих концентраций. Более детально изучались включения «сот» одного из пегматитов. Включения вскрывались в силиконовом масле, инертность которого относительно раствора проверялась специальными опытами. Показатель преломления измерялся после перенесения капли раствора вместе с силиконовым маслом на полусферу столика. Температура таяния последнего кристаллика льда (или соли) раствора, извлеченного из включения, измерялась также в специальном препарате: выжатая на поверхность препарата в слой силиконового масла капля раствора покрывалась покровным стеклом, края которого для изоляции от внешней среды заливались силикатным клеем. Стандартный раствор исследовался на рефрактометре ИРФ-22 и в криометрической камере; препаратом для криометрии служили растворы, запаянные в стеклянных капиллярах.

Результаты исследований «сотовых» включений показаны на графике (рис. 62), несколько видоизмененном по сравнению с оригиналь-

ным [32]. Из рис. 62 видно, что разные способы определения концентрации не дают равноценных данных, хотя в общем использование стандартов и измерение растворов включений в свободном состоянии позволяют правильно оценивать величины насыщения их солевыми компонентами. Так, если пользоваться рефрактометрическим методом, то по показателю преломления извлеченного из включения раствора (1,343) и согласно эталонным кривым для растворов, соответствующих составу вытяжки (линия  $a$ ) и NaCl-эталону (линия  $a'$ ), массовая концентрация соответственно равна 7,3 (точка  $M$ ) и 5,4% (точка  $M'$ ). Концентрации, найденные криометрическим методом, соответственно равны 7,3 (точка  $N$ ) и 2,6% (точка  $N'$ ), если измерять температуру таяния ( $-1,8^\circ\text{C}$ ) в извлеченном из включения растворе. Если измерялась температура размораживания, полученная в условиях закрытого включения ( $-4,5^\circ\text{C}$ ), то массовые концентрации будут соответствовать 12—14 (ориентировочно точка  $K$ ) и 6,6% (точка  $K'$ ).

Приведенные данные свидетельствуют о более низкой температу-

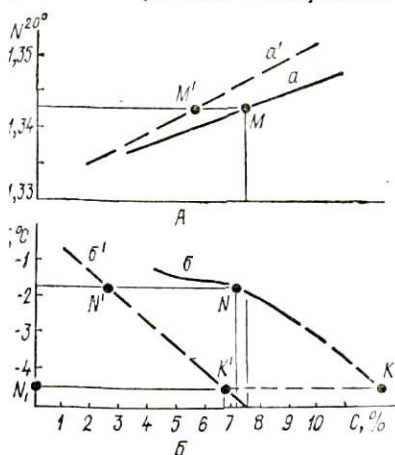


Рис. 62. Зависимость показателей преломления (А) и температур плавления (Б) стандартных растворов от их концентрации.

Линии  $a'$ ,  $b'$  показывают соответственно зависимость показателей преломления и температуру плавления от концентрации раствора NaCl;  $M$ ,  $M'$  — точки, отвечающие показателю преломления раствора включения (1,343);  $N$ ,  $N'$  — точки, отвечающие температуре плавления раствора, извлеченного из включения ( $-1,8^\circ\text{C}$ );  $K$ ,  $K'$  — то же для нескрытого «сотового» включения ( $-4,5^\circ\text{C}$ )

ре таяния замороженного раствора в закрытом включении относительно извлеченного из включения, что, как известно, обусловлено повышенным давлением и влиянием растворимых газов (углекислоты). Отмечается несколько меньшее расхождение концентраций, полученных рефрактометрическим методом (точки  $M$  и  $M'$ ), чем концентраций, определенных криометрическим методом (точки  $N$  —  $N'$  и  $K$  —  $K'$ ). Несоответствие данных, полученных измерением свободного раствора как одним, так и другим методом, очевидно, не превышает 2—5%; использование графика для стандарта NaCl дает заниженные результаты, как следствие неучета многокомпонентности состава раствора. Окончательно концентрация раствора исследованных «сотовых» включений определена равной 7,3%.

Рефрактометрическим методом кроме общей концентрации растворов во включениях без их вскрывания 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 (рис. 63).

Известно, что жидкая углекислота обладает большим коэффициентом терморасширения. Это отражается на ее плотности, а следовательно, и на изменчивости светопреломления. Крупное включение ( $1,50 \times 0,75$  мм) смешанного типа (водный раствор — жидкая  $\text{CO}_2$  — газ) обнаружено в одном из кристаллов вольтского топаза. Жидкая углекислота располагалась в центральной, правильно уплощенной части включения на расстояниях 0,402 и 0,761 мм от плоскостей пластинки. Измерения проводились при разной температуре и только после ее окончательного устанавления. По справочным данным светопреломление жидкой углекислоты при температуре  $15,5^\circ\text{C}$  в натровом свете

равно 1,192. Для других температур соответствующих данных в литературе не найдено. Чтобы сопоставить справочные и полученные данные,

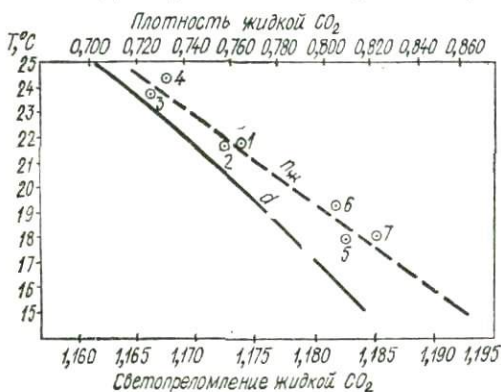


Рис. 63. Результаты измерения светопреломления жидкой углекислоты во включениях в топазе при разных температурах (точки вдоль пунктирной линии— $n_{ж}$ ) на столике Федорова; линия  $d$  — зависимость плотности жидкой  $\text{CO}_2$  от температуры

проведена графическая экстраполяция результатов измерения до температуры  $15^\circ\text{C}$  (рис. 63). Основой для такой экстраполяции послужило сравнение полученной кривой температурных вариаций светопреломления  $\text{CO}_2$  и кривой зависимости плотности жидкой углекислоты от температуры. Кривая плотностей  $\text{CO}_2$  в области температур  $15$ — $25^\circ\text{C}$  не имеет разрывов и перегибов. Аналогично должна вести себя и кривая на диаграмме светопреломление — температура. Таким образом, продлив кривую зависимости светопреломление  $\text{CO}_2$  — температура до  $15^\circ\text{C}$  и выделив возможную область погрешностей, графически получили  $n = 1,191 \pm 0,003$  при  $15,5^\circ\text{C}$ .

Эти результаты в известной мере подтверждают сказанное выше о точности метода. Особенно интересной может оказаться проверка данных в интервале температур  $18,5$ — $24,5^\circ\text{C}$  после получения соответствующих значений светопреломления более точными методами.

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Г. К. Сорби [248] предложил использовать включения с первичным гомогенным наполнением для определения температур кристаллизации минералов. Он считал, что, восстанавливая первичное гомогенное состояние включения нагреванием, можно определять минимальные, близкие к действительным, условия его консервации. Его работы и теперь еще не потеряли научного значения, а автор их по праву считается основателем метода гомогенизации. Однако состояние науки того времени, особенно в области теории физической химии и кристаллографии, не позволило дать детальный анализ возможностей метода.

Температура гомогенизации (независимо от заключительного фазового перехода) представляет собой последнюю возможность визуального наблюдения при экспериментальном воспроизводстве процесса эволюции включения. Тем не менее далеко не всегда эта точка характеризует исходные параметры возникновения замкнутой вакуоли в минерале. Дальнейшее (после гомогенизации) воспроизводство пути изменений условий существования включения возможно лишь при рассмотрении соответствующих по своему составу физико-химических систем. Чем больше соответствие экспериментальным изученным систем с данными системами-включениями, тем точнее намечается путь возможных изменений  $P$ ,  $T$ ,  $X$  в процессе перехода включения от условий образования к поверхностным.

**Агрегатное состояние**

Минералы обычно захватывают в виде включений частицы маточного флюида в гомогенном состоянии. Однако очень часто происходит консервация вместе с основной флюидной фазой второстепенных твердых, жидких и газовых веществ. Одновременный захват в полость включения нескольких фаз возможен при кипении раствора. Дополнительные второстепенные и ксеногенные вещества сравнительно точно узнаются при массовом изучении включений. Анализ генетических групп включений прежде всего необходим для определения общего агрегатного состояния минералообразующей среды и роли отдельных ее фаз в процессе кристаллизации. Идентификация включений производится с учетом рассмотренных выше признаков разграничения первичных и вторичных вакуолей постгенетически преобразованных и гетерогенного происхождения.

**Фазовый состав и его идентификация по включениям гетерогенного происхождения и расшнурованным.** Одинаково выдержанное наполнение и равные температуры гомогенизации многих сотен включений, находящихся в одной и той же залеченной трещине, — обычное явление для кристаллов гидротермального генезиса. Такое постоянство наполнения характерно не только для газовой-жидких, но и для жидкогазовых включений. В топазах Волыни можно просмотреть десятки препаратов (взятых из одного пегматитового тела), в которых огромное количество однотипных ранневторичных включений гомогенизируются исключительно в газовую фазу при одинаковых температурах (разброс значений не более  $5-10^{\circ}\text{C}$ ). Но среди последних при очень внимательном рассмотрении можно обнаружить единичные газовой-жидкие включения. Такое включение (*a*) показано на рис. 2; его  $T_{\text{гом}} = 383^{\circ}\text{C}$  в жидкую фазу, все другие соседние включения гомогенизируются также при этой температуре, но в газовую фазу. Признаки перенаполнения или расшнуровывания здесь не обнаруживаются.

Иное распределение содержимого включений показано на рис. 3, где первичные включения, находящиеся также в топазе (Волынь), расположены в плоскости грани (011) или (001) и вытянуты по оси  $L_2$  кристалла. Причиной зарождения включений были скопления ксеногенных кристалликов. Включения гомогенизируются в жидкую фазу при температуре  $390-400^{\circ}\text{C}$ . В виде исключения между ними устанавливаются сингенетичные первичные включения без твердых фаз, гомогенизирующиеся в газовую фазу при близких температурах ( $400-415^{\circ}\text{C}$ ). Наблюдаются иногда включения промежуточного наполнения.

Рассмотренные примеры групп сингенетичных включений в топазе свидетельствуют о том, что кристаллизация топаза и залечивание трещин происходили из кипящего раствора, при этом залечивание трещин из раствора, в котором не было твердых ксеногенных фаз, сопровождалось захватом пузырьков без примеси жидкого водного раствора. Иногда появлялись включения гомогенного захвата жидкости. Явления перенаполнения или расшнуровывания не было, поскольку рядом расположенные включения не имеют нарушений наполнения (и температур гомогенизации). Кипение растворов в период кристаллизации топаза подтверждается разнонаполненностью первичных включений (см. рис. 3). Взмученный материал кристалликов и их обломков был причиной зарождения включений, гомогенизирующихся в жидкую фазу, подобно влиянию частиц ликоподия на захват газовых пузырьков (см. рис. 10). Когда этот ксеногенный материал отсутствовал, происходил захват газовых пузырьков без примеси жидкого раствора.

Семейство первичных трубчатых (волосовидных) включений в кварце (рис. 64) состоит преимущественно из жидкогазовых включений с жидкой углекислотой и водным раствором переменного объема: ( $5-7\%$ )  $L_1$ : ( $3-5\%$ )  $L_2$ : ( $88-92\%$ )  $G$ ; встречаются существенно жидкие включения без видимой жидкой углекислоты с выдержанными температурами гомогенизации ( $230^{\circ}\text{C}$ ); очень редко наблюдаются включения промежуточного наполнения.

Включения рассматриваемого типа исследовались Д. К. Возняком [18]; ранее они изучались Г. Г. Леммлейном и М. О. Клей [127]. По

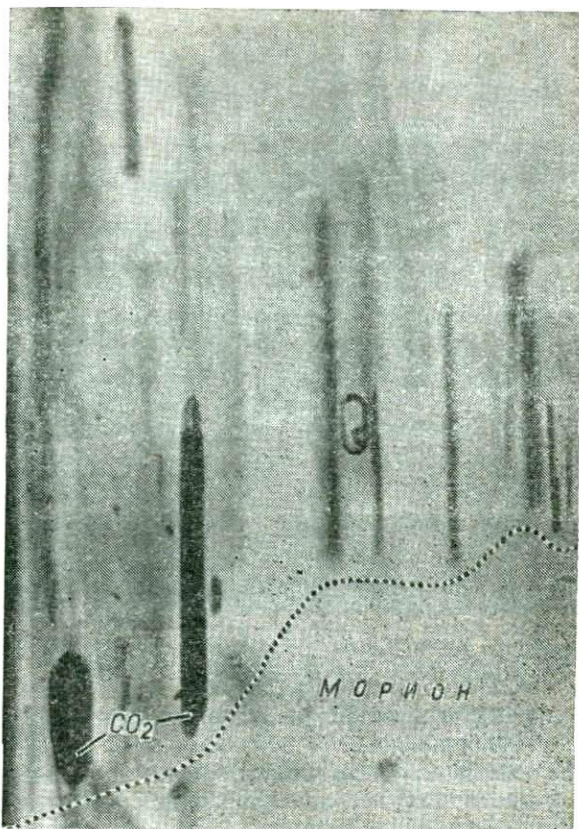


Рис. 64. Первичные включения гетерогенного происхождения, находящиеся в основании прозрачного кварца зоны регенерации кристаллов мориона (Вольнь). Ув. 170

аналогии с захватом газовых пузырьков кристаллизующимися солями в лабораторных условиях авторы рассматривают их возникновение из кипящего раствора, когда выделяющаяся в виде пузырьков на плоскости регенируемого скола кристалла фаза газовой углекислоты захватывалась растущей прозрачной разновидностью кварца.

На рис. 65 показано семейство разнонаполненных ранневторичных включений в морионе. Возникновение двух типов включений здесь можно объяснить залечиванием трещины из гетерогенного раствора. Представляется, что в трещине первоначально находился раствор с мелкими пузырьками газа. Рост дендритов при залечивании трещины приводил к захвату этих пузырьков газа без примеси (или почти без примеси) раствора. Единичные включения жидкого раствора — результат гомогенного захвата высококонцентрированного водного раствора. Залечивание происходило в относительно стабильных

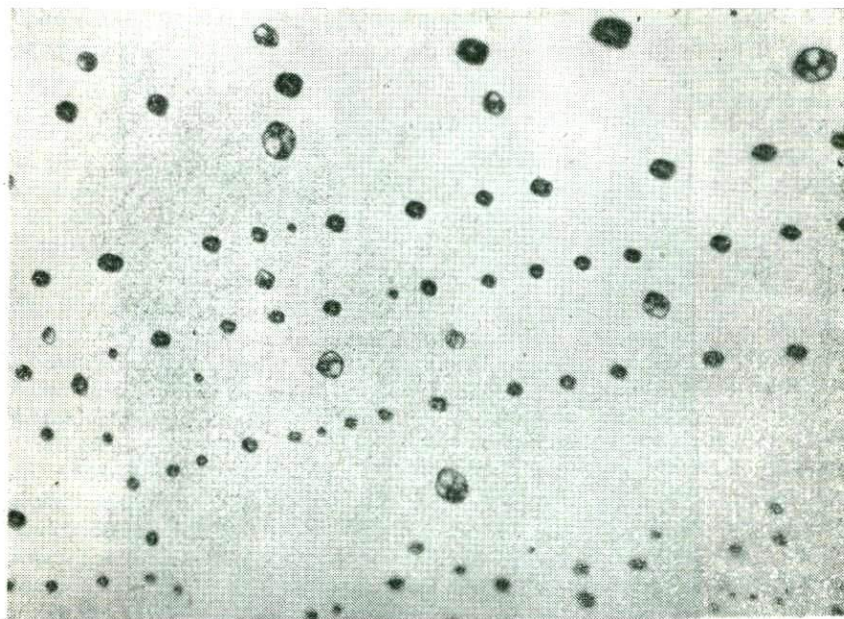


Рис. 65. Семейство раннеорогических разнонаполненных включений в кварце главным образом гомогенного захвата (Волянь). Ув. 180

условиях температуры, состава и давления. Явления расшнуровывания здесь не обнаружены.

«Сотовый» кварц из пегматитов Воляни, представляющий собой параморфозу низкотемпературной модификации ( $\beta$ -кварца) по высокотемпературной ( $\alpha$ -кварцу), содержит жидкогазовые раннеорогические включения с наполнением  $L = 30 \div 40\%$ . Почти всегда в них присутствует плохо заметная под микроскопом твердая фаза, представленная удлиненными чешуйками, неправильными зернами или комковатыми выделениями. Непостоянство состава и количества твердой фазы свидетельствует о ее ксеногенном происхождении. Полное подтверждение этому получено при изучении кристалла «сотового» кварца (рис. 66). По периферии зоны «сотовой» трещиноватости располагаются газотвердые включения, переполненные кристалликами и их обломками (рис. 66, а, б). Такие включения расположены в плоскостях «сотовых» трещин. С удалением от края зоны газотвердые включения постепенно исчезают, а остаются лишь обычные жидкогазовые включения, содержащие иногда мелкие твердые частицы (рис. 66, в). Подобная картина наблюдается и на других пегматитовых телах [146]. Недостаточно внимательное изучение таких включений может привести к неправильному выводу о захвате в вакуоль магматического расплава и раскристаллизации его при снижении температуры. В действительности возникновение таких включений обусловлено всасыванием вместе с раствором в трещины взмученного материала. Капиллярные трещины в

кварце в момент их возникновения действовали подобно фильтру, отделяя ксеногенный материал во внешних частях кристалла и не пропуская его в более глубоко расположенные трещины. Детальные термометрические исследования подобных газовой-твердых включений сделаны Г. М. Гигашивили [31], доказавшим их ксеногенную, а не магматическую природу (рис. 67).

Вторичные включения гомогенного и гетерогенного захвата в кварце приведены на рис. 68. Разделение вакуолей вследствие расшнуровывания показано на рис. 69. Характерно, что среди них нет ни одного двухфазового включения, повторяющего наполнение другого.

Рассмотренные примеры образования включений в естественных условиях подтверждают сделанные ранее выводы (см. с. 36). Практически важен вопрос правильного анализа информативности морфологически очень подобных между собой включений из семейств, возникающих при кипении раствора и в результате расшнуровывания полостей.

Семейства однотипных, гомогенного захвата и не претерпевших последующих изменений соотношения фаз включений определенной зоны роста кристалла или одной и той же залеченной трещины, как правило, имеют одинаковое наполнение и равную, в пределах ошибки термометрического метода, температуру гомогенизации. Это подтверждается многочисленными наблюдениями и свидетельствует о том, что за время залечивания трещины не было существенного изменения температуры, давления и состава раствора, т. е. время залечивания трещины было настолько относительно коротким, что изменение термодинамических параметров в его промежутке приближалось к бесконечно малой величине и практически не отражалось на измерениях обычными методами. Таким образом, включения залеченной трещины или одной зоны роста кристалла образовались в одинаковых условиях, что дает основание считать их взаимно сингенетичными.

Выше рассматривались в основном сингенетичные включения залеченных трещин. Залечивание трещин и образование включений может происходить из гомогенного или гетерогенного (вскипающего) раствора. При этом формирование каждого включения до момента его изоляции происходит в условиях сообщающейся с внешней средой трещины, т. е. система — трещина является открытой. Расшнуровывание включения происходит после его изоляции, т. е. в закрытом состоянии. Следовательно, в формировании включений вскипание всегда проявляется раньше, чем налаженный процесс расшнуровывания; но если процесс залечивания трещины сравнительно непродолжительный, то расшнуровывание может быть длительным (в геологическом масштабе). Возможны различные варианты влияния явлений вскипания и расшнуровывания на процесс залечивания трещин.

1. Залечивание трещины и образование включений может происходить без расшнуровывания (рис. 70,  $A - A'$ ,  $B - B'$ ). Следовательно, некипящий раствор, заполняющий трещину, даст включения выдержанных наполнений и температур гомогенизации ( $T_{\text{гом}}$ ). Гетерогенный раствор, засасываемый в трещину при ее возникновении, — это тонкий капиллярный слой раствора с отдельными пузырьками газа

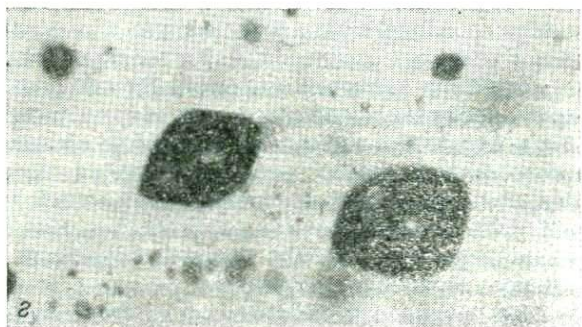
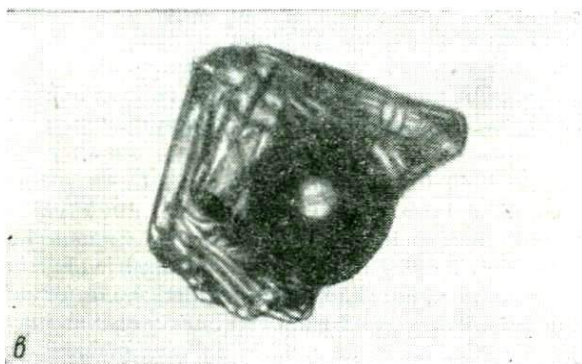
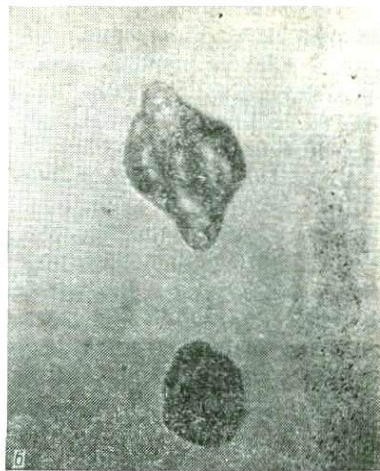
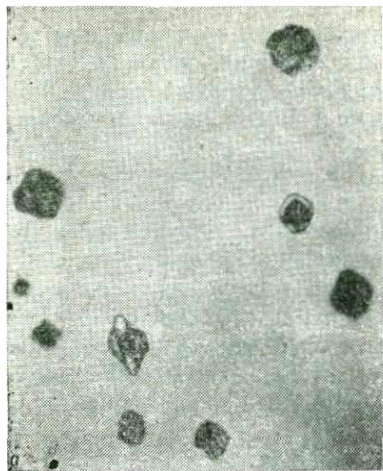


Рис. 66. Газово-твердые «сотовые» включения в кристалле мориона из пегматитов Вольны:  
*а* — группа включений разного состава, ув. 86; *б, в* — детали предыдущего снимка, ув. соответственно 270 и 400;  
*г* — обычные «сотовые» включения, ув. 400

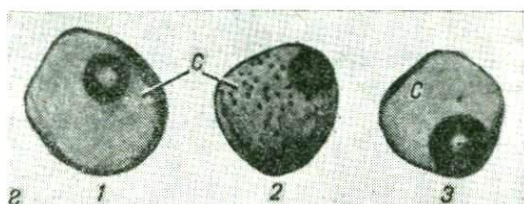
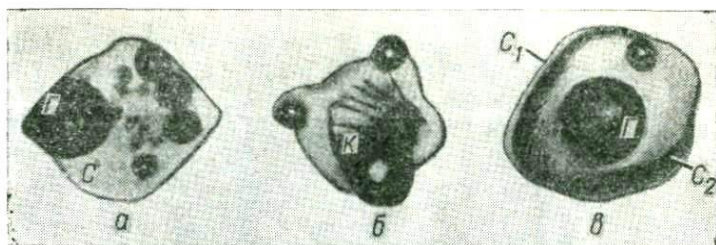


Рис. 67. Первичные газо-твердые сингенетические включения в морионе (Волынь) после плавления в микротермокамере, содержащие разные относительные количества стекла, газа и твердых фаз:

*a* — несколько пузырьков газа (*Г*) в стекле (*С*), ув. 230; *б* — игольчатые кристаллики (*К*) и пузырьки газа в стекле, ув. 400; *в* — включения с двумя стеклами разного состава и светопреломления, ув. 140; *г* — включение 2 гомогенизировалось в расплав при 920°, а 1 и 3 оставались гетерогенными при 900° С, ув. 500

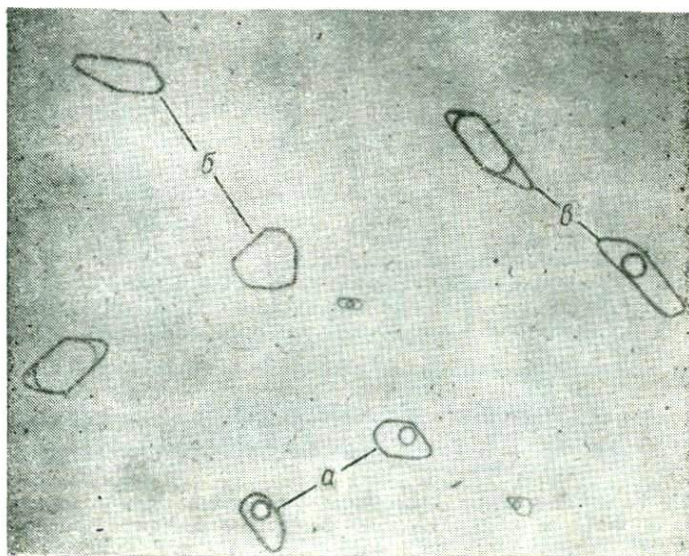


Рис. 68. Вторичные разнонаполненные включения в кварце гидротермальных жил Закарпатья, ув. 500:

*a* — гомогенный захват жидкой фазы; *б* — гомогенный захват газовой фазы; *в* — гетерогенный захват

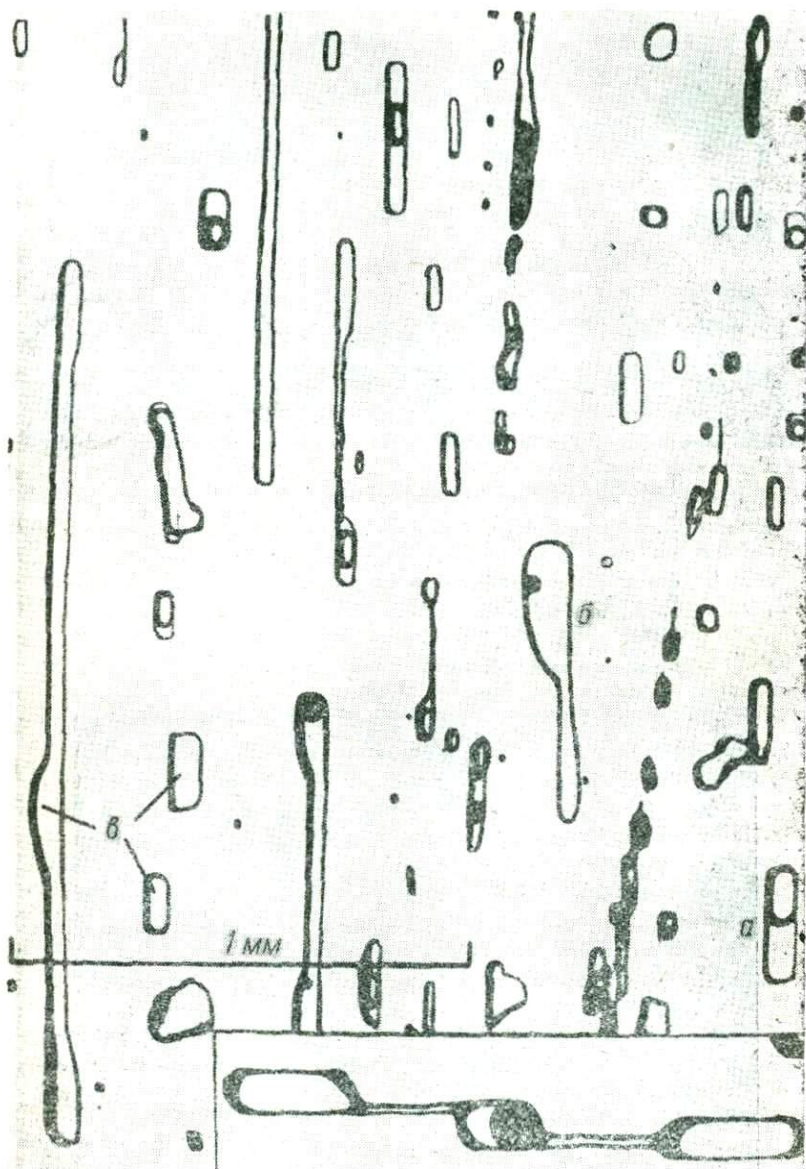


Рис. 69. Разнонаполненные включения, возникшие при заживании трещины в NaCl и преобразованные вследствие расшнуровывания полостей:  
 а — в — включения разного наполнения; внизу справа — перераспределение фаз в не полностью разделенной вакуоли [241]

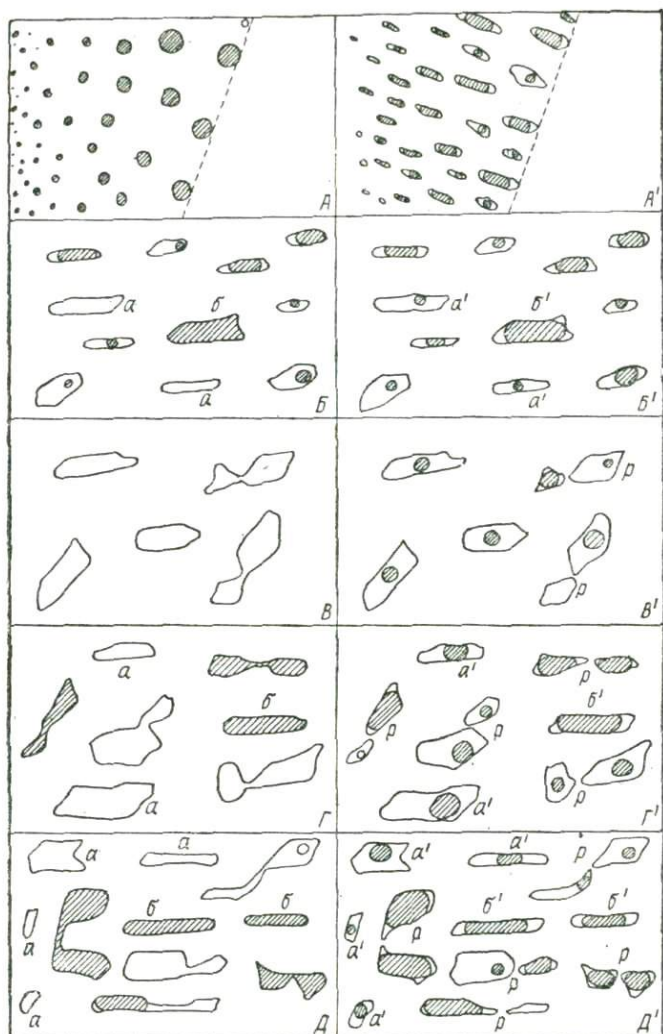


Рис. 70. Схема формирования включений при заживлении трещины в кристалле из гетерогенной (А, Б, Г, Д) или гомогенной (В) среды:

А — начальное состояние трещины до ее заживления; Б — Д — после заживления трещины, но до снижения температуры; А' — Д' — конечное состояние включений после снижения температуры и расшнуровывания (В' — А'); а, б и а', б' — включения гомогенного захвата жидкой или газовой фазы; р — включения расшнурованные

(рис. 70, А). Заращение трещины будет происходить за счет развития дендритов от выклинивающейся части к устью ее. Происходящий при этом захват газовых пузырьков и жидкого раствора может осуществляться захватом в вакуоль только газа и только водного раствора и заполнением включений обеими фазами различного объема. В первом

случае (рис. 70, А — А') будут наблюдаться включения (при этом могут быть единичные исключения), гомогенизирующиеся в жидкую (а') и газовую (б') фазы при одинаковых температурах. Образовавшиеся включения в залеченной трещине во втором случае (рис. 70, В — В') будут иметь разнообразное наполнение, исключая лишь редкие случаи образования включений гомогенного захвата (рис. 70, В, а, б), которые будут иметь одинаковое наполнение и равные температуры гомогенизации. К этим же включениям будут относиться и другие, образовавшиеся при незначительной примеси другой фазы. Таким образом, для термометрии пригодны включения с максимальным повторением одинаковых и наиболее низких температур гомогенизации.

2. После залечивания трещин указанными способами происходит расшнуровывание включений неправильной разветвленной формы (рис. 70, В — Д), которые резко отличаются от энергетически устойчивых ограненных полостей, т. е. отрицательных кристаллов. Если залечивание осуществляется из гомогенного раствора, то расшнуровывание включений может происходить до выделения газовой фазы (появляются сообщества включений без нарушения наполнения) и после образования пузырька газа (возникают семейства разнонаполненных включений) (рис. 70, В — В').

Необходимо указать на характерную особенность расшнурованных включений, которая позволяет часто отличать их от включений, возникших из кипящего раствора. Такие включения, как правило, не имеют часто повторяющихся одинаковых температур гомогенизации (см. рис. 69), что обусловлено нерегулярным разновременным разделением их на протяжении огромного промежутка времени. Поэтому очень часто отшнурованные вакуоли бывают однофазовыми жидкими рядом с двухфазовыми более высокотемпературными. В случае, если имеются доказательства гомогенного отшнуровывания таких дочерних включений от основного (материнского), температуры их гомогенизации будут соответствовать истинным температурам отделения. В отличие от расшнурованных группы включений гетерогенного происхождения (гомогенного или гетерогенного захвата) будут иметь более или менее часто повторяющиеся одинаковые температуры гомогенизации.

Разнонаполненные включения, возникшие вследствие расшнуровывания первоначально образовавшихся из гомогенного раствора вакуолей, будут гомогенизироваться в жидкую и газовую фазы. Для термометрических исследований следует выбирать включения, не претерпевшие расшнуровывания: они будут иметь наиболее часто повторяющиеся одинаковые (промежуточные по значению) температуры гомогенизации в жидкую фазу (рис. 70, В — В').

Мы не рассматриваем случаи залечивания трещин из газовых (пневматолитовых) растворов. По существу, выводы получаются одинаковые. Например, в аналогичном случае для термометрии также должны выбираться включения с многократно повторенными температурами гомогенизации, но, однако, гомогенизирующиеся в газовую фазу. Известно, что гетерогенизация газового раствора при залечивании трещин — очень редкое явление и обусловлена капиллярной конденсацией.

3. Расшнуровывание включений, возникающих после залечивания трещины из кипящего раствора, будет отличным в зависимости от того, в каком состоянии происходила изоляция раствора в вакуолях — гомогенном (рис. 70,  $\Gamma—\Gamma'$ ) или гетерогенном (рис. 70,  $\Delta—\Delta'$ ). Гомогенный захват в отдельности газовой или жидкой фазы обычно сопровождается образованием полостей включений правильной формы (изометричных вакуолей или отрицательных кристаллов), которые очень редко могут подвергаться расшнуровыванию. Если же такое расшнуровывание происходит, то в залеченной трещине будут находиться разнонаполненные включения, гомогенизирующиеся в жидкую и газовую фазы. При этом включения, не претерпевшие расшнуровывания (их в данном случае будет много), будут иметь повторяющиеся одинаковые температуры гомогенизации как в жидкую, так и в газовую фазу. Расшнурованные включения такой повторяемости не будут иметь; кроме того, они будут выделяться неправильной формой, наличием остатков соединяющих каналов, цепочечным расположением и др. Для термометрического анализа следует выбирать в основном те включения, которые гомогенизируются в жидкую фазу при одинаковых температурах. Для подтверждения правильности выбора могут служить и включения, гомогенизирующиеся в газовую фазу при данной температуре. Температуры выделенных включений будут иметь промежуточные величины.

4. Гетерогенный нерегулярный захват раствора вторичными включениями с последующим расшнуровыванием их несколько усложняет описанный выше процесс (рис. 70,  $\Delta—\Delta'$ ), однако рекомендации в выборе включений остаются прежними. Сложность в основном обусловлена более редкой встречаемостью включений гомогенного захвата.

Таким образом, несмотря на влияние вариаций сочетания явлений вскипания раствора и расшнуровывания вакуолей на процесс изоляции флюида, для термометрических определений среди сингенетических включений (первичных или вторичных) должны выбираться такие, которые имеют наибольшую повторяемость равных температур гомогенизации преимущественно в жидкую фазу, т. е. включения гомогенного захвата и не нарушенные процессами расшнуровывания.

Группы сингенетических включений гетерогенного происхождения и расшнурованных могут различаться между собой по признакам (табл. 15). Установление причины разнонаполненности сингенетических включений необходимо для определения агрегатного состояния маточного раствора.

Залечивание трещин и расшнуровывание включений наиболее интенсивно происходит в начале процесса, когда растворимость исследуемого минерала высокая в связи с повышенными температурой и давлением. Это приближает определяемые температуры гомогенизации к действительным температурам кристаллизации.

**Особенности кипения в природных полостях-кристаллизаторах.** Широкое распространение явлений кипения в минералообразующих средах подтверждается многими фактами разнонаполненности взаимосингенетических включений, не претерпевших постгенетических изменений. Кипение — процесс непрерывного перехода в пар жидкости

Таблица 15. Отличительные признаки включений гетерогенного происхождения и расшнурованных

Признак	Включения	
	гетерогенного происхождения	расшнурованные
Температура гомогенизации	Повторяемость равных температур	Температуры, как правило, не повторяются; большой интервал их значений
Форма вакуолей	Негативные кристаллы (особенно существенно газового заполнения) или удлиненные трубчатые включения	Неправильная, разветвленная; обильны реликты соединяющих каналов
Соотношение фаз	Наполнение отдельных включений не имеет связи с расположенными рядом	Наполнение отдельных включений имеет связь с соседними; общее суммарное соотношение фаз групп расшнурованных включений равно соотношению фаз нерасшнурованных включений; часты однофазовые жидкие включения

внутри ее объема, характеризующийся образованием и ростом пузырьков насыщенного пара. Оно возможно лишь вследствие нарушения двухфазового равновесия жидкость — пар. В природной полости-кристаллизаторе причиной кипения водного раствора может быть падение давления вследствие прорыва стенок кристаллизатора. Такое кипение может продолжаться длительное время только в условиях постоянного отвода паровой фазы, т. е. природная система должна быть открытой. Однако опыт исследования включений показывает, что бесконечно долго продолжающееся кипение может происходить и в закрытой системе [88].

Кипение раствора внутри включений при температурах, близких к критической, впервые обнаружено и описано нами (запись в лабораторном журнале от 14.04.1950 г.). Полный текст приводимого в журнале описания без изменений помещен в монографиях [63, с. 351—352; 70, с. 95—97], где неточно указаны дата записи и фамилии аналитиков (Р. Ф. Сухорский в проведении опыта участия не принимал).

Кипение раствора во включениях при нагревании в микротермокамерах никогда не наблюдалось при температуре намного ниже критической для воды. Кратковременное, на протяжении долей секунды, вскипание происходит в момент гетерогенизации включения при быстром охлаждении препарата. Кипение наблюдается только при температурах на 10—15° С ниже критической. Отмечаются связь температуры кипения и критических явлений (табл. 16), а также некоторое расширение интервала кипения для включений, гомогенизирующихся непосредственно в критическое состояние. В очень мелких включениях, гомогенизирующихся в критическое состояние, кипение наблюдается не всегда.

Таблица 16. Температура начала и окончания кипения растворов некоторых включений

Включающий минерал	Температура, °С		Тип гомогенизации	Примечание
	Начало кипения раствора	Точка гомогенизации и конец кипения		
Топаз	370	384,5	В газовую фазу	Вблизи точки гомогенизации заметны проявления критического состояния
Кварц	345	357		
	377	379		
	360	367		
	375	378		
	366	372		
	366	371		
Топаз	357	372	В жидкую фазу	
	380	382		
	380	387		
	405	407	В газовую фазу	
	345	359	В газовую фазу	

При вскипании газовые пузырьки во включениях появляются приблизительно в одном месте поверхности полости; они движутся в одном определенном направлении — к основному первоначальному газовому пузырьку; пузырьки газа на пути удаления от места возникновения уменьшаются в объеме или исчезают совсем; общий объем газовой фазы при постоянной температуре является постоянным; кипение может продолжаться как угодно долго при данной неизменной температуре.

Для установления причин кипения раствора во включениях проведены следующие эксперименты. Предположив, что динамика процесса кипения зависит от равномерности обогрева полости, препараты с включениями устанавливались таким образом, чтобы заведомо получить в определенных местах включений более высокую температуру, чем в других. Пластинки топаза с «кипящими» включениями различной формы устанавливались в вертикальном положении над термокамерой Н. П. Ермакова [63]. Нижняя часть их зажималась между двумя медными пластинками, уходящими во внутреннюю обогревательную часть термокамеры. Исследуемые включения, находящиеся в верхней части препарата, располагались над медными пластинками, и теплота вследствие этого передавалась через пластинку минерала от более нагретой нижней ее части к верхней. Таким образом, создавался неравномерный обогрев включений. Наблюдения производились через тубус микроскопа, установленный в горизонтальном положении. Пластинка топаза прочно укреплялась на термокамере, что позволяло переворачивать ее вместе с нагревательным прибором. Производились наблюдения в таких трех положениях: а) более нагретая часть пластинки находилась внизу, менее нагретая —

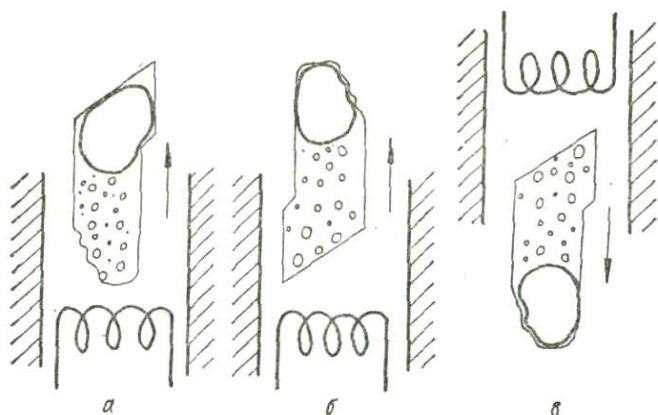


Рис. 71. Кипение раствора включения в топазе (Волынь) при постоянной температуре в термоградиентном тепловом поле (схема):

*a—в* — расположение включения относительно источника тепла и направление движения пузырьков вскипания (показано стрелкой) к основному пузырьку газа; источник тепла изображен условно в виде электроспирали

вверху; б) положение нагревательного прибора прежнее; препарат переверачивался на  $180^\circ$ , так что части включения, более и менее нагреваемые, менялись местами; в) термокамера вместе с препаратом переверачивалась на  $180^\circ$  с тем, чтобы более нагретая часть пластинки находилась вверху, а менее нагретая — внизу.

Во всех трех сериях наблюдений над «кипящими» включениями замечено, что газовые пузырьки возникают в местах, более нагретых, и движутся в сторону более низких температур, даже сверху вниз, т. е. против направления силы всплывания (третье положение испытуемого препарата). Включения, «кипевшие» в термокамерах конструкции Ермакова, при помещении в усовершенствованные термокамеры с хорошей равномерностью обогрева не кипели.

Опыты с «кипящими» включениями повторены нами в 1980 г. (в проведении экспериментов принимал участие И. М. Наумко). Подтверждены прежние наблюдения и выводы (рис. 71) на основе многочисленных термометрических анализов включений различной формы и разного расположения в препаратах. Кроме того, установлен интересный факт перемещения и пространственной стабилизации газового пузырька включения в тепловом поле в процессе нагревания при температуре на несколько десятков градусов ниже температуры вскипания раствора. Во всех случаях (рис. 71) начальный пузырек газа перемещался в менее нагретую часть включения, постепенно занимая самую крайнюю часть его и оставаясь там до гомогенизации содержимого вакуоли. Если источник тепла находился сверху, то пузырек постепенно погружался вниз в относительно холодную часть вакуоли. Это явление зафиксировано на микрофотографиях (рис. 72), где также показаны зарождение пузырьков вскипания, их остановка у препятствия,

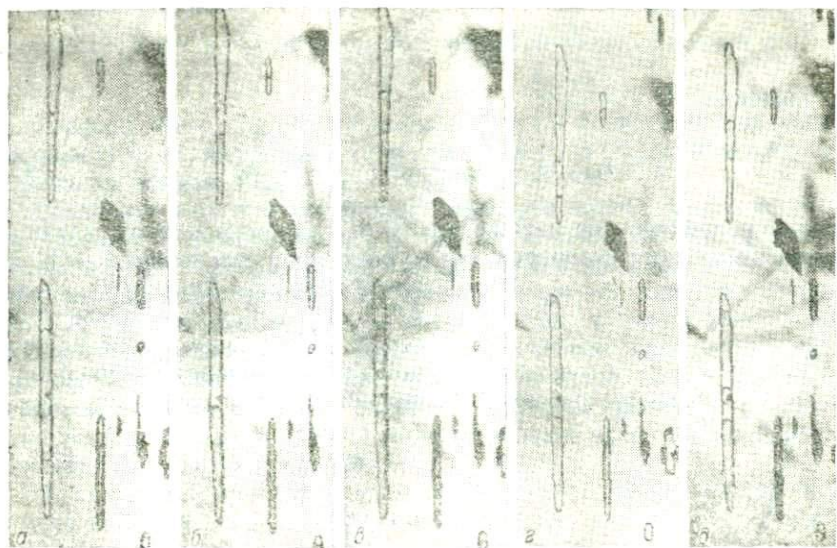


Рис. 72. Ранневюрцише включения в топазе (Волинь), ув. 80.

Перемещение фаз и кипение раствора в термоградиентном тепловом поле (источник нагревания сверху). °С: а — 20, б — 250—280, в—д — 380—400, 400—410 — гомогенизация в газовую фазу с критическими явлениями (значения температур ориентировочные)

слияние и преодоление «барьера» на пути движения к основной части газовой фазы.

Притягивание к более нагретой части полости включений или отталкивание от нее газовых пузырьков (а также их погружение) наблюдал Хартли (1876—77 гг.). Его исследования [221], по сравнению с нашими, проводились при гораздо более низких температурах и в менее контрастном тепловом поле. Считая погружение газового пузырька результатом инверсии плотностей фаз [252], А. Г. Малышев [138] пытался рассчитать существующее внутри включения давление. Однако им не учтено влияние градиента теплового поля и произвольно использованы температуры взрывания и гомогенизации включений. В результате получены невероятные параметры выравнивания плотностей фаз (178° и 35 МПа или 130° С и 60 МПа).

Явлениям кипения раствора в закрытых системах типа флюидных включений можно дать такое объяснение. Состояние включений при постоянной температуре характеризуется точками кривой кипения РТ-диаграммы и является динамически равновесным. Однако в поле теплового потока разные точки вещества включения воспринимают неодинаковые количества энергии (тепла), имеют разную температуру, в связи с чем равновесие нарушается. Это приводит к увеличению флуктуаций и возникновению неоднородностей в жидкой среде относительно  $P$ ,  $T$ ,  $\gamma$  и других параметров. Для того чтобы в жидкости возникли пузырьки пара, неоднородности должны быть достаточно большими. Анализ и теоретические расчеты показывают [154], что зародышевый пузырек пара в жидкости при данных условиях не может

быть меньше определенной величины, так как в случае малого радиуса его силы поверхностного натяжения замкнут пространство (капиллярное давление  $P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r}$ ):

$$r_{\min} = \frac{2\sigma}{(dP/dT) \Delta T} \cdot \frac{\gamma_{ж}}{\gamma_{ж} - \gamma_{п}}, \quad (11)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $dP/dT$  — производная, взятая по кривой насыщения и определяемая уравнением Клапейрона — Клаузиуса  $dP/dT = L\gamma_{ж}\gamma_{п}/T(\gamma_{ж} - \gamma_{п})$ ;  $\Delta T = T_c - T_s$  ( $T_c$  — температура стенки;  $T_s$  — температура кипения при данных условиях кривой двухфазового равновесия);  $\gamma_{ж}$ ,  $\gamma_{п}$  —

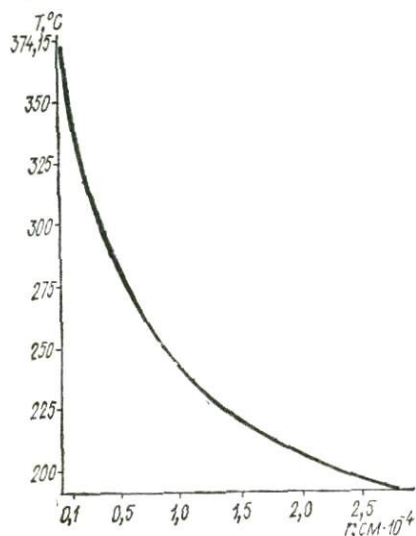


Рис. 73. Изменение радиуса зародышевого пузырька пара  $R_{\min}$  с повышением температуры до критической ( $374,15^{\circ}\text{C}$ ) для воды (при постоянном напряжении теплового поля)

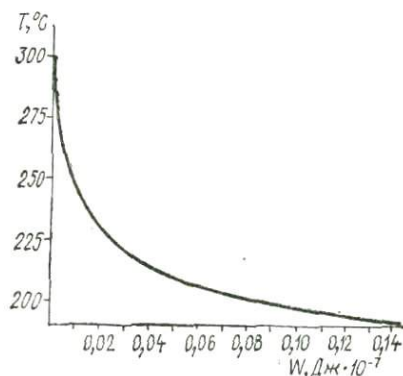


Рис. 74. Изменение работы образования зародышевого пузырька пара  $W$  в области температур, приближающихся к критической для воды (при постоянном напряжении теплового поля)

плотность жидкости и пара;  $\bar{L}$  — теплота парообразования. Из формулы (11) вытекает, что наиболее благоприятные условия для возникновения пузырьков пара находятся в слоях жидкости, примыкающих к стенкам вакуоли; именно здесь  $\Delta T$  будет максимальной.

Работа образования зародыша минимального радиуса

$$W = \frac{16\pi\sigma^3}{3A}, \quad \text{или} \quad W = \frac{16\pi\sigma^3}{3 \left[ (P_s - P') \left( 1 - \frac{v'}{v''} \right) \right]}, \quad (12)$$

где  $P_s$  — давление насыщения;  $P'$  — внешнее давление;  $v'$ ,  $v''$  — удельные объемы жидкости и пара.

Используя формулы (11, 12), а также зависимость значений  $\sigma$ ,  $dP/dT$  и  $A$  от температуры в области  $T_{кр}$  [33], нетрудно показать,

что

$$\lim_{T \rightarrow T_{кр}} r_{мин} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow T_{кр}} W = 0.$$

Графики (рис. 73, 74), рассчитанные по известным справочным данным [13], иллюстрируют характер изменения  $r_{мин}$  и  $W$  в некотором интервале вблизи  $T_{кр}$ .

Следовательно, при постоянном тепловом напоре (при постоянном напряжении теплового поля) в условиях низких температур недостаточно энергии для образования зародышевых пузырьков; с повышением температуры наступает момент, когда подводимой энергии достаточно для возникновения пузырьков с  $r_{мин}$ , т. е. кипения. Это и наблюдается во включениях. При установлении вблизи критической температуры напряжения теплового поля постоянной величины кипение может продолжаться очень долго. В закрытой системе включения в этих условиях происходит и испарение (в более нагретой части), и конденсация (в менее нагретой части).

Таким образом, в природном кристаллизаторе кипение возможно в двух случаях: а) вследствие быстрого спада давления при прорыве стенок полости; б) в результате неравномерности обогрева полости кристаллизации при температуре несколько ниже критической; температурный диапазон кипения тем шире, чем больше неравномерность обогрева. Газовая фаза возникает в местах перегрева в виде пузырьков, которые исчезают, как только термодинамические условия внутри раствора выравниваются. Такое кипение имеет локальный характер, хотя продолжаться оно может длительное время. Так как рост кристаллов связан непосредственно со стенками полости-кристаллизатора, влияние кипения данного вида на формирование минералов и семейств включений сложного фазового состава может быть весьма значительным.

Агрегатное состояние флюида минералообразующей системы обуславливается соотношением его *РТХ*-параметров.

### **РТ-условия минералогенеза в однокомпонентной системе $H_2O$** <sup>12</sup>

Основные параметры термодинамических условий кристаллизации минералов — температура и давление — находятся в тесной взаимосвязи. Проблема разработки надежных методов определения давлений по включениям в минералах является одновременно и проблемой приемлемо точных определений истинных температур минералообразования.

1. Представим, что кристаллы растут в закрытой двухфазной системе  $H_2O$  — пар при температуре, значительно превышающей комнатную (см. рис. 47). На диаграмме такой системе будет отвечать

<sup>12</sup> С целью упрощения построений здесь и ниже в компонентном составе растворов не учитывается влияние вещества кристаллизующегося минерала, растворимость которого в условиях обычного постмагматического минералогенеза очень низкая.

одна из точек (например,  $C$ ) кривой двухфазового равновесия  $AK$ . Кристаллы, растущие из жидкой фазы, будут захватывать среду, которая характеризуется параметрами этой же точки  $C$ . То же относится и к включениям, возникающим в кристаллах, растущих из газовой фазы. Различие между такими включениями заключается в неодинаковом удельном объеме захваченных частичек маточной среды. Это выявится и при охлаждении включений до комнатной температуры. Наполнение таких включений не будет повторять всей закрытой системы ни в нагретом, ни в охлажденном состоянии, так как включением захватывается только частичка газа или жидкости с удельным объемом, не равным общему удельному объему системы. При нагревании включение будет точно повторять, только в обратной последовательности, все параметры ( $P$ ,  $T$  и  $V$ ) с момента возникновения его и до равновесного состояния в условиях поверхности. В момент гомогенизации температура, давление и удельный объем будут точно отвечать условиям его консервации. Различие же в общих удельных объемах газожидкого и существенного газового включений укажет на отличие агрегатного состояния в условиях захвата их кристаллом.

Таким образом, в данном случае найденные методом гомогенизации температура, давление и агрегатное состояние минералообразования отвечают действительным, так как давление в момент образования включений отвечает упругости насыщенного пара  $H_2O$ .

2. Если в закрытой системе (см. рис. 47, *a*) повышать температуру, то в зависимости от начального соотношения фаз она вся заполнится жидкостью (см. рис. 47, *б*) или паром (см. рис. 47, *в*). Температура и давление в такой системе при дальнейшем нагревании будут изменяться согласно кривым равного удельного объема (изохорам). В зависимости от того, жидкостью или паром заполняется полость, изохора отходит от кривой двухфазового равновесия в область существования жидкой или газовой фазы. Для условий существования системы-включения после гомогенизации в жидкую фазу характерно значительное превышение внутреннего давления над упругостью насыщенного пара при данной температуре. Наоборот, давление заполненной паром системы меньше, чем упругость насыщенного пара при таких же температурных условиях. В соответствии с этим изохоры жидкой фазы имеют малый угол с осью давлений, а изохоры в области существования газовой фазы с осью давлений составляют угол, близкий к  $90^\circ$ .

Пусть в системе, заполненной жидкой фазой (см. рис. 47, *б*), происходит рост кристалла и захват включений при температуре  $T$  и давлении  $P$  (см. рис. 47, *д*). Общее охлаждение такой системы герметизированного включения в кристалле будет происходить одинаково, соответственно точкам изохоры  $DC$  и отрезку кривой двухфазового равновесия  $CA$ . При охлаждении включения его наполнение будет соответствовать начальному наполнению закрытой системы (автоклава). При нагревании включения до момента гомогенизации  $P$  и  $T$  его будут изменяться в обратном направлении от  $A$  до  $D$ .

Следовательно, с помощью  $PT$ -диаграммы для воды возможный путь изменений термодинамических условий внутри включения (от-

вечающий обратному пути природного процесса) определяется однозначно по кривой фазового равновесия и соответствующей изохоре. Однако, нагревая включение до температуры гомогенизации, мы находим только начало изохоры, а точка на ней, отвечающая условиям закрывания включений, остается неизвестной. Координаты начала изохоры всегда ниже координат какой-либо точки на изохоре. Поэтому температура гомогенизации включения является минимальной температурой минералообразования.

Из диаграммы (см. рис. 47) устанавливается, что чем значительней превышение давления, существовавшего в момент закупорки включения, над упругостью насыщенного пара, тем больше разность между температурой действительной и температурой гомогенизации. Если угол между изохорой и осью  $P$  обозначить  $\alpha$ , а разность давлений, существовавших в момент закупорки и при гомогенизации включения, —  $\Delta P$ , то температура образования включения  $T = T_{\text{гом}} + \Delta T$ , или  $T = T_{\text{гом}} + \Delta P \operatorname{tg} \alpha$ .

Следовательно, несоответствие температур гомогенизации и минералообразования определяется величиной второго слагаемого правой части уравнения или в основном величиной угла наклона изохоры к оси  $P$ . Небольшой угол наклона изохор этой части  $PT$ -диаграммы приводит к тому, что значительному интервалу давлений ( $\Delta P$ ) отвечает небольшое превышение  $T$  над  $T_{\text{гом}}$ . Поэтому поправки температуры на давление ( $\Delta T$ ) сравнительно невелики. Поправка  $\Delta T$  для воды может устанавливаться по  $PT$ -диаграмме (см. рис. 21).

Давление внутри включения в момент гомогенизации также отвечает какому-то минимальному значению давления минералообразования. Для него будет действительным уравнение

$$P = P_{\text{гом}} + \Delta P \quad \text{или} \quad P = P_{\text{гом}} + \Delta T \operatorname{ctg} \alpha.$$

Однако определение давления ограничено в данном случае главным образом двумя обстоятельствами. Во-первых, давление во включении не может так легко измеряться, как температура, оно может только рассчитываться по состоянию и составу включений в соответствии с экспериментально изученными системами. Во-вторых, как это видно из рис. 47, слагаемое  $\Delta T \operatorname{ctg} \alpha$  характеризуется относительно большими абсолютными значениями вследствие малых величин угла  $\alpha$ ; здесь незначительный неучет температуры приводит к резкому изменению всей поправки в давлении на температуру ( $\Delta P$ ).

Таким образом, включения малого общего удельного объема, консервирующиеся при высоких давлениях и относительно низких температурах из гидротерм, могут применяться для определения температуры минералообразования, но практически непригодны как минералогические барометры.

Аналогичные суждения можно было бы повторить и для включений, образующихся в закрытой системе из газового раствора (см. рис. 47, в). Состояние их при нагревании будет отображаться соответствующими изохорами поля существования газовой фазы (см. рис. 47, д). Однако возможности применения таких включений противоположны рассмотренным выше. Это обуславливается увеличением угла наклона

изохор к оси  $P$  и приближением их к оси температур. Сжимаемость газов большая, и поэтому влияние давления на расхождение между температурами гомогенизации и минералообразования также очень большое. Наоборот, давление изменяется в небольших пределах, несмотря на значительные изменения температуры. Поэтому включения, имеющие большой общий удельный объем и консервирующиеся при высоких температурах и относительно низких давлениях из газовых растворов, могут применяться для определения давления и практически непригодны как минералогические термометры. Для промежуточных значений общего удельного объема включений, приближающегося к критическому, возможности и точность определений занимают промежуточное положение.

Природный процесс более разнообразен и сложен, чем описанная выше схема кристаллизации. Но все случаи естественного минералообразования из газовых и жидких растворов в принципе могут быть сведены к трем охарактеризованным выше.

### **PT-условия минералогенеза в двухкомпонентной системе типа $H_2O-NaCl$ (вопросы термометрии)**

Флюиды, физико-химическое состояние которых соответствует системам без критических явлений в насыщенных растворах трехфазового равновесия  $B + L + G$ , вероятно, имеют место в естественных эндогенных условиях. Это в определенной степени подтверждают экспериментальные исследования системы  $H_2O - SiO_2$  [229], параметры полной смесимости компонентов которой, однако, довольно высоки (критические  $P$  и  $T$  соответственно равны  $9,7 \cdot 10^8$  Па и  $1080^\circ C$ ). Очень широко распространены во включениях флюидов хлориды натрия и калия — характерные составные части систем указанного типа. Изучение особенностей существования подобных флюидных сред, таким образом, является актуальной задачей.

Правильная оценка степени соответствия измеряемых методом гомогенизации температур истинным условиям кристаллизации невозможна без физико-химического анализа состояния как в целом системы природного кристаллизатора, так и захваченного в вакуоль флюида. Диаграммы  $PT$ ,  $PTX$  и  $VTX$  впервые для интерпретации данных измерения температур фазовых переходов жидких включений применили Р. Наккен, И. А. Островский и Е. И. Вульчин. Несмотря на некоторые ошибки, допущенные в вопросах приложения  $VTX$ -диаграмм систем летучий ( $H_2O$ ) — нелетучий (силикат) к изолированным в рассматриваемых условиях включениям, работы И. А. Островского [158] и Е. И. Вульчина [25] сыграли положительную роль, привлекая интерес исследователей включений к теоретическим обобщениям и объективному рассмотрению основ метода гомогенизации Г. Сорби.

Пространственные диаграммы  $PTX$  и  $VTX$  наиболее важны и удобны для термобарометрии, так как с их помощью легко исследовать состояние систем-включений — объектов, характеризующихся обычно постоянным общим составом и удельным объемом.

## PTX-диаграмма системы типа $H_2O-NaCl$

Анализ  $PTX$ -диаграмм данного типа в приложении к включениям впервые сделал Е. И. Вульчин [25]. Им рассмотрен общий вид диаграмм и приведены отдельные примеры построений их  $PT$ -разрезов в пределах известных к тому времени экспериментальных данных для систем  $H_2O-NaCl$  и  $H_2O-KCl$ . Более полный разрез  $PTX$ -диаграммы системы  $H_2O-NaCl$  при постоянном составе  $X = 30\%$  (рис. 75) составлен нами на основании новых данных [251, 122]. Здесь не показана часть диаграммы, расположенная ниже  $0^\circ C$ , т. е. в области

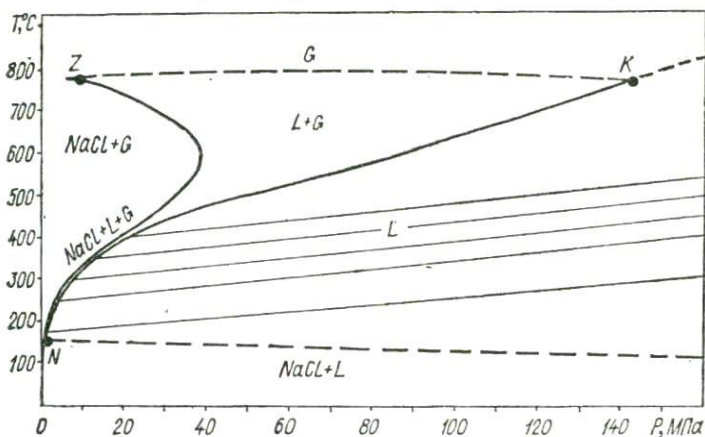


Рис. 75.  $PT$ -разрез  $PTX$ -диаграммы системы  $H_2O-NaCl$  для  $X = 30\%$  с изохорами в поле гомогенной жидкой фазы (тонкие прямые линии); построен по данным [251, 122, 175]

тройной инвариантной точки и эвтектической кристаллизации. Линии и точки разреза представляют собой пересечения плоскостей и линий пространственной диаграммы  $PTX$  [73, с. 291] плоскостью постоянного состава. Линия  $B+L+G$  — след пересечения цилиндрической поверхности («складки»), образующая которой нормальна к плоскости  $PT$ ; она характеризует  $PT$ -условия сосуществующих фаз кристаллы — раствор — пар.  $N$  — точка пересечения линии составов жидкой фазы трехфазового равновесия; она же является началом линии пересечения ветви жидкой фазы двухфазового поля («листа»)  $L+G$  и линии пересечения плоскости растворимости твердой фазы; для последней предполагается небольшой наклон к оси  $P$ , если исходить из увеличения растворимости с повышением давления от 0 до 400 МПа, согласно данным Адамса [251]. Распространение трехфазового равновесия в высокотемпературную область ограничивается пересечением линии  $B+L+G$  ветвью газа двухфазового «листа»  $L+G$  в точке  $Z$ ;  $K$  — пересечение линии критических точек плоскостью  $X = 30\%$   $NaCl$  (массовое содержание).

Все перечисленные элементы диаграммы, кроме линий между полями  $L+G$  и  $G$ ,  $B+L$  и  $L$  (показаны штрихлинией), нанесены согласно

данным экспериментальных измерений или по результатам ближайшей интерполяции и экстраполяции (точка  $K$ ).

Принципиально возможно несколько вариантов хода гомогенизации включений, содержащих в поверхностных условиях кристаллы  $\text{NaCl}$ , раствор и газ (рис. 76). Выделяется семь характерных видов гомогенизации включений постоянного общего состава, но разного удельного объема (наполнения). От  $a$  до  $ж$  общий удельный объем увеличивается (наполнение уменьшается). Левее линии гомогенизации включения, осуществляемой в критическое состояние (кривая  $г$ ),

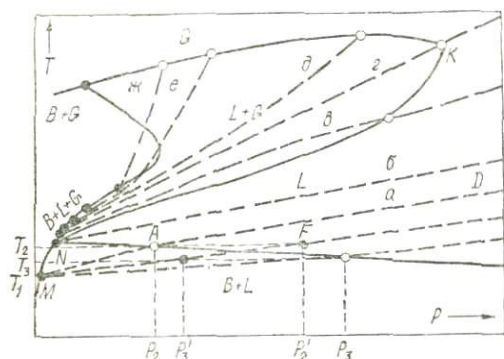


Рис. 76. Схематический  $PT$ -разрез  $PTX$ -диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  постоянного состава:

$a-ж$  — возможные пути гомогенизации (или  $PT$ -эволюции) включений с начальным составом  $B + L + G$  (объяснения в тексте)

составами  $б$  и  $г$  в поле  $L + G$  имеется область сгущенного расположения изохор (точнее, кривых двухфазового равновесия), которые на реальной модели (см. рис. 75) сливаются с ветвью жидкой фазы двухфазового «листа». Их продолжение после гомогенизации показано штрих-линиями в поле жидкой фазы  $L$ . Поле таких изохор представляет особый интерес в связи с разрабатываемыми способами определения давлений. Кроме обычного хода гомогенизации включений в газовую фазу ( $д$  и  $ж$ ) возможен случай ( $е$ ) сложных многократно повторяющихся переходов жидкой и твердой фаз; это обуславливается кристаллизацией или плавлением твердой фазы в процессе повышения температуры. Все перечисленные варианты гомогенизации подтверждаются рассмотренными ниже построениями диаграммы  $VTX$  и ее разрезом.

Отдельные вопросы состояния системы типа  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  в ограниченных пределах параметров рассматривались ранее. Например, обобщающий график рассчитанных температур гомогенизации включений растворов  $\text{NaCl}$  по Г. Г. Леммлейну и П. В. Клевцову [124] приведен на рис. 49. Очень важные экспериментальные работы выполнены Л. А. Самойлович [168], Л. Н. Хетчиковым, Л. А. Самойлович [189], Н. Ю. Икорниковой [79]. Эти исследования позволяют значительно пополнить сведения о  $PT$ -зависимости включений солевых растворов разной концентрации и плотности в поле существования жидкой фазы

включения заполняются газовой фазой, правее — жидкой. Окончательная гомогенизация включения  $a$  происходит в результате растворения кристаллика в точке  $A$ . Особый вид гомогенизации представлен кривой  $б$ , на которой в инвариантной точке  $N$  переход в жидкость наступает вследствие одновременного исчезновения кристалла и газового пузырька. В результате непропорционального перераспределения компонентов в жидкой и газовой фазах включений при их нагревании между

*PTX*-диаграмм. Тщательностью проведения эксперимента, максимальным учетом всех факторов и осторожностью выводов отличаются работы Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова по изучению рассматриваемых систем с целью определений близких к действительным давлений и температур [122, 248—258]. К сожалению, использовавшийся ими способ расчета давлений применяется без углубленного анализа и экспериментальной проверки для широкой, по существу, неизученной области системы [163, 164].

С целью приближения определяемых методом гомогенизации *PT*-условий минералообразования к истинным Г. Г. Леммлейн и П. В. Клевцов [122, с. 253] предложили учитывать температуру и давление содержимого включений в момент окончательной гомогенизации в жидкую фазу, происходящей по схеме:  $B + L + G \rightarrow B + L \rightarrow L$ . При этом величину приращения  $dP/dT$  во включении до исчезновения твердой фазы  $T_1$  авторы на основании экспериментов распространили и на состоянии замкнутого флюида после растворения кристаллика NaCl (температура  $T_2$ ). В действительности согласно *PT*-разрезу *PTX*-диаграммы (см. рис. 76) ход изменения параметров такого включения должен происходить по кривой *a* (*MAD*). При этом после гомогенизации  $B + L \rightarrow L$  в точке *A* давление с возрастанием температуры изменяется по изохоре *AD*, относящейся к общему семейству изохор поля *L*.

А. В. Пизнюр [164], ссылаясь на работу [122, с. 253], определяет давление по включениям состава  $B + L + G$  в такой последовательности: а) измеряются температуры исчезновения газового пузырька ( $T_1$ ) и растворения кристаллика галита ( $T_2$ ); б) из установленной по температуре  $T_1$  точки *M* на кривой трехфазового равновесия (у автора неправильно фигурирует линия кипения жидкость — пар) проводится изохора, отвечающая плотности содержимого включения (обычно используются данные для 30%-ного раствора); в) отсчитывается давление по нанесенной на изохору согласно  $T_2$  точке *F* (см. рис. 76).

Опубликованы многочисленные результаты, полученные данным способом по включениям с очень высокой концентрацией и большим приращением температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$  [164]. Однако этот поспешно применяемый способ расчета давлений далеко не безупречен вследствие неправильных теоретических предпосылок и допущенных ошибок в практическом осуществлении измерений; известно, что любой метод не может быть принят к использованию без расчета возможных погрешностей и реальных пределов применения. Отметим главные препятствия и ошибки, возникающие при использовании включений описываемого типа в барометрии.

1. Недостаточно рассматривать бинарную систему типа  $H_2O - NaCl$ , пользуясь лишь плоскостными моделями ее; для учета всех факторов необходим анализ состояния системы в пространственных координатах. В работах [164 и др.] не учитывается влияние фазовых переходов на режим изменения параметров *PT*, которое тем значительней, чем больше их отклонение от детально проверенных экспериментальным путем [122]. Это касается также тщательно выполненных сложных расчетов, произведенных Ю. В. Ляховым [134] для выяснения

погрешностей рассматриваемого метода и их источников (они, однако, автором не вскрыты).

2. Принципиально неправильно строить  $PT$ -диаграммы без полного учета фазового состава системы. В этих координатах путь изменения параметров изучаемых включений делится на три этапа согласно формуле  $B + L + G \rightarrow B + L \rightarrow L$ . Лишь заключительный этап  $PT$ -изменений в гомогенной жидкой среде совершается по прямолинейной изохоре. Первые два этапа собственно гомогенизации включений имеют более сложный непрямолинейный путь, подобно двухфазовому равновесию жидкость — пар. Прямолинейная часть изохор включений данного типа начинается не на линии двухфазового равновесия и оканчивается не в критической точке, как это показано в работе [164]. Она берет начало на линии растворимости  $B + L - L$ , переходя критические параметры без видимых фазовых изменений.

3. Продолжение прямолинейного (или субпрямолинейного) характера изменений изохоры поля  $L$  в двухфазовой области  $B + L$  возможно, по-видимому, лишь для перехода фаз  $B + L \rightarrow L$  вблизи  $300^\circ \text{C}$ . Это связано с одинаковым наклоном изохор разной концентрации по отношению к координате давлений, как это устанавливается по графику [122, рис. 183]. Из этой же диаграммы следует, что начинающиеся изохоры при более низких температурах увеличивают свой наклон по сравнению с растворами низкой концентрации (точнее  $\text{H}_2\text{O}$ ) и, наоборот, более высокотемпературные включения характеризуются сравнительным выполаживанием изохор. При других значениях температур фазовых переходов прямолинейности изохорических изменений, по всей вероятности, не существует. В таком случае ошибка измерений давлений предлагаемым методом может быть и положительной и отрицательной. При температурах ниже  $300^\circ \text{C}$  линия изменений  $MA$  отклоняется влево от «прямолинейной» изохоры  $MF$  (изображение последней соответствует принципам предлагаемого метода) и определения будут завышенными; в случае, если  $T > 300^\circ \text{C}$ , результат  $P'_3$  окажется заниженным по сравнению с действительным  $P_3$  (см. рис. 76).

4. Следует считаться с фактом неопределенности положения линии  $B + L - L$  при повышенных температурах и высоких давлениях. Адамс [251] исследовал ее по изотерме  $25^\circ \text{C}$ . По-видимому, при давлении до 400 МПа она имеет наклон в сторону увеличения  $P$ , как показано на наших графиках.

5. Пересечение изохор с линией растворимости  $\text{NaCl}$  происходит под острым углом, в связи с чем ошибка определений может быть очень значительной. Учитывая, кроме того, что данные о характере изменений системы в поле  $B + L$  отсутствуют, погрешности, особенно в области высоких давлений, могут составлять десятки процентов.

**Схематическая  $V_{TX}$ -диаграмма системы типа  
летучий — нелетучий компоненты и способы  
построения  $T_X$ - и  $T_V$ -разрезов  
для систем-включений**

На рис. 77 приведены схематическая диаграмма  $V_{TX}$  для бинарной системы типа летучий — нелетучий без критических явлений в насыщенных растворах ( $H_2O - NaCl$ ,  $H_2O - SiO_2$ ) и разрезы при постоянных удельных объемах. Эти графики подробно описаны у Г. Розебома [244] и П. Ниггли [155], а также с дополнениями у И. А. Островского и Е. И. Вульчина (рис. 78). Кратко напомним, что кривые  $V_L$  и  $V_G$  (см. рис. 77) отвечают проекциям на плоскость  $VX$  удельных объемов сосуществующих жидкой и газовой фаз при изменении температуры (ее понижение отмечено стрелками) в равновесии с твердой фазой  $B$ . Изотермические разрезы показаны треугольниками сосуществующих фаз  $aah$ ,  $bbh$ , ... Штрих-линии ограничивают поля  $B + L$ ,  $L$ ,  $L + G$ ,  $G$  за пределами трехфазового равновесия  $B + L + G$ . Отдельно треугольник фаз показан на рис. 79. И. А. Островский на диаграмме показал составы критических точек примерно в местах перегиба изотерм сосуществующих фаз  $L$  и  $G$ . Е. И. Вульчин на диаграмме  $V_{TX}$  проводит линию критических объемов  $V_{кр}$ , которая, по-видимому, соединяет соответствующие точки диаграммы И. А. Островского. Из диаграммы это, однако, не устанавливается, так как на ней отсутствуют поля изотермического сосуществования однофазовых и двухфазовых равновесий. Авторами также рассмотрена  $V_{TX}$ -диаграмма для систем с критическими явлениями в насыщенных растворах. Здесь мы не будем анализировать этот случай. Диаграмма  $V_{TX}$  в проекциях на три плоскости изображена на рис. 80.

Задача исследования включений минералообразующих сред — определить с максимальной степенью достоверности термодинамические и геохимические условия кристаллизации в целом во всей системе. С помощью  $V_{TX}$ -диаграммы рассмотрим возможности определения температуры. При этом диаграммы могут характеризовать в отдельности:

1. Общее состояние макросистемы в целом, состоящей из компонентов  $A + (B)$  (микровключения при этом не учитываются).
2. Микросистему включения, захваченную растущим кристаллом  $B$  в той же бинарной системе  $A + (B)$ .
3. Состояние микросистемы  $A + (B)$  во включении, которое захвачено растущей твердой фазой (например, кварцем, малорастворимой в условиях обычного применения метода термометрии).

Первый случай исключает изучение включений. Он в совершенстве описывается  $V_{TX}$ -диаграммами в их обычном понимании. Второму случаю может отвечать система типа  $H_2O - NaCl$  или др. Включения здесь должны рассматриваться как часть целой системы. Гетерогенное состояние последней приводит к захвату среды иного удельного объема и состава по сравнению со всей макросистемой. Вполне понятно, что захват включений будет происходить только в областях, где существует или возникает твердая фаза  $B$  (поля  $B + L$ ,  $B + L + G$ ,  $B + G$

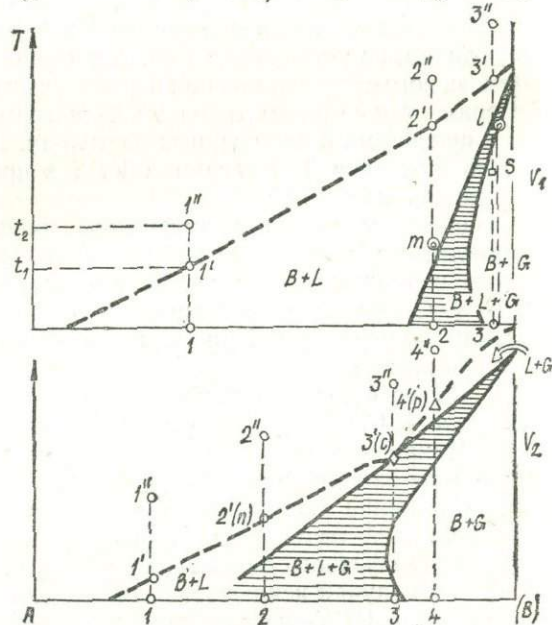
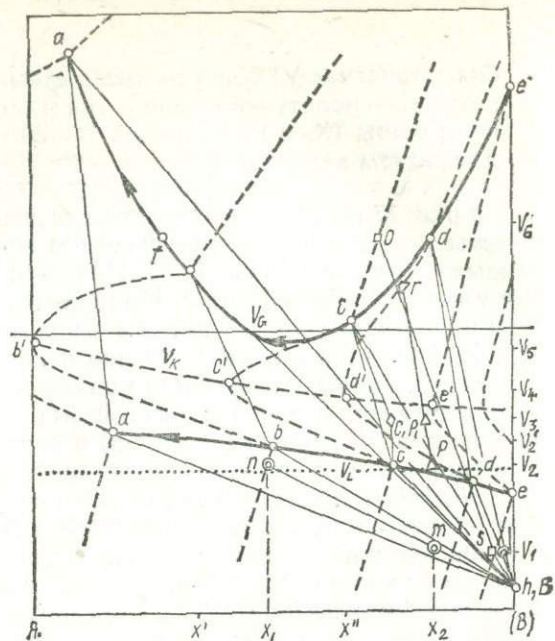
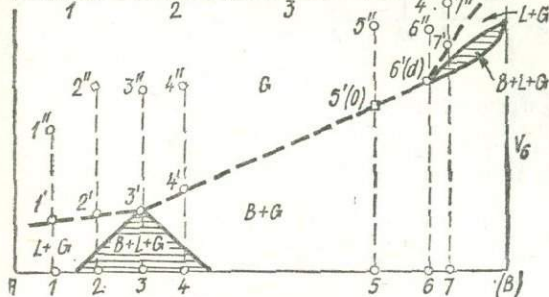
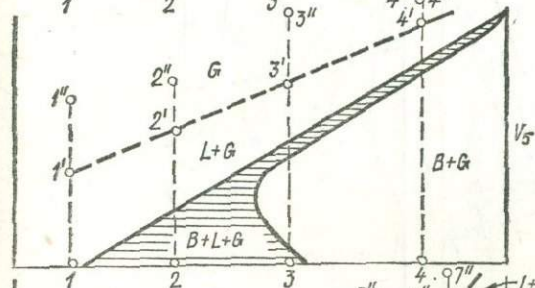
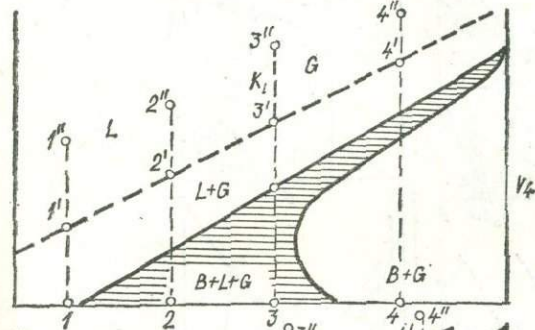
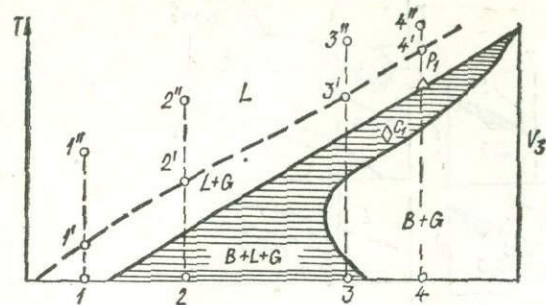


Рис. 77. VTХ-диаграмма системы  $A + (B)$  без критических сечений (при постоянных  $V_1 - V_6$ ):

$A$  — легколетучий компонент ( $H_2O$ );  $(B)$  — компонент идов;  $V_G$  — газового,  $V_L$  — жидкого,  $V_K$  — критического;  $aa', ee'$  — точки двухфазового равновесия  $L - G$ ;  $aa', ee'$  — точки и чистого компонента  $(B)$ ;  $1 - 1', 1'' - 1'' - 7 - 7', 7'' - 7''$  — состава и объема (т. е. включений) с изменением температур гомогенизации включений. Принято, что



ческих явлений в насыщенных растворах и ТХ-раз-

типа  $KCl, NaCl$ ; линии изменения удельных объемов флюв зависимости от температуры;  $b', c', b', e'$  — критические линии, соединяющие сосуществующие  $L$  и  $G$  эвтек-последовательность изменения фаз систем постоянного тура;  $1' - 1'', 7' - 7''$  — величина поправки  $\Delta T$  к объему твердой фазы  $B$  не зависит от температуры

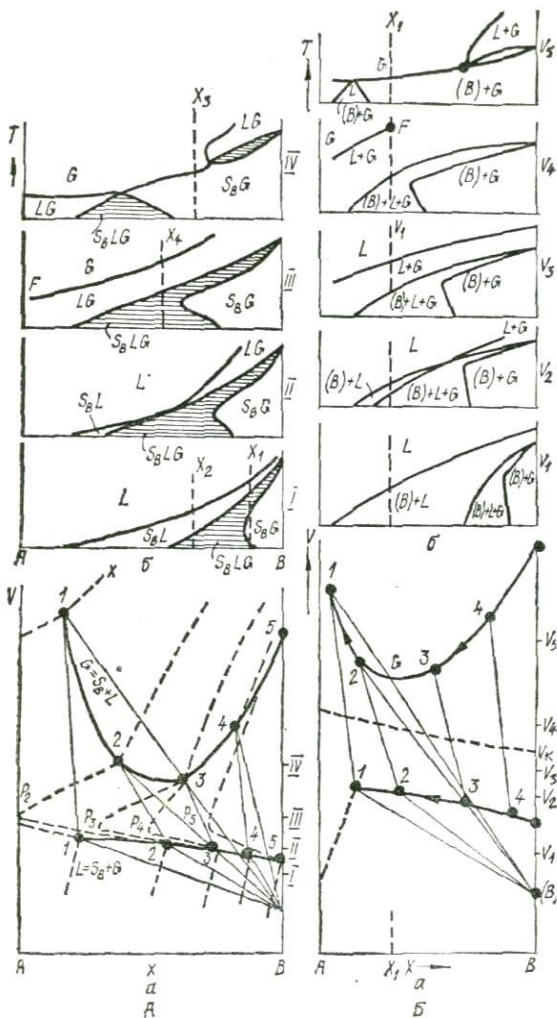


Рис. 78.  $VTX$ -диаграмма бинарной системы без критических явлений в области трехфазового равновесия типа летучий ( $H_2O$ ) — труднолетучий ( $SiO_2, NaCl$ ) компоненты по И. А. Островскому (А) и Е. И. Вульшину (Б):

$a$  — проекции диаграмм  $VTX$  на плоскость  $VX$ ;  $b$  — изохорические разрезы диаграмм  $VTX$ ;  $A, B$  — летучий и труднолетучий компоненты системы;  $S_B$  или  $(B)$ ,  $L, G$  — твердая, жидкая и газовая фазы

и ограничивающие их линии). Способ построения и свойства разрезов для систем-включений этого типа в значительной степени совпадают с описываемыми ниже, относящимися к третьему случаю интерпретации диаграммы, и мы на них останавливаться не будем (хотя и отмечаются их некоторые характерные особенности).



Таблица 17. Возможные варианты хода гомогенизации включений типа  $H_2O + KCl$

Порядковый номер	Характер изохорического $T-X$ -разреза диаграммы $VTX$	Поле $T-X$ -разреза (агрегатное состояние всей системы)	Соответствующий $T-X$ -разрез системы включения гомогенного происхождения	
			жидкого	газового
1	Ниже $V_L$ , разрез $V_1$	$L$	$V_1$	—
2		$B + L$	$V_1, V_2$	—
3		$B + L + G$	$V_2$	—
4		$B + L + G$	—	$V_6$
5		$B + G$	—	$V_6$
6	Пересекает $V_L$ , разрез $V_2$	$L$	$V_2$	—
7		$B + L$	$\{V_2\}$	—
8		$B + L + G$	$\{V_2\}$	—
9		$B + L + G$	—	$V_6$
10		$L + G$	$\{V_2\}$	—
11		$L + G$	—	$V_4, V_5$
12	$B + G$	—	$V_6$	
13	Между $V_K$ и $V_L$ , разрез $V_3$	$L$	$V_3$	—
14		$L + G$	$V_2, \{V_3\}, V_4$	—
15		$L + G$	—	$V_5, V_6$
16		$B + L + G$	$V_2$	—
17		$B + L + G$	—	$V_6$
18	$B + G$	—	$V_6$	
19	Пересекает $V_K$ , разрез $V_4$	$L$	$V_4$	—
20		Линия $K_L$	$V_4, V_H, X_{KP}$	$V_4, V_H, X_{KP}$
21		$G$	—	$V_4$
22		$L + G$	$V_2, V_3$	—
23		$L + G$	—	$V_5, V_6$
24		$B + L + G$	$V_2, V_2'$	—
25	Между $V_K$ и $V_G$ , разрез $V_5$	$B + L + G$	—	$V_6$
26		$B + G$	—	$V_6$
27		$G$	—	$V_5$
28		$L + G$	$V_2, V_3$	—
29		$L + G$	—	$V_6$
30		$B + L + G$	$V_2$	—
31	$B + L + G$	—	$V_6$	
32	$B + G$	—	$V_6$	
33	Пересекает $V_G$ , разрез $V_6$	$G$	—	$V_6$
34		$L + G$	$V_2, V_3$	—
35		$L + G$	—	$V_6'$
36		$B + L + G$	$V_2'$	—
37		$B + L + G$	—	$V_6'$
38		$B + G$	—	$V_6'$

(NaCl) (к диаграмме VTX и ее разрезам TX)

Путь гомогенизации включения (обратный природному процессу гетерогенизации)	Тип гомогенизации	Соответствие $T_{\text{гом}}$ действительной температуре
$V_1$ (1-1", 2-2", 3-3")	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} < T$
$V_1$ (1-1', 2-2', 3-3'); $V_2$ (1-1', 2-2')	То же	$T_{\text{гом}} = T$
$V_2$ (3-3')	» »	То же
$V_6$ (3-3', 6-6')	В газовую фазу	» »
$V_6$ (4-4', 5-5')	То же	» »
$V_2$ (1-1", 2-2", 3-3", 4-4")	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} < T$
$V_2$ (1-1', 2-2')	То же	$T_{\text{гом}} = T$
$V_2$ (3-3')	» »	То же
$V_6$ (3-3', 6-6')	В газовую фазу	» »
$[V_2]$ (4-4')	В жидкую фазу	» »
$V_4$ (4-4'), $V_5$ (4-4')	В газовую фазу	» »
$V_6$ (4-4', 5-5')	То же	» »
$V_3$ (1-1", 2-2", 3-3", 4-4")	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} < T$
$V_2$ (4-4') $[V_3]$ (1-1', 2-2', 3-3', 4-4'), $V_4$ (1-1', 2-2')	То же	$T_{\text{гом}} = T$
$V_5$ (3-3', 4-4'), $V_6$ (7-7')	В газовую фазу	То же
$V_2$ (3-3')	В жидкую фазу	» »
$V_6$ (3-3', 6-6')	В газовую фазу	» »
$V_6$ (4-4', 5-5')	То же	» »
$V_4$ (1-1", 2-2')	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} < T$
$V_4$ (3-3")	Критическое состояние	То же
$V_4$ (4-4")	В газовую фазу	» »
$V_2$ (4-4'), $V_3$ (1-1', 2-2', 3-3', 4-4')	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} = T$
$V_5$ (1-1', 2-2', 3-3', 4-4'), $V_6$ (7-7')	В газовую фазу	То же
$V_2$ (3-3'), $V_2'$ (подобно 3-3' разреза $V_2$ )	В жидкую фазу	» »
$V_6$ (3-3', 6-6')	В газовую фазу	» »
$V_6$ (4-4', 5-5')	То же	» »
$V_5$ (1-1", 2-2", 3-3", 4-4")	В газовую фазу	$T_{\text{гом}} < T$
$V_2$ (4-4'), $V_3$ (2-2', 3-3', 4-4')	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} = T$
$V_6$ (2-2', 7-7')	В газовую фазу	То же
$V_2$ (3-3')	В жидкую фазу	» »
$V_6$ (6-6')	В газовую фазу	» »
$V_6$ (4-4', 5-5')	То же	» »
$V_6$ (1-1", 2-2", 3-3", 4-4", 5-5", 6-6", 7-7")	» »	$T_{\text{гом}} < T$
$V_2$ (4-4'), $V_3$ (1-1', 3-3', 4-4')	В жидкую фазу	$T_{\text{гом}} = T$
$(V_6' > V_6)$ $V_6'$ (подобно 1-1', 2-2', 7-7' разреза $V_6$ )	В газовую фазу	То же
$V_2'$ (подобно 3-3' разреза $V_2$ )	В жидкую фазу	» »
$V_6'$ (подобно 3-3', 6-6' разреза $V_6$ )	В газовую фазу	» »
$V_6'$ (подобно 4-4', 5-5' разреза $V_6$ )	То же	» »

Третий случай допускает низкую растворимость включающего минерала при условиях его кристаллизации, что обычно соответствует формированию гидротермальных жил, минералов занорышей пегматитов, метасоматитов. О слабом влиянии минерала-хозяина на плотность и состав растворов включений свидетельствуют опыты продолжительного нагревания двухфазовых и многофазовых (с минералами-узниками) включений в кварце и топазе, эксперименты Дж. Кеннеди и др. [229] по изучению системы  $H_2O - SiO_2$  и др. Вероятно, только в сильно щелочных растворах типа  $NaOH (Na_2CO_3 - SiO_2)$  при температурах и давлениях, близких к плавлению силикатов, их взаимодействие становится заметным. Эти случаи, конечно, должны рассматриваться с иных позиций.

Выделяются (см. рис. 77) шесть наиболее характерных изохорических разрезов, находящихся: ниже  $V_L$ , на пересечении  $V_L$ , между  $V_K$  и  $V_L$ , на пересечении  $V_K$ , между  $V_K$  и  $V_G$  и на пересечении  $V_G$ . Все определяющие варианты хода гомогенизации сведены в табл. 17.

Систем разного агрегатного состояния может быть столько, сколько на разрезе показано полей (для упрощения нами не учтены системы, которые находятся на пограничных линиях и точках, разделяющих поля). В зависимости от того, какая из флюидных фаз гетерогенного или гомогенного раствора захватывается в вакуоль, может образоваться изначально жидкое, газовое или находящееся в критическом состоянии включение (последнее практически маловероятно). Путь гомогенизации включения для краткости отмечен соответствующими номерами точек. Изменение фаз должно читаться согласно этим точкам на соответствующих разрезах. На диаграмме и разрезах к ней характерными точками показаны отдельные примеры взаимосвязанных параметров системы в целом и захваченного в изначально гомогенном состоянии включения (последнее, как известно, положено в основу метода гомогенизации). Включения гетерогенного захвата здесь не рассматриваются.

*Пример 1.* Общий удельный объем двухкомпонентной системы  $A + (B) (H_2O - NaCl) - V_1$  (см. рис. 77, разрез  $V_1$ ). Захват включения растущим минералом (кварцем) может происходить во всех четырех полях разреза. Если захват включения происходит в поле  $L$  при температуре  $t_2$ , то в процессе остывания гетерогенизация включения произойдет при  $t_1$ . Обратное нагревание приведет к растворению твердой фазы  $B$  при  $t_1$ . Следовательно,  $T_{гом} < T_{крист}$ . В случае кристаллизации в поле  $B + L$  того же разреза (см. табл. 17, № 2) жидкая фаза может быть захвачена при разных  $T$  и  $X$ . Пусть это соответствует точке  $m$  состава  $x_2$ . Состав захваченной жидкой фазы не будет соответствовать составу всей системы, так как часть компонента ( $B$ ) кристаллизовалась в виде твердой фазы. Согласно изотермическому разрезу (треугольнику фаз  $bhh$ ), построенному для данной температуры, состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с  $B$ , будет отвечать точке  $n$  с ординатой  $x_1$ . Поэтому включение как физико-химическая система должно отображаться разрезом  $TX$ , проходящим через точку  $n$ , т. е.  $V_2$  (см. рис. 77). Точка  $2'$  на нем показывает начало захвата, а линия  $2'-2$  отвечает изменению фаз в новообразованном включении. Ход гомогени-

низации будет обратным 2—2'. В точке 2' произойдет гомогенизация в жидкую фазу. Температура гомогенизации будет отвечать истинной.

*Пример 2.* Включением захватывается в гомогенном виде одна из фаз поля  $B + L + G$  (см. табл. 17, № 3; точка  $l$  разреза  $V_1$ ). Состав захваченной жидкой фазы будет характеризоваться точкой  $d$  на кривой  $V_L$ . На соответствующем разрезе, который принципиально подобен разрезу  $V_2$ , точка захвата будет соответствовать точке, где сходятся поля  $L - L + G - B + L + G - B + G$ , т. е. точке 3'. Состояние захваченной отдельно газовой фазы (см. табл. 17, № 4) будет отражаться точкой  $d$  на кривой  $V_G$  или точкой 6' разреза  $V_6$ . При несколько иной ситуации газовое включение будет иметь состав точки  $f$  на кривой  $V_G$  или точки 3' разреза  $V_6$ . В обоих случаях  $T_{\text{гом}}$  равна температуре минералообразования.

*Пример 3.* Кристаллизация происходит в поле  $B + G$  разреза  $V_1$  (см. табл. 18, № 5). Пусть газовое включение захватывается в плоскости изотермического разреза  $sch$  (точка  $s$ ). Состав захваченного газа будет отвечать при этой же температуре точке  $O$  (5') разреза  $V_6$ . Гомогенизация произойдет путем превращения газовой-твердого включения в газовое, т. е.  $B + G \rightarrow G$  (5—5');  $T_{\text{гом}} = T$ .

*Пример 4.* Рассмотрим кристаллизацию, происходящую в поле  $L + G$  разреза  $V_3$  (точка  $p_1$ ). Захват жидкой или газовой фазы в такой системе будет отвечать при данной температуре точкам (соответственно)  $p$  и  $r$ . На разрезе  $V_2$  точке  $p$  будет отвечать точка 4'. Путь гомогенизации (см. табл. 17, № 14): 4—4' или  $B + G \rightarrow B + L + G \rightarrow L + G \rightarrow L$ . Соответствующий разрез, который будет подобен разрезу  $V_6$ , можно построить и для точки  $r$ . Она ляжет аналогично точке 7' разреза. Путь гомогенизации (см. табл. 17, № 15): 7—7' или  $B + G \rightarrow B + L + G \rightarrow L + G \rightarrow G$ .

Согласно разрезу  $V_3$  (точка  $C_1$ ) кристаллизация в поле  $B + L + G$  дает соответствующие точки на кривых  $V_G$  и  $V_L$  ( $c$ ,  $c$ ) и соответствующие разрезы (см. табл. 17, № 16, 17).

Произведенный анализ диаграммы  $VTX$  и ее разрезов в применении к методу гомогенизации позволяет сделать такие наиболее важные для практики исследования включений выводы.

1. Для второго и третьего выделенных случаев температура гомогенизации всегда ниже или равна температуре кристаллизации минерала (изоляции включения); нет оснований предполагать [25, 158] превышение  $T_{\text{гом}}$  над  $T$ , о чем уже упоминалось автором настоящей работы [71].

2. Во втором случае (когда захват включения осуществляется кристаллом  $B$  системы) выделяется область неприменности метода гомогенизации, отвечающая условиям кристаллизации и захвата включения в поле  $B + G$ , так как растворение первоначально отложенного родственного минералу-хозяину вещества на стенках вакуоли не поддается наблюдению.

В связи с тем что во включение может захватываться флюид только из гетерогенной системы (наряду с флюидами должна быть твердая фаза  $B$ , консервирующая включение) и, следовательно, только часть ее с иными значениями  $V$  и  $X$ , теряет смысл положение И. А. Островского:

«... при равновесном нагревании невозможно выйти из области, где одной из фаз является твердая  $B$ , и вместо истинной температуры выделения мы придем к точке плавления  $B$ » [158, с. 147]. Так же разрезы  $TV$  диаграммы  $VTX$  не дают возможности графически изображать величину положительной поправки к температуре гомогенизации, как это представляют Е. И. Вульчин и Н. П. Ермаков [26, фиг. 1].

3. В третьем случае (когда включение изолируется в малорастворимом минерале типа кварца) при охлаждении захваченной жидкой фазы в поле  $L$  разреза  $V_1$  и кристаллизации твердой фазы  $B$  внутри включения развивается большое давление, вследствие чего включения типа  $B + L$  могут находиться под большим давлением при комнатной температуре. Изоляция во включении в гомогенном состоянии жидкой или газовой фазы из гетерогенных сред полей  $L + G$ ,  $B + L + G$ ,  $B + L$  и  $B + G$  позволяет методом гомогенизации определять действительные температуры кристаллизации. Включения флюида, захваченные из гомогенной жидкой, газовой или надкритической системы, всегда показывают заниженные результаты. Анализ разрезов  $V_2$  и  $V_5$  (ход гомогенизации  $3-3'-3''$ ) показывает, что если гомогенный захват  $L$  или  $G$  происходит из гетерогенной системы  $B + L + G$ , то температуры исчезновения газового пузырька (или раствора при гомогенизации в газовую фазу) и кристаллика твердой фазы (соли типа  $NaCl$ ) будут равными. Вследствие этого в группах разного наполнения можно практически выделять включения гомогенного происхождения, которые пригодны для определения истинных значений температур и давлений (изоляция происходила из кипящего раствора). Эти включения будут гомогенизироваться в жидкую или газовую фазу в результате одновременного исчезновения твердой и газовой или твердой и жидкой фаз.

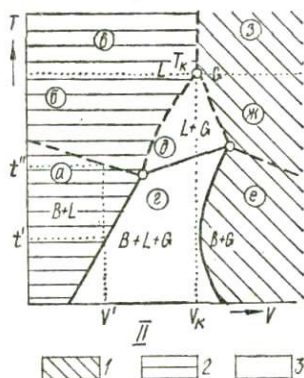
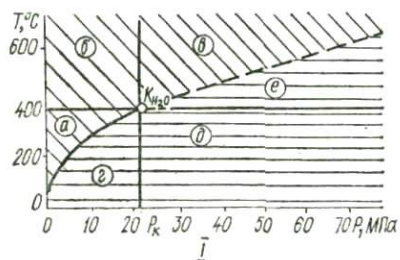


Рис. 81. Схема агрегатного состояния среды постмагматического минералообразования в координатах  $PT$  (I) (для  $H_2O$ ) и  $TV$  (II) (разрез диаграммы  $VTX$  бинарной системы).

**Минералообразование:** 1 — пневматолитовое, 2 — гидротермальное, 3 — пневматолито-гидротермальное. Штриховка отвечает изохоре критического удельного объема  $H_2O$ .

**Поля минералообразования:** 1 — пневматолитового (а — докритического, б — термонадокритического, в — надкритического) и гидротермального (г — докритического, д — баронадокритического, е — надкритического); II — гидротермального (а, б — докритического, в — надкритического), пневматолито-гидротермального (г, д) и пневматолитового (е, ж — докритического, з — надкритического)

и давлений (изоляция происходила из кипящего раствора). Эти включения будут гомогенизироваться в жидкую или газовую фазу в результате одновременного исчезновения твердой и газовой или твердой и жидкой фаз.

О разграничении пневматолитового, гидротермального и пневматолито-гидротермального минералообразования. Вопросы обоснова-

ного и четкого деления областей пневматолитового и гидротермального минералообразования интересовали многих исследователей. Более полно они отражены (без привлечения включений флюидов) в работах В. С. Соболева [174], Н. А. Елисева [59], А. А. Штернберга [203] и И. Н. Говорова [34]. Впервые включения для этих целей использовал Н. П. Ермаков [63], указав при этом, что гомогенизация включения в жидкую или газовую фазу свидетельствует о гидротермальном или пневматолитовом минералообразовании. Способы определения агрегатного состояния, температуры и давления кристаллизации из гетерогенных (вскипающих) растворов рассматривались нами на примере полиметаллических жил Донбасса [83, 103]. В соответствии с выводами Ф. Г. Смита [171] и Д. С. Коржинского [109] о состоянии флюида в надкритической области мы предложили производить деление этой области по изохоре критического объема [88]. Такой вывод основан также в значительной мере на теоретических построениях П. Ниггли, И. А. Островского и Е. И. Вульчина. Хотя эти авторы и придерживались мысли о выделении особой нерасчленяемой флюидной (надкритической) области, их диаграммы фактически предопределяли рациональность деления этой «флюидной» области.

На схеме (рис. 81) дано более дробное подразделение постмагматического минералообразования в координатах  $PTV$  на примере водного флюида. Мысль о выделении промежуточных полей минералообразования находим в работах В. А. Николаева [156], который, подчеркивая неопределенность термина «флюид», предлагал надкритические растворы делить на три группы: 1) собственно надкритических растворов, или флюидов ( $T$  и  $P$  выше критических); 2) газовых растворов ( $T$  выше, а  $P$  ниже критических) и 3) сжатых растворов ( $T$  ниже, а  $P$  выше критических). Н. А. Елисеев [59] выделяет кроме магматического, пневматолитового и гидротермального минералообразования также пневматолито-магматическое и пневматолито-гидротермальное.

С использованием диаграмм, одной из координат которых является состав или объем, возникает необходимость выделения трех основных случаев, о которых мы говорили выше. Для системы  $A + (B)$  в целом все составы, которые по общему удельному объему находятся ниже  $V_{кр}$  на диаграмме  $VTX$ , будут гомогенизоваться в жидкую фазу, а находящиеся выше  $V_{кр}$  — в газовую фазу. Для включений это хорошо отражается разрезами  $TV$  той же диаграммы  $VTX$  (рис. 81).

В случаях захвата включений породообразующим силикатом из среды  $A + (B)$ , где  $A$  —  $H_2O$ ,  $(B)$  — легкорастворимая соль, включения, гомогенизирующиеся в итоге в жидкую фазу, относятся к гидротермальным, а в газовую — к пневматолитовым. Критический объем  $V_{кр}$  включений приводит к гомогенизации в критическое состояние. Продолжение линии  $V_{кр}$  (а для всей  $VTX$ -диаграммы это цилиндрическая плоскость, нормальная к координатной плоскости  $XV$ ) в более высокотемпературную область дает возможность разделить надкритическую область по типу гомогенизации включений (рис. 81). Здесь выделяются до- и надкритическое гидротермальное и пневматолитовое минералообразование. Отметим, что и на изохорических

разрезах, проходящих через линию (плоскость)  $V_{кр}$ , также происходит разделение поля по окончательной гомогенизации на гомогенное жидкое и гомогенное газовое (см. рис. 77, разрез  $V_4$ ). Кстати, Е. И. Вульчиным в этом отношении разрез построен неточно (см. рис. 78,  $B$ ).

Ниже  $V_{кр}$  пневматолитовую и гидротермальную области разделяет линия (в координатах  $PT$ ) или область (на разрезе  $TV$ ) кипящих растворов. Как показывают систематические исследования, гетерогенное состояние обычно почти для всех стадий постмагматического минералообразования сравнительно небольших глубин. Поэтому в принципе выделение пневматолито-гидротермальной кристаллизации вполне оправдано.

Путь гомогенизации, как видно из разрезов, может быть довольно сложным. Например, при  $V'$  разрезах  $x$  (см. рис. 81)  $B + L + G \rightarrow B + L \rightarrow L$ . При этом если во включении плохо наблюдается твердая фаза  $B$ , то за температуру гомогенизации может быть принята температура  $t'$ , тогда как действительная температура должна быть при  $t''$ . Еще большее осложнение возникает при захвате включений из системы типа  $H_2O - NaCl$  (без силиката), так как отложенная твердая фаза может маскироваться материалом кристалла-хозяина. Известные трудности представляет случай восстановления агрегатного состояния системы по включениям, возникающим в областях кипящих растворов  $L + G$  и  $L + B + G$ . Тип гомогенизации одного или нескольких включений из недостаточной представительной группы включений в таких случаях может привести к грубым ошибкам. Следовательно, основной предпосылкой правильного определения агрегатного состояния (и других свойств минералообразующей среды) является внимательное массовое изучение всех типов включений для данного образца с выделением возрастных сингенетических групп.

### Приближенная VTX-диаграмма системы $H_2O - NaCl$

Диаграмма VTX, рассмотренная выше, представляет собой схему изменения фазовых равновесий для общего случая системы летучий — нелетучий. Во включениях среди преобладающих нелетучих веществ первое место занимает  $NaCl$ . Содержание его в растворах обычно превышает суммарное количество всех остальных растворимых компонентов. Изученность хлористого натрия и его водных растворов оказалась достаточной для построения диаграммы системы  $H_2O - NaCl$ , близкой к реальной [95].

Кривая удельных объемов насыщенного раствора  $V_L$  в пределах  $0 - 200^\circ C$  (рис. 82) построена по экспериментальным данным [175];  $V_L$  расплава чистого  $NaCl$  принят равным  $0,646 \text{ см}^3/\text{г}$  (при  $T = 804^\circ C$ ). В интервале  $200 - 804^\circ C$  данных по объемам нет, но имеются определения состава раствора (значения его отмечены на линии  $V_L$  вертикальными штрихами) [175, 227, 251]. Удельный объем твердого  $NaCl$  принят равным  $0,46 \text{ см}^3/\text{г}$  [175].

Кривая удельных объемов  $V_G$  построена по результатам косвенных расчетов, так как в настоящее время нет публикаций

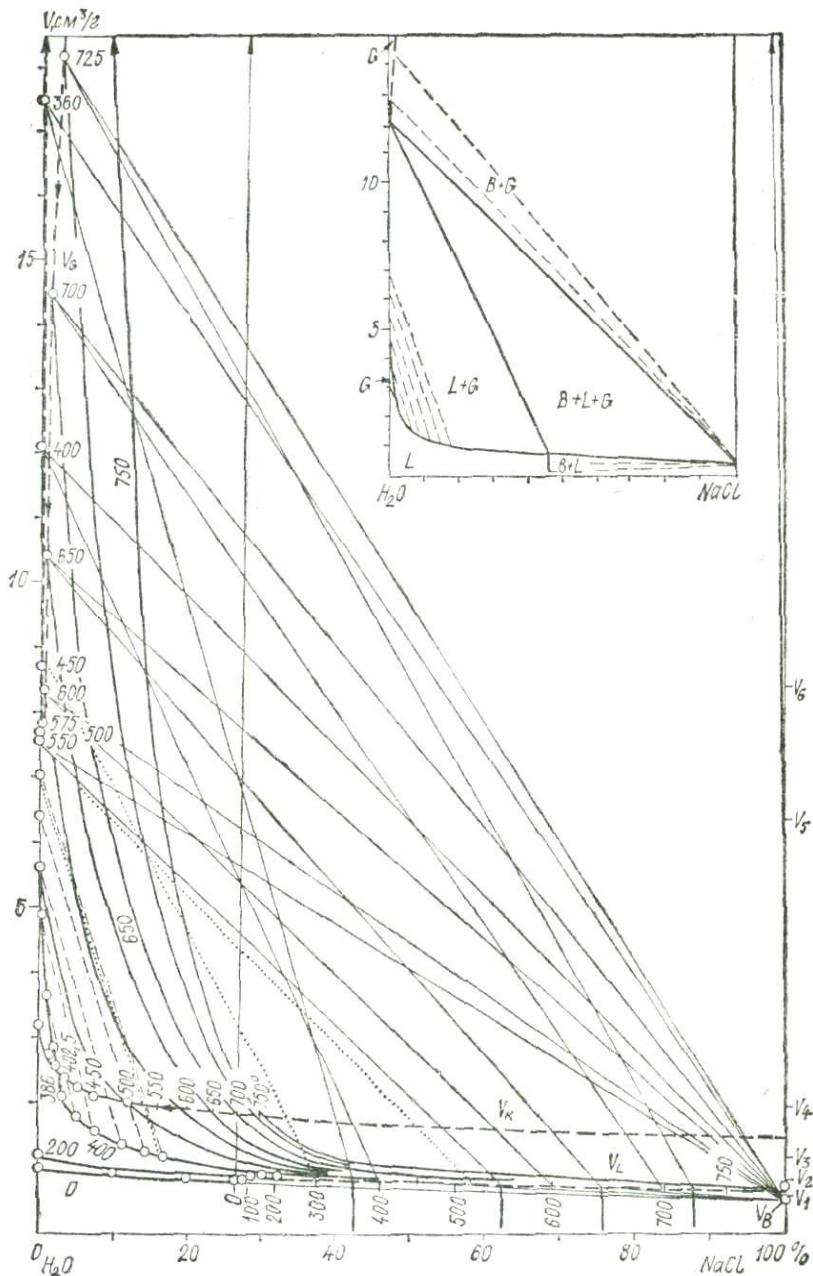


Рис. 82. Проекция XV приближенной VT-X-диаграммы системы  $H_2O - NaCl$ : проекции удельных объемов:  $V_B$  — твердого  $NaCl$ ,  $V_L$  — насыщенного раствора,  $V_G$  — газа;  $V_K$  — линия критических объемов; стрелками показано направление снижения температуры. Справа сверху — изотермический разрез (треугольник фаз) при  $400^\circ C$  (объяснения в тексте)

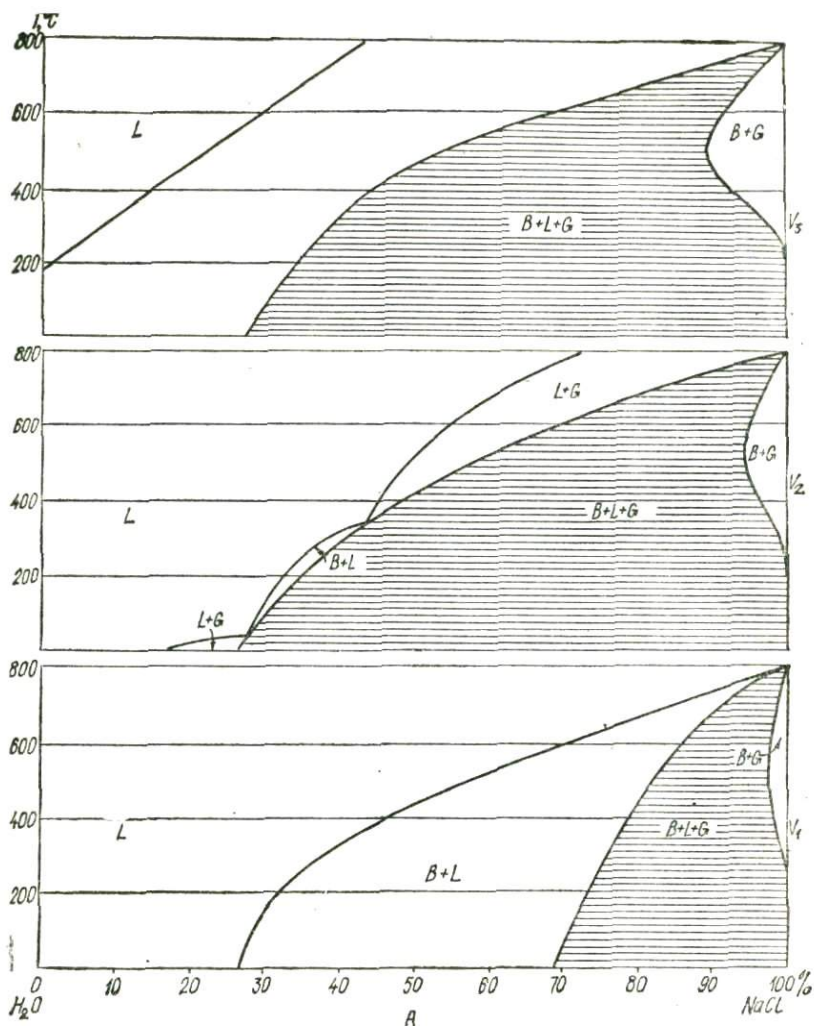
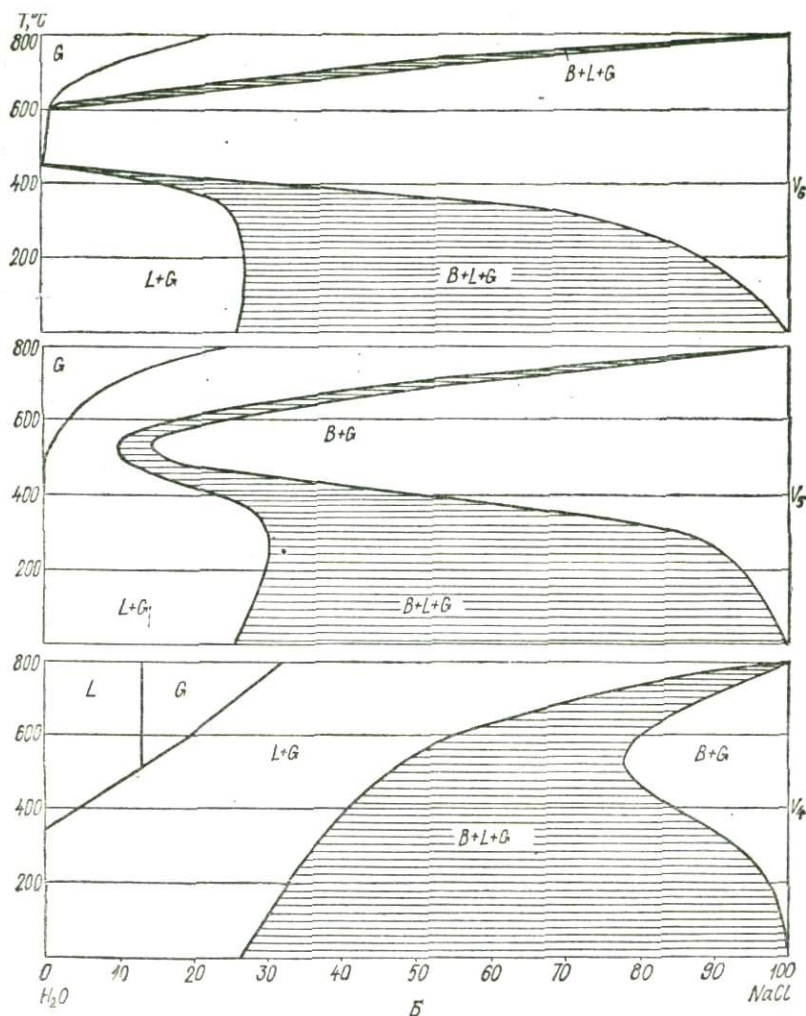


Рис. 83. Изохорические  $TX$ -разрезы приближенной  $VTH$ -диаграммы системы  $A$  — при  $V_1 - V_2$  (соответственно 0,6; 0,86 и 1,2 см<sup>3</sup>/г);  $B$  — при  $V_4 - V_6$  (соответственно 0,6; 0,86 и 1,2 см<sup>3</sup>/г).

непосредственных определений  $V_6$ . Для пара, насыщенного хлористым натрием, известны концентрации при данных температурах (350—700° С) и давлениях [251], согласно которым содержание соли в парах ничтожно. Поэтому нами принято, что при равных температурах и давлениях удельные объемы паров  $H_2O$  ( $V_1$ ) и  $H_2O + NaCl$  ( $V_2$ ) равны. Последнее может иллюстрироваться следующим преобразованием уравнения для идеальных газов:  $V_1 = T/P \cdot R_1$ ;  $V_2 = T/P \cdot R_2$ ; если  $R_1 = R_2$ , то  $V_1 = V_2$ .

Пользуясь детализированной  $PT$ -диаграммой с изохорами для  $H_2O$ , построенной по известным данным [176], мы определили соответ-



$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ :

ственно 2.0, 6.4 и 8.4  $\text{cm}^3/\text{г}$ )

ствующие значения  $V_{\text{кр}}$ , которые в связи с исходными допущениями не являются строго точными.

Точки на критической кривой  $V_{\text{кр}}$ , отвечающие температурам 386, 392, 402,5 и 417,5° С, взяты из работы И. Х. Хайбуллина и Н. М. Борисова [186]; конечная точка для  $\text{H}_2\text{O}$   $V_{\text{кр}} = 3,1 \text{ cm}^3/\text{г}$ ; значения  $V$  для 450 и 500° С получены ближайшей экстраполяцией по графику из работы [186]. Линия  $V_{\text{кр}}$ , при  $T > 500^\circ \text{C}$  проведена ориентировочно с учетом того, что  $V_{\text{р}}$  чистого NaCl может составлять 1,5—1,7  $\text{cm}^3/\text{г}$  (критическое соотношение объемов расплав — газ около 2 : 3). На кривой  $V_{\text{кр}}$  вертикальными штрихами показаны значения состава флюида

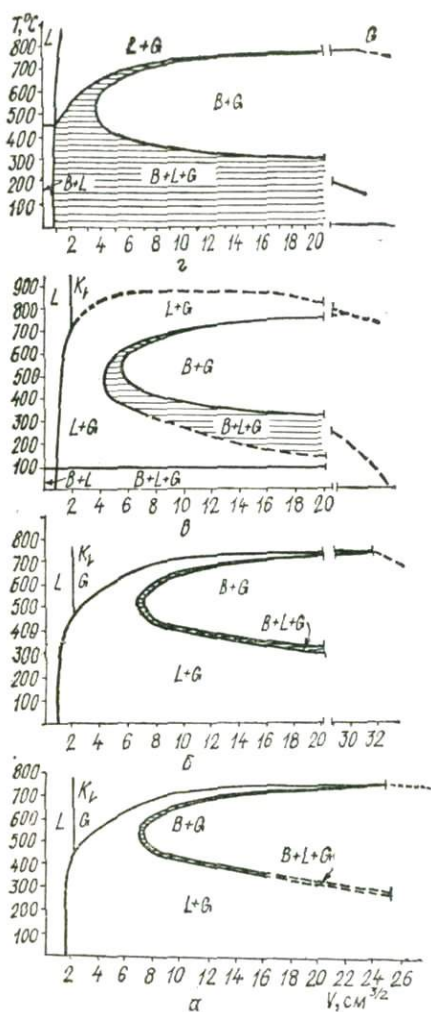


Рис. 84. VT-разрезы приближенной VTХ-диаграммы (рис. 82) системы  $H_2O - NaCl$  при постоянном составе. X — концентрация NaCl, %: а — 5; б — 7; в — 28; г — 51.

емов жидкой фазы  $V_L$  (равновесной с газовой G и твердой B) имеет по оси V максимум. Этот экстремум отмечается впервые; для  $H_2O - KCl$  он, например, отсутствует. В связи с тем что состав газовой фазы при температурах  $0-725^\circ C$  сильно обеднен NaCl, кривая  $V_G$  сдвинута к координате чистой  $H_2O$ . Это в основном и определяет характер разрезов при постоянных V и X и, таким образом, состояние систем-включений в условиях изменения температур.

Закономерности системы  $H_2O - NaCl$ , вскрытые с помощью VTХ-диаграммы показывают следующее:

при  $550, 600, 650$  и  $700^\circ C$ , согласно С. Соурирайну и Дж. Кеннеди [251]; точки при  $725$  и  $750^\circ C$  получены экстраполяцией.

Изотермический разрез при  $400^\circ C$  с линиями, соединяющими сосуществующие жидкую и газовую фазы, построен по данным, полученным экспериментально [186, 251]. Пограничные линии полей остальных изотермических разрезов (при  $500, 600, 650, 700, 725$  и  $750^\circ C$ ) плавно соединяют соответствующие точки  $V_L, V_G, V_{кр}$ .

Общий вид диаграммы VTХ в трех проекциях приведен на рис. 85. Разрезы диаграммы при постоянных V и X изображены на рис. 83, 84.

Полученная VTХ-диаграмма принципиально соответствует рассмотренной ранее схематической диаграмме системы летучий — нелетучий, однако в деталях имеет существенные отличия, важные как для интерпретации результатов измерений во включениях, так и для вскрытия закономерностей фазовых изменений в природных системах вообще. Данная физико-химическая модель характеризует поведение фаз системы в координатах конкретных значений состава (массовое содержание, %), удельного объема ( $cm^3/g$ ) и температуры ( $0^\circ C$ ). С ее помощью можно ставить конкретные задачи и правильно, с учетом всех факторов, решать их; без диаграммы это, по существу, невыполнимо. Кривая удельных объемов

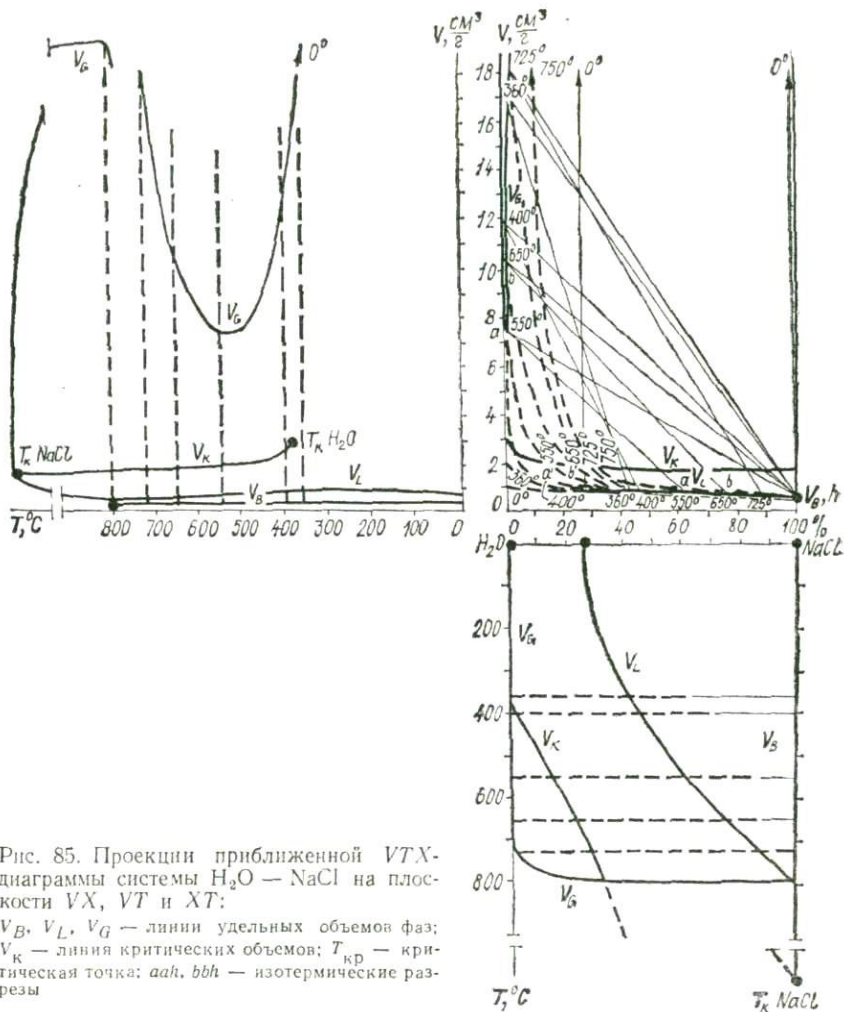


Рис. 85. Проекция приближенной VTX-диаграммы системы H<sub>2</sub>O — NaCl на плоскости VX, VT и XT: V<sub>B</sub>, V<sub>L</sub>, V<sub>G</sub> — линии удельных объемов фаз; V<sub>к</sub> — линия критических объемов; T<sub>кp</sub> — критическая точка; *ааh*, *bbh* — изотермические разрезы

1. При гомогенном захвате включений из гетерогенной среды характер предпоследнего фазового изменения во включениях при их нагревании указывает на агрегатное состояние всей системы минералогенеза (относительно фаз H<sub>2</sub>O и NaCl), т. е. на происхождение данного включения; вид окончательной гомогенизации свидетельствует об агрегатном состоянии включения в момент изоляции, т. е. о состоянии его захвата. Например, включения, гомогенизирующиеся по схеме  $B + L + G \rightarrow B + L \rightarrow L$ , показывают, что минералообразующая система в момент изоляции включений состояла из раствора и кристаллов NaCl; их гомогенизация отвечает действительной температуре кристаллизации.

2. Для условий вскипающего раствора или при гетерогенном захвате с помощью соответствующих разрезов (рис. 86, они показаны

точечными линиями на  $VTX$ -диаграмме — см. рис. 82) можно представить в конкретных значениях параметров свойства каждого из включений семейства сингенетичных между собой включений; это важно и для решения обратной задачи: по фазовым соотношениям семейства сингенетичных включений определять условия их захвата или наличие среди них постгенетически преобразованных вакуолей. Анализ свойств сингенетичных семейств включений позволяет выделять из них те, которые возникли путем гомогенного захвата, и, таким образом, определять действительные температуры кристаллизации.

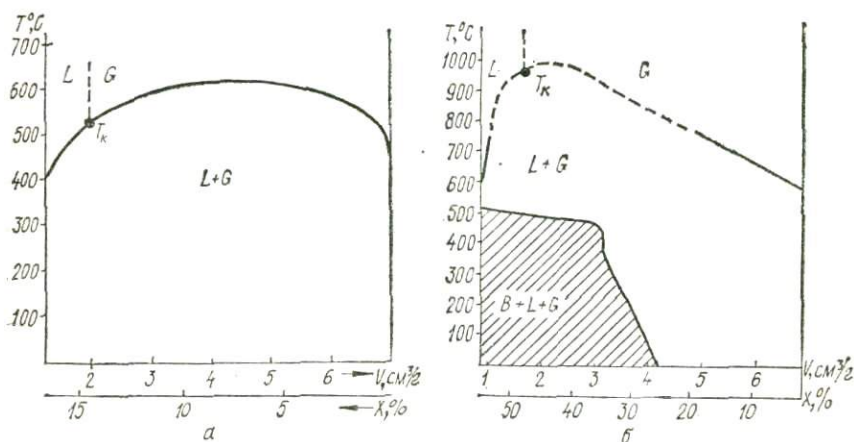


Рис. 86. Разрезы приближенной  $VTX$ -диаграммы вдоль узловых линий, соединяющих сосуществующие жидкую и газовую фазы при 400 (а) и 600° С (б) (на рис. 82 они изображены точечными линиями).

Промежуточные значения  $V$  и  $X$  показывают возможные характеристики состава включений, захваченных из кипящей среды при 400 и 600°.  $\alpha$  также температуры фазовых переходов

3. Режим гомогенизации включений  $H_2O - NaCl$  в газовую фазу имеет очень сложный характер в связи с разрывом для высоких значений  $V$  полей раствора и расплава; при нагревании в таких включениях возможны фазовые переходы типа  $B + L + G \rightarrow L + G \rightarrow B + L + G \rightarrow B + G \rightarrow B + L + G \rightarrow L + G \rightarrow G$ , при этом жидкая фаза первых трех членов схемы является раствором, а остальных — расплавом; выделяется экстремальная точка, после которой с уменьшением  $V$  переход раствор — расплав при повышении температуры постепенный. Переход расплав — раствор по температуре отвечает минимуму на кривой  $V_G$ ; он фиксируется перегибом линии, разделяющей поля  $B + G$  и  $B + L + G$  на всех разрезах  $TX$  и  $TV$ , и соответствует примерно  $525 \pm 25^\circ C$ . Эта температура условно может быть принята для разграничения расплава и раствора в пределах полей  $B + L + G$  и  $L + G$ .

**PT-условия минералогенеза  
в двухкомпонентной системе  $H_2O-CO_2$   
(вопросы барометрии)**

Среди природных флюидов углекислота после воды является наиболее распространенной. Условия ее совместного с водой существования отражаются *PTX*-диаграммой и проекциями изотермических и изобарических разрезов на плоскостях *TX* и *PX* (см. рис. 51). По сравнению с изохорами воды изохоры углекислоты в полях *L* и *G* *PT*-диаграммы имеют более крутой наклон к оси давлений (см. рис. 22). Это приближает сложные включения  $CO_2$  к низкоплотным газовым, преимущества которых в барометрии известны. Кроме того, относительно большая область несмесимости  $CO_2$  и  $H_2O$  позволяет использовать включения вскипающих (гетерогенных) флюидов в целях довольно точной барометрии. Область получаемых этим методом значений *P* и *T* для не столь высокобарических процессов намного расширяется, если верхний предел температуры взаимосвязанных *PT*-параметров определяется не по температурам гомогенизации включений, а другими, независимыми, способами. Соответственно конечная цель всех известных методов барометрии — определение давления (или давления и температуры) во включении: а) в момент гомогенизации (по включениям  $H_2O + CO_2$  гетерогенного происхождения, графическим методом, путем применения термокриометрии и декрипитации включений) и б) при достижении косвенно определяемой реперной температуры или по *PT*-параметрам двух взаимноиндифферентных систем (по существенно газовым включениям; включениям повышенной плотности —  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2O + NaCl$ ; методом совмещенных *PT*-диаграмм).

Несмотря на разнообразие перечисленных способов установления термобарических параметров, *единственным и наиболее важным исходным условием правильного решения задачи является надежность определения агрегатного состояния минералообразующей среды в условиях кристаллизации*. Это достигается путем предварительного очень внимательного изучения семейств сингенетичных включений и выделения среди них реликтов аутигенного захвата; состав последних позволяет, кроме того, правильно выбирать *PT*-диаграмму стандартного экспериментально исследованного их аналога.

**Определение давления по включениям  $H_2O + CO_2$   
гетерогенного происхождения  
(гомогенного и гетерогенного захвата)**

Впервые включения углекислоты для определения давления использовал А. П. Карпинский [104]. Приняв давление насыщенного пара  $CO_2$  при температуре гомогенизации ( $30,6^\circ C$ ) равным давлению образования аметиста 73 атм (7,4 МПа), он установил приблизительно глубину (702 м) формирования одного из месторождений на Урале.

Р. Наккен [234] теоретически рассмотрел вопрос о возможности определения условий генезиса минералов по включениям  $H_2O$  и  $CO_2$ .

Э. Ф. Холден [224], изучая аметист и дымчатый кварц из разных месторождений, отмечает невыдержанность соотношения объемов углекислоты и водного раствора во включениях из одного образца. Такой факт он объясняет несмешиваемостью воды и углекислоты в условиях минералообразования. Автор рассчитал три изохоры для включений  $\text{CO}_2$  с разным наполнением.

В наших предыдущих работах [83 и др.] предлагались способы определения давлений по включениям с жидкой углекислотой с использованием совмещенной  $PT$ -диаграммы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . К тому времени исторически сложился взгляд о непригодности включений с жидкой углекислотой для определения  $P$  и  $T$ . Обычно при этом ссылались на Р. Наккена [234], довольно полно описавшего закономерности фазовых равновесий системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  применительно к флюидным включениям. Но, несмотря на отрицательную оценку возможностей углекислотных включений в определении температуры (он считал, что лишь «водные включения, в которых пузырьки газа исчезает намного ниже критической температуры, имея здесь еще свойства жидкости, указывают на возможность определения температуры образования минерала-хозяина в узких границах» [234, с. 16]), в его работе содержались хорошо обоснованные наблюдения и взгляды, на которые не обращали должного внимания в последующие годы.

Во-первых, объединив на одной  $PT$ -диаграмме состояние каждой в отдельности систем  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , Р. Наккен высказал мысль о возможности определения истинной температуры по включениям, образующимся одновременно путем захвата в каждую вакуоль отдельно чистых  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . «В этом *весьма маловероятном случае* (курсив наш.— В. К.) можно было бы получить неоспоримо точную температуру образования, так как точка находится на пересечении обеих прямых». (там же). Во-вторых, автор наглядно с помощью схемы показал механизм захвата кристаллом пузырька углекислоты, считая возможным консервацию из гетерогенного раствора отдельно газовой фазы в чистом виде или с некоторой примесью жидкости. Однако Р. Наккен не воспользовался своими, по существу, правильными выводами для определения условий кристаллизации. Из кажущегося противоречия он не смог найти выход, по-видимому, только вследствие ограниченности практических наблюдений непосредственно в кристаллах. Он говорит, что «выводы, сделанные на основе единичных опытов, кажутся очень неопределенными. Исследования многочисленных включений из одной и той же местности могут дать, вероятно, более обнадеживающие результаты» [234, с. 17].

Именно на материале исследования включений в минералах гидротермальных жил Нагольного кряжа [83] было развеяно сомнение Р. Наккена и получено практическое подтверждение возможности одновременной консервации сингенетических включений «чистых»  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. впервые фактическими данными было доказано существование в природе гетерогенного (вскипающего) минералообразующего раствора, насыщенного углекислотой.

Новые более полные данные о взаиморастворимости и неограниченной смешимости при высоких  $P$  и  $T$  в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  позво-

лили перейти от приближенной и ограниченной для данной системы совмещенной *PT*-диаграммы (идеально пригодной лишь для индифферентных между собой фаз) к обоснованному использованию закономерностей подвижного равновесия между сосуществующими фазами [88, с. 144]. Включения, возникающие вследствие захвата отдельных фаз в гомогенном состоянии из гетерогенного раствора, предложено использовать для определения температуры (включения  $H_2O$  гомогенного захвата) и сопряженного ей давления (включения  $CO_2$  гомогенного захвата). *PT*-параметры в закрытых вакуолях в момент их гомогенизации должны отвечать действительным их значениям, так как *P* соответствует упругости насыщенного пара (газа) при данной температуре. Также предлагается более сложный метод определения *P* и *T* по взаиморастворимости компонентов, определяемых по включениям и в соответствии с пространственной моделью системы в координатах *PTX*.

Основным условием применения включений углекислоты как геобарометров является разделенное состояние минералообразующего раствора на фазы  $H_2O$  и  $CO_2$ . Поэтому условия существования такой гетерогенной системы определяют область использования и точность метода. Область гетерогенного равновесия ограничена неправильной куполовидной поверхностью, проекции разрезов которой изображены на рис. 51.

О существовании маточного гидротермального раствора, насыщенного углекислотой в гетерогенном состоянии, свидетельствуют не только физико-химические данные особенностей системы  $H_2O$  —  $CO_2$ , а и факты сингенетического образования включений с разным соотношением жидких фаз. Разделенное состояние среды минералообразования установлено для многих месторождений Советского Союза, в частности для полиметаллических жил Нагольного крижа, хрусталеносных провинций Алдана и Полярного Урала, золоторудных жил Березовского месторождения и др. Согласно общепринятым представлениям, термодинамические условия гидротермального раствора, поднимающегося из глубин от магматического очага к поверхности, характеризуются в общем постепенным снижением температуры и давления. Можно вполне согласиться с мыслью В. А. Николаева, что процесс дистилляции и конденсации газовой фазы, отделяющейся от магматического расплава, «растянется на некоторый температурный интервал и интервал давлений при меняющемся составе газовой и жидкой фаз. Отдельные компоненты газовой смеси (например,  $CO_2$ ) могут оставаться в газообразном состоянии, растворяясь частично и насыщая в данных условиях жидкий конденсирующийся раствор или освобождаясь из него в виде газовой фазы при падении внешнего давления, например при подъеме растворов к поверхности или при развитии трещиноватости вмещающих пород» [156, с. 108]. В результате газовые компоненты (углекислота) в виде эмульсии могут двигаться вместе с маточным раствором. Задерживаясь на поверхности граней кристаллов или непосредственно образуясь на них, подобно тому как образуются пузырьки  $CO_2$  на стенках стакана с только что налитой газированной водой, углекислота может захватываться

растущим кристаллом. При этом в полости включения могут находиться отдельные фазы в «чистом» виде ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) или одна из них с большим или меньшим количеством другого компонента.

Согласно закономерности гетерогенного равновесия  $H_2O - CO_2$  (см. рис. 35), каждой жидкой фазе при данной температуре соответствует газовая определенного состава, т. е. они находятся в динамическом равновесии. Таким образом, в захваченном кристаллом объеме жидкости при самом незначительном понижении температуры в результате снижения давления и снижения растворимости появится га-

Таблица 18. Наполнение и температура гомогенизации включений  $CO_2$ , соответствующих изохорам 0,08—0,95 г/см<sup>3</sup> на рис. 38 (вычислено по данным [177, 211])

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Наполнение жидкой $CO_2$ , %		Темпера- тура гомо- генизации, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Наполнение жидкой $CO_2$ , %		Темпера- тура гомо- генизации, °C
	при 0° C	при 10° C			при 0° C	при 10° C	
0,08	—	—	-5,9	0,55	55,3	57,6	30,6
0,12	2,9	—	6,7	0,60	61,4	64,5	29,9
0,15	5,6	2,3	13,7	0,65	67,7	71,4	27,9
0,20	12,6	9,2	21,0	0,70	73,6	78,3	25,2
0,25	18,7	16,1	25,5	0,75	79,7	85,2	21,5
0,30	24,9	23,0	28,4	0,80	85,8	92,1	16,7
0,35	30,9	29,9	30,3	0,85	91,9	99,0	10,8
0,40	36,6	36,8	31,1	0,90	97,9	—	3,1
0,45	43,1	43,7	31,3	0,95	—	—	-5,2
0,50	49,2	50,7	31,2				

зовый пузырек. Поэтому температура исчезновения газовой фазы при обратном нагревании включения покажет действительную температуру консервации включения. Внутреннее давление в момент гомогенизации такого включения также соответствует давлению минералообразования. Но так как это давление не может непосредственно измеряться, его рассчитывают по сингенетичным включениям углекислоты. При этом отпадает необходимость в использовании совмещенной  $P$  $T$ -диаграммы. Достаточно на определенной изохоре  $CO_2$  (см. рис. 22) найти точку, координата которой по оси температур соответствует температуре гомогенизации включения  $H_2O$  гомогенного захвата, а координата по горизонтальной оси — давлению минералообразования. К этому значению давления прибавляется величина парциального давления водяного пара, который находится в равновесном состоянии в  $CO_2$  при консервации включения. Исходя из данных [193], отметим, что общее давление во включении несколько превышает полученную сумму. Для точного определения поправки недостает экспериментальных данных. Однако для наиболее распространенных условий гидротермального минералообразования оно не превышает первых десятков атмосфер.

Итак, для определения давления необходимо знать температуру гомогенизации включения водного раствора гомогенного захвата и удельный объем углекислоты в момент консервации включения. Обыч-

по для включений  $\text{CO}_2$  гомогенного захвата соответствующая изохора на  $PT$ -диаграмме может находиться по температуре частичной гомогенизации (табл. 18) с учетом объема сконденсированного водного раствора. Но в случае использования включений  $\text{CO}_2$  гетерогенного захвата расчет удельного объема намного сложнее.

Рассмотрим более общий случай нахождения удельного объема  $\text{CO}_2$  по включениям гетерогенного захвата <sup>13</sup>.

Путем сравнения сингенетичных включений гетерогенного и гомогенного захвата и на основании некоторых экспериментальных данных для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  исключается влияние водного раствора, захваченного включением вместе с газовым пузырьком  $\text{CO}_2$  в момент его замыкания, т. е. введением соответствующих поправок сложное включение сводится к включению  $\text{CO}_2$  гомогенного захвата. Эта задача решается путем учета таких факторов, в различной степени влияющих на результаты расчета:

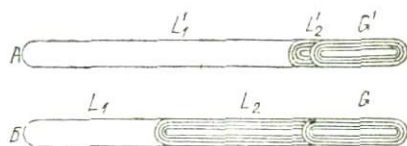


Рис. 87. Фазовый состав сингенетичных сложных включений  $\text{CO}_2$  гомогенного (А) и гетерогенного (В) захвата:

$L'_1, L'_2, G'$ ;  $L_1, L_2, G$  — соответствующие объемы водного раствора, жидкой углекислоты и газа

1. Растворимости углекислоты в воде при минералообразовании и в условиях равновесия внутри включения при комнатной температуре; учет такого влияния достигается путем сравнения включений гетерогенного и гомогенного ( $\text{H}_2\text{O}$ ) захвата.

2. Растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре; она меньше 0,05%, что не имеет практического значения.

3. Растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  при условиях минералообразования. Порядок концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при высоких  $T$  и  $P$  устанавливается при конкретном изучении включений в минералах исследуемого месторождения. Например, в кварце Полярного Урала встречаются включения  $\text{CO}_2$ , которые совсем не имеют водного раствора. Давление по расчетным данным низкое, чем и обуславливается низкая смешимость фаз. Минимальное количество водного раствора во включениях  $\text{CO}_2$  в минералах Нагольного кряжа равно 2—3%. Термодинамические условия, определенные по этим включениям, соответствуют температуре 162—165° С и давлению 63—70 МПа. Таким образом, растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  в этих условиях, очевидно, соответствует 2—3% наполнения включений. Согласно исследованиям Р. Ф. Сухорского [178], включения в морфоне Вольни, содержавшие 15% жидкой углекислоты и 5% водного раствора, становились гомогенными при

<sup>13</sup> Расчет удельного объема углекислоты и определение давления по включениям гетерогенного захвата имеют в основном теоретическое значение. Надо подчеркнуть также, что гидротермальный раствор в зависимости от концентрации может в большей или меньшей степени отличаться от чистой воды. Поэтому экспериментальные данные для двухкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  Н. И. Хитарова и С. Д. Малинина не всегда соответствуют более сложным природным минералообразующим растворам. Учитывая все это, взаиморастворимость  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  лучше определять, сравнивая включения гомогенного и гетерогенного захвата. Такие данные для Донбасса, однако, почти не отличаются от экспериментальных [83, 103].

температуре 260° С, т. е. при таком составе газового раствора в нем при температуре 260° С возможна растворимость 5% H<sub>2</sub>O.

4. Концентрации водного раствора в условиях минералообразования относительно вещества минерала-хозяина. Влияние этого фактора, очевидно, очень мало в связи с незначительной растворимостью используемых для геобарометрии минералов.

Пусть в минерале находятся два правильных включения (рис. 87), удовлетворяющие условиям сингенетичного происхождения из гетерогенного раствора. Соотношение объемов водного раствора, жидкой углекислоты и газа в них соответственно равно  $L'_1 : L'_2 : G'$  и  $L_1 : L_2 : G$ . Для определения плотности CO<sub>2</sub> в момент закупорки включения гетерогенного захвата ( $d_{CO_2}$ ) надо найти объем и массу ее ( $d_{CO_2} = M : W$ ). Объем и масса углекислоты, наблюдаемой во включении при данной температуре, не равны объему и массе газообразной углекислоты, находившейся в условиях минералообразования. Исходными для вывода зависимости между указанными параметрами являются следующие факторы:

1. Объем начально захваченной минералом углекислоты был меньше объема  $L_2 + G$  на величину терморасширения водного раствора  $L_1$  пропорционально соотношению фаз во включении  $A$ , т. е.

$$\frac{L'_1}{L'_2 + G'} = \frac{L_1}{\Delta V'}, \quad -\Delta V' = \frac{L_1(L'_2 + G')}{L'_1}.$$

2. Объем начально захваченной углекислоты был больше объема  $L_2 + G$  на величину объема растворенной в углекислоте воды при условиях минералообразования. Обозначив последнюю через  $\Delta L_1$  и приняв сумму  $L_2 + G$  за 100%, находим  $(+V'') = \frac{\Delta L_1(L_2 + G)}{100}$ .

3. Общая масса углекислоты, начально захваченной минералом, была меньше ее количества, находящегося при комнатной температуре в объеме  $L_2 + G$ , потому что часть ее находилась в растворенном состоянии в воде соответственно количеству CO<sub>2</sub> во включении H<sub>2</sub>O гомогенного захвата. Обозначим количество CO<sub>2</sub>, находящееся в растворе в объемах  $L'_1$  и  $L_1$ , соответственно  $l'$  и  $l$ . Тогда общее количество углекислоты во включении  $A$ , если все величины выражать в объемах жидкой углекислоты, будет равно сумме  $L'_2 + \Delta L_2 + l'$ , где  $\Delta L_2 = Gd_{CO_2}^r : d_{CO_2}^k$ . Для обоих включений  $A$  и  $B$  справедливой будет пропорция

$$\frac{L'_1}{L'_2 + \Delta L_2 + l'} = \frac{L_1}{\Delta V''' + l}, \quad \text{или } L'_1 \Delta V''' + L'_1 l = L_1 L'_2 + L_1 \Delta L_2 + L_1 l',$$

но произведения  $L'_1 l$  и  $L_1 l'$  равны, ибо при данной температуре количества растворенной углекислоты пропорциональны объемам взятых растворов  $l' : L'_1 = l : L_1$ . Следовательно, сокращая уравнение на указанные величины, находим

$$(\pm \Delta V''') = \frac{L_1(L'_2 + \Delta L_2)}{L'_1}.$$

Поправка  $\Delta V'''$  влияет только на массу углекислоты и не изменяет ее общего объема.

Расчет поправок приближенный, так как объемы фаз в условиях минералообразования в первом приближении приняты равными объемам фаз в условиях наблюдения. Для уточнения результатов все три вида поправок пересчитываются повторно с введением изменений в значения объемов соответственно на  $\Delta V'$ ,  $\Delta V''$  и  $\Delta V'''$ . При точности расчета до первого десятичного знака вполне достаточно произвести двукратный пересчет поправок. Тогда

$$\Delta V_1 = \frac{(L_1 - \Delta V'') (L_2' + G')}{L_1'};$$

$$\Delta V_2 = \frac{\Delta L_1 (L_2 + G - \Delta V' + \Delta V'')}{100};$$

$$\Delta V_3 = \frac{(L_1 - \Delta V'') (L_2' + \Delta L_2')}{L_1'}.$$

Окончательно плотность углекислоты в момент ее захвата в полость включения рассчитывается по формуле

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{M}{W} = \frac{L_2 d_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} + G d_{\text{CO}_2}^{\text{г}} - \Delta V_3 d_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}}{L_2 + G - \Delta V_1 + \Delta V_2}, \quad (13)$$

**Определение давления по сложным включениям  $\text{CO}_2$  гетерогенного захвата.** Для более точного определения давлений минералообразования рекомендуется всегда использовать включения  $\text{CO}_2$  гомогенного происхождения. Такие включения при внимательном просмотре препаратов всегда можно обнаружить. Подтверждением обычности способа образования включений замыканием гомогенных пузырьков  $\text{CO}_2$  могут служить эксперименты М. О. Клини и И. Г. Соколовой [106]. Однако иногда возникает необходимость использования включений гетерогенного происхождения. Кроме того, практика определения условий минералообразования по сложным включениям  $\text{CO}_2$  помогает лучше понять данный метод и возможности его применения.

Образцы минералов, имеющих включения жидкой  $\text{CO}_2$ , детально изучаются в плоскопараллельных препаратах под микроскопом. Цель такого изучения — установление фазового состояния маточного раствора (гомогенный или гетерогенный относительно углекислоты). Особое внимание следует обращать на возможные проявления постгенетического преобразования включений (расщуривание, переполнение и пр.). Такие изменения включений иногда ошибочно могут приниматься за факты гетерогенного их замыкания.

После установления причины разнофазности сингенетичных включений и в случае возможности применения данного метода группы включений изучаются микроскопически для определения количества  $\text{H}_2\text{O}$ , которая находилась при минералообразовании в растворенном состоянии в  $\text{CO}_2$ . Выбрасываемые величины могут уточняться согласно предварительным расчетам приближенных температуры и давления закупорки включений. Наконец, подбираются сингенетичные

включения для непосредственного расчета условий минералообразования — включения  $\text{CO}_2$  гетерогенного захвата и включения  $\text{H}_2\text{O}$  гомогенного захвата.

Применение формулы (13) предполагает непосредственное изменение соотношения фаз в обоих включениях при одной и той же комнатной температуре. Однако измерение соотношения фаз — недостаточно точная операция, и поэтому всегда следует отдавать предпочтение случаю, когда количество измерений наименьшее. Такой случай наступает при нагревании до температуры частичной гомогенизации сложных включений за счет жидкой углекислоты. Температуру можно измерять достаточно точно. Следовательно, объемы фаз измеряются обычно при температуре исчезновения газового пузырька во включении  $\text{CO}_2$  гетерогенного захвата. Намного реже бывают случаи, когда соотношение фаз измеряется при температуре исчезновения (конденсации) жидкой  $\text{CO}_2$  во включении  $\text{H}_2\text{O}$  гомогенного происхождения.

Порядок расчета давления для первого случая такой. Измеряется (с точностью до  $0,5^\circ\text{C}$ ) температура частичной гомогенизации сложного включения  $\text{CO}_2$ , и по таблице находится соответствующая ей плотность жидкой  $\text{CO}_2$ . При данной температуре определяется процентное соотношение фаз в обоих включениях. Рассчитываются поправки  $\Delta V'$ ,  $\Delta V''$ ,  $\Delta V'''$  и  $\Delta V_1$ ,  $\Delta V_2$ ,  $\Delta V_3$ ; найденные величины подставляются в формулу (13), которая для данного случая ( $G = 0$ ) будет иметь вид

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{(L_2 - \Delta V_3) d_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}}{L_2 - \Delta V_1 + \Delta V_2}. \quad (14)$$

Второй случай расчета плотности  $\text{CO}_2$  характерен для низких давлений минералообразования, когда могут образоваться сложные включения, в которых при нагревании в лабораторных условиях вся углекислота переходит в газовую фазу (частичная гомогенизация в газовую фазу). Понятно, что при таких условиях жидкая углекислота в сингенетичном включении  $\text{H}_2\text{O}$  гомогенного захвата перейдет в газообразную еще до достижения температуры частичной гомогенизации сложного включения. Тогда соотношение фаз в обоих включениях следует измерять при температуре конденсации углекислоты во включении  $\text{H}_2\text{O}$  гомогенного захвата. Поправка  $\Delta V_3$  определяется аналогично разобранным случаям, а  $\Delta V_1 = \Delta V_2 = \frac{G'(L_1 - \Delta V'')}{L_1}$ , если

количество растворенной углекислоты в воде при условиях закупорки включения выразить в единицах ее объема в газообразном состоянии.

Тогда общая формула для расчета плотности  $\text{CO}_2$  при условиях минералообразования будет иметь вид

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{L_2 d_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} + (G - \Delta V_3) d_{\text{CO}_2}^{\text{г}}}{L_2 + G - \Delta V_1 + \Delta V_2}.$$

**Определение давления по сложным включениям  $\text{CO}_2$  гомогенного захвата.** Предварительное изучение образцов минералов с включениями  $\text{CO}_2$  производится аналогично приведенному выше описанию. Окончательно для измерения выбираются сингенетичные включения, которые имеют минимальные и максимальные количества водного

раствора, предполагая, что первые из них образовались замыканием только «газовой» фазы ( $\text{CO}_2$ ), а другие — только жидкого раствора. Но часто вместе с гомогенной («газовой») фазой во включения попадает некоторое количество жидкого водного раствора. Однако относительно малые количества водного раствора, захваченные при закупорке пузырька  $\text{CO}_2$ , не оказывают существенного влияния на результаты измерений. Практически установлено, что пределом этого минимума можно считать 5% захваченного водного раствора без  $\text{H}_2\text{O}$ , растворенной в  $\text{CO}_2$  при условиях минералообразования.

Вследствие особенностей применения метода и условий выбора включений для расчета давлений практически не имеют значения факторы, обусловленные равновесием компонентов с ограниченной смесимостью: а) растворимость при условиях минералообразования углекислоты в воде; б) растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре; в) растворимость  $\text{CO}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  в условиях равновесия внутри включения при комнатной температуре (расчет согласно справочным данным показывает, что для 4%-ного водного раствора, который находится во включении, растворенная  $\text{CO}_2$  увеличивает результат лишь на доли мегапаскалей, что может не учитываться, к тому же влияние на расчеты давления растворимости  $\text{CO}_2$  в воде при минералообразовании направлено в противоположную сторону).

Результаты определений в значительной степени зависят от количества воды, находившейся в растворенном состоянии в сжатой газообразной углекислоте при условиях замыкания включения ( $\Delta L_1$ ). Эта величина определяется путем изучения фазовых соотношений в семействах сингенетичных включений и на основании экспериментальных данных, подобно тому как это делается при выборе включений  $\text{CO}_2$  гетерогенного захвата.

Плотность углекислоты в момент закрывания включения находится по температуре исчезновения газового пузырька во включении  $\text{CO}_2$  гомогенного происхождения. Однако при этом вводится поправка на объем водного раствора  $\Delta L_1$ , находившегося в углекислоте при минералообразовании. Если частичная гомогенизация происходит в жидкую фазу, то формула (13) будет иметь вид

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{L_2}{L_2 + \Delta L_1} d_{\text{CO}_2}^{\text{ж}},$$

так как

$$\Delta V_1 = 0, \quad \Delta V_3 = 0, \quad \text{а} \quad \Delta V_2 = \frac{\Delta L_1 (100 + 0)}{100} = \Delta L_1.$$

Значение  $d_{\text{CO}_2}$  определяется по таблице соответственно температуре исчезновения газового пузырька.

Если при нагревании включение становится частично гомогенным вследствие перехода жидкой углекислоты в газообразную, то рассчитывать следует по видоизмененной формуле (13):

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{G}{G + \Delta L_1} d_{\text{CO}_2}^{\text{г}},$$

Таблица 19. Кривая насыщения жидкость — газ для CO<sub>2</sub> [211]

Температура, °С	Плотность жидкой CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	Плотность газовой CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	Давление		Температура, °С	Плотность жидкой CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	Плотность газовой CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	Давление	
			атм	МПа				атм	МПа
0	0,914	0,096	34,3	3,48	18	0,786	0,176	53,8	5,45
1	0,910	0,099	35,2	3,57	19	0,776	0,183	55,0	5,57
2	0,906	0,103	36,1	3,66	20	0,766	0,190	56,3	5,71
3	0,900	0,106	37,0	3,75	21	0,755	0,199	57,6	5,75
4	0,894	0,110	38,0	3,85	22	0,743	0,208	59,0	5,98
5	0,888	0,114	39,0	3,95	23	0,731	0,217	60,4	6,08
6	0,882	0,117	40,0	4,05	24	0,717	0,228	61,8	6,26
7	0,876	0,121	41,0	4,15	25	0,703	0,240	63,3	6,41
8	0,869	0,125	42,0	4,26	26	0,688	0,252	64,7	6,56
9	0,863	0,129	43,1	4,37	27	0,671	0,266	66,2	6,71
10	0,856	0,133	44,2	4,48	28	0,653	0,282	67,7	6,86
11	0,848	0,137	45,3	4,59	29	0,630	0,303	69,2	7,01
12	0,851	0,142	46,4	4,70	30	0,598	0,334	70,7	7,16
13	0,831	0,147	47,5	4,81	30,5	0,574	0,356	71,5	7,25
14	0,822	0,152	48,7	4,93	31,0	0,536	0,392	72,3	7,33
15	0,814	0,158	50,0	5,07	31,25	0,497	0,422	72,8	7,38
16	0,804	0,164	51,2	5,19	31,35	0,464	0,464	72,9	7,39
17	0,796	0,170	52,4	5,31	—	—	—	—	—

так как  $\Delta V_1 = \Delta V_3 = 0$ , а  $\Delta V_2 = \Delta V_1$ . Значение  $d_{CO_2}^c$  определяется из справочных данных по температуре конденсации углекислоты во включении CO<sub>2</sub> гомогенного происхождения.

По определенной  $d_{CO_2}^c$  и температуре гомогенизации включения H<sub>2</sub>O на *PT*-диаграмме CO<sub>2</sub> находятся соответствующая изохора и точка на ней с координатой искомого давления. Для точного определения изохоры CO<sub>2</sub> пользуются табл. 19. К найденной величине давления следует прибавить значение парциального давления водного пара  $\Delta P$ , находящегося в смеси с углекислотой в момент консервации включения.

Способ определения давления по включениям CO<sub>2</sub> гомогенного захвата дает результаты удовлетворительной точности. Ошибки могут возникать в основном вследствие неточности измерений температуры гомогенизации включения H<sub>2</sub>O, температуры частичной гомогенизации включения CO<sub>2</sub> и растворимости H<sub>2</sub>O в CO<sub>2</sub> при высоких температурах и давлениях.

Погрешности определения температур гомогенизации включений водных растворов с помощью хорошо выверенной термокамеры не превышают  $\pm 1$ — $2^\circ$  С. Согласно *PT*-диаграмме таким ошибкам может отвечать отклонение в давлении, равное долям мегапаскаля (нескольким атмосферам), что может не приниматься во внимание.

Более значительные погрешности может дать неточность фиксации температуры исчезновения газовой (или жидкой) фазы во включении CO<sub>2</sub>. Анализ *PT*-диаграммы, ограниченной координатами  $300^\circ$  С и 100 МПа, показывает, что одной величине ошибки в определении температуры гомогенизации включения CO<sub>2</sub> отвечают разные ошибки в

определении давления. Для полей диаграммы, ограниченных изохорами, которые берут начало от кривой фазового равновесия и разветвляются вправо и влево от нее в температурных точках  $0-28^{\circ}\text{C}$ , погрешность в температуре на  $0,5^{\circ}$  приводит к ошибкам, которые составляют  $2-3\%$  измеренного давления. В поле, расположенном между изохорами, которые отходят от кривой фазового равновесия в точках с ординатами  $28-31,4^{\circ}\text{C}$ , ошибки в определении давления будут значительными вследствие того, что небольшому интервалу температур гомогенизации включений ( $3-2^{\circ}$ ) отвечает значительная площадь поля между изохорами, которые расходятся под большим углом. Ошибка в таком случае может достигнуть  $10-15\%$  на  $0,5^{\circ}$ .

Неточность определения растворимости воды в газовой надкритической углекислоте увеличивает общую погрешность измерений давления. Она составит  $3-5\%$ , если использовать включения, которые гомогенизируются при температурах ниже  $28^{\circ}\text{C}$ , и допускать точность определения растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CO}_2 \pm 1\%$ .

### Графический метод определения давления и температуры

Зависимость давлений и температур от состава и общего удельного объема смесей  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  [193], а также от взаиморастворимости  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при высоких  $P$  и  $T$  [136] позволяют предложить графический метод нахождения параметров гомогенной закрытой системы ( $P_{\text{гом}}$  и  $T_{\text{гом}}$  включения в минерале) известного состава  $X$  и наполнения  $F$ . Построение диаграммы  $F - T_{\text{гом}}$  для растворов  $\text{CO}_2$  кроме теоретического имеет и практическое значение, так как температура гомогенизации большинства сложных включений  $\text{CO}_2$  не может быть измерена обычным нагреванием вследствие взрывания вакуолей до достижения гомогенного состояния. По соотношению фаз во включении (или автоклаве) с помощью диаграммы  $F - T_{\text{гом}}$  определяются давление и температура гомогенизации без применения нагревания. Предлагаемый метод может быть полезен в экспериментальных работах с  $\text{CO}_2$ .

Закрытая система автоклава, применявшаяся в опытах по исследованию  $PT$ -зависимости [193], может считаться полностью тождественной сложным включениям  $\text{CO}_2$ , имеющим соответственно равные состав и наполнение. Ход изменений  $P$  и  $T$  такой системы можно изобразить с помощью кривой  $AB$  (рис. 88), нижняя часть которой отвечает двухфазовому равновесию жидкость — газ, а верхняя — зависимости термодинамических параметров в однофазовой среде. Точка  $C$ , разграничивающая обе ветви кривой, будет отвечать условиям момента гомогенизации системы. В случае сравнительно большой общей плотности системы местоположение указанной точки экспериментально фиксируется некоторой областью перегиба кривой  $AB$ . Однако эта область довольно широкая и неясно выражена, поэтому на ней невозможно установить определенную точку, соответствующую моменту гомогенизации. Решению такой задачи помогают графические

построения, основанные на данных исследования растворимости [136].

$PTX$ -диаграмма системы  $H_2O - CO_2$  с проекциями изотермических и изобарических сечений приведена на рис. 51. Для наших целей важны разрезы постоянного состава. Один из таких  $PT$ -разрезов  $X_1$  изображен на рис. 88.

Кривая  $DE^{14}$  отвечает пересечению куполовидной поверхности двухфазового равновесия плоскостью постоянного состава  $X_1$ . Кривая  $AB$  и  $PT$ -разрез характеризуются одинаковым составом ( $X_1 = 10\% CO_2$ ). Таким образом, точка пересечения  $C$  кривой  $AB$  и линии  $DE$  разреза соответствует условиям гомогенизации закрытой системы (автоклава или включения).

Каждая точка кривой постоянного состава  $DE$  отвечает определенному удельному объему системы (что отображается ее наполнением жидкой фазой при данной температуре). Следовательно, в пределах соотношения составов ( $H_2O : CO_2 = 90 : 10$ ) возможно построение бесчисленного множества кривых  $PT$  для разного наполнения и нахождение в местах пересечения их с кривой  $DE$  соответствующих

Рис. 88. Проекция на плоскость  $PT$   $PTX$ -диаграммы  $H_2O - CO_2$ , составленной по данным Н. И. Хитарова и С. Д. Малинина [193, 194]:

$X_1, X_2, X_3$  — проекции разрезов постоянных общих составов системы, соответствующих массовым соотношениям  $H_2O$  и  $CO_2$  (в %): 90 : 10; 79 : 30; 50 : 50;

$X'_1, X'_2, X'_3$  — кривые изменения давления при нагревании системы  $H_2O + CO_2$  различного наполнения водой (числитель) и содержания углекислоты (знаменатель);  $AC$  —  $PT$ -зависимость системы до ее гомогенизации,  $CB$  — после гомогенизации (в жидкую или газовую фазу);  $H_2O, CO_2, K_{H_2O}, K_{CO_2}$  — кривые двухфазового равновесия чистых компонентов и их критические точки;

$K_{H_2O}K''$  — критическая кривая смесей  $H_2O + CO_2$ ;  $K_1, K_2$  — критические точки смесей состава  $X_1$  и  $X_2$ ;  $K, K_3$  — критические точки смесей, полученные по графику  $PX$  С. Д. Малинина [136]

значений температур и давлений гомогенизации. Для примера на рис. 88 приведены только три  $PT$ -разреза ( $X_1, X_2, X_3$ ) и некоторые из кривых  $PT$ -зависимости ( $X'_1, X'_2$  и  $X'_3$ ).

Согласно опубликованным результатам рассчитаны кривые  $F - T_{гом}$  (рис. 89) для систем, содержания  $CO_2$  в которых равны, %: 5 ( $F_{H_2O} = 50 \div 60\%$ ), 10 ( $F = 20 \div 60$ ), 15 ( $F = 50 \div 60$ ), 20, 30 и 40 ( $F = 20 \div 50$ ) и 50 ( $F_{H_2O} = 20 \div 40\%$ ). Внешняя куполовидная

<sup>14</sup> Под  $DE$  подразумевается на графике сложная кривая  $X_1$ , проходящая через точки  $DK_1CE$ .

кривая и расположенные ниже отрезки кривых (обозначены толстыми линиями) показывают зависимость  $F - T_{\text{гом}}$  соответственно для чистой воды и включений, содержащих различные массовые количества  $\text{CO}_2$  (в %).  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — температура гомогенизации включений  $\text{H}_2\text{O}$  с критическим наполнением. Кривая, отходящая вниз от точки  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , — линия критических температур и наполнений гомогенизации смесей  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Тонкие сплошные линии — изобары. При построениях использовались дополнительные изобарические разрезы РТХ-диаграммы. Изобары найдены путем интерполяции.

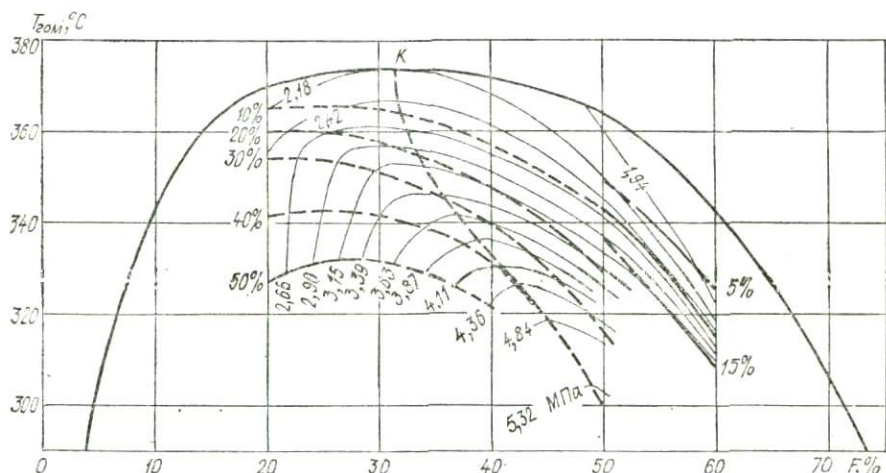


Рис. 89. Зависимость температуры гомогенизации сложных включений  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) от степени наполнения водой и содержания углекислоты

Диаграмма  $F - T_{\text{гом}}$  является неполной вследствие ограниченности экспериментальных данных. Точность нанесения кривых сравнительно невелика (погрешности температур, не учитывая ошибок измерений опытов, составляют около  $\pm 2 \div 5^\circ \text{C}$ , давлений  $\pm 0,5 \div 1,0 \text{ МПа}$ ). Последнее обусловлено недостаточным числом измерений растворимости, особенно в области перегиба куполовидной поверхности, где интерполяция очень затруднительна. Детализация и точность экспериментальных измерений позволяют графическим методом определять достаточно надежно температуры и давления гомогенизации.

Сложные включения  $\text{CO}_2$  содержат фазы: водный раствор ( $L_1$ ) — жидкая углекислота ( $L_2$ ) — газ (G), находящиеся в различных объемных соотношениях. По количеству жидкой углекислоты можно рассчитывать общее массовое содержание  $\text{CO}_2$  (в %) в вакуоли. Последнее необходимо для нахождения  $T_{\text{гом}}$  и  $P_{\text{гом}}$  по графику  $F - T_{\text{гом}}$ . Если не учитывать ничтожное в условиях комнатных температур влияние объемного эффекта растворения  $\text{CO}_2$ , количества воды в паровой фазе и терморасширения жидкой фазы в пределах температур  $0 - 4$  и  $4 - 15^\circ \text{C}$ , то для водных растворов  $\text{CO}_2$ , согласно опубликованным результатам О. Хехнеля [222], можно рассчитать соотношения объемов  $L_1 : L_2 : G$ . На рис. 90 показаны результаты расчета для температур

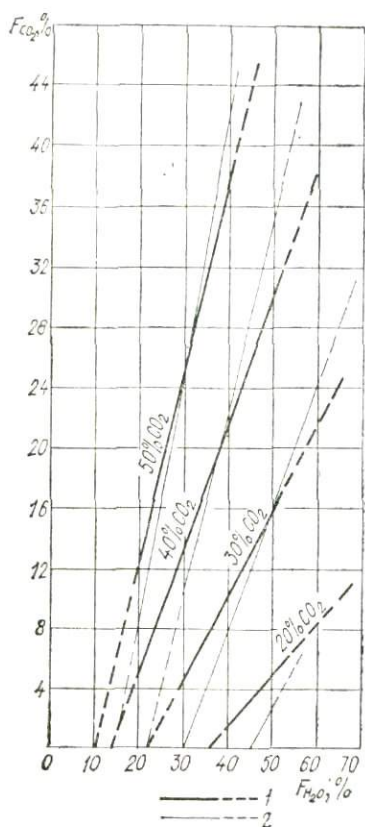


Рис. 90. Зависимость общего содержания углекислоты во включениях от наполнения их водой и жидкой углекислотой:

1 — для 0° С; 2 — для +15° С; промежуточные значения содержания  $CO_2$  находятся интерполированием

увеличением количества  $CO_2$  при постоянном наполнении и б) с увеличением наполнения при постоянной концентрации  $CO_2$ , за исключением систем, содержащих меньше 5%  $CO_2$  и гомогенизирующихся в жидкую фазу (что обусловлено перевесом влияния изменения  $T_{гом}$  над изменением абсолютного количества  $CO_2$ ).

3. Критическое наполнение (подобно системе  $H_2O - NaCl$ ) возрастает с увеличением содержания  $CO_2$ . При низких концентрациях углекислоты оно близко к  $F_{кр}$  для воды (31,3%), при высоких — приближается к  $F_{кр}$  для  $CO_2$  (45,0%).

4. Дополнительные построения проекций разрезов  $PТХ$ -диаграммы показывают, что: а) критическая кривая системы  $H_2O - CO_2$  на изобарических разрезах занимает (по координате температур) наиболее высокое положение; б) наоборот, на разрезах постоянно-

0 и 15° С. Общее содержание углекислоты определялось суммированием количества ее во всех фазах включения, находящихся в условиях данной температуры и внутреннего давления газовой фазы  $CO_2$ .

Диаграмма  $F - T_{гом}$  может быть использована для определения  $T_{гом}$  и  $P_{гом}$  реальных сложных включений  $CO_2$ , если концентрация солей в растворах включений незначительна. Общие закономерности, полученные для гипотетических включений  $H_2O + CO_2$ , по-видимому, сохраняются и для природных систем-включений в минералах с повышенным содержанием солей. В частности, они подтверждают полученное опытным путем в термокамерах снижение температур гомогенизации сложных включений  $CO_2$  в топазе (Урал) [63] и в кварце (Вольфь) [178].

Предложенный графический метод определения температур и давлений гомогенизации закрытых систем  $H_2O - CO_2$  и диаграмма  $F - T_{гом}$  для сложных включений  $CO_2$  (в пределах наполнения  $H_2O$  от 20 до 40% и содержания  $CO_2$  от 10 до 50%) позволяют сделать следующие выводы:

1. Температуры гомогенизации в жидкую и газовую фазы снижаются с повышением содержания углекислоты.

2. Давление гомогенизации возрастает в таких случаях: а) с увеличением количества  $CO_2$  при постоянном наполнении и б) с увеличением наполнения при постоянной концентрации  $CO_2$ , за исключением систем, содержащих меньше 5%  $CO_2$  и гомогенизирующихся в жидкую фазу (что обусловлено перевесом влияния изменения  $T_{гом}$  над изменением абсолютного количества  $CO_2$ ).

3. Критическое наполнение (подобно системе  $H_2O - NaCl$ ) возрастает с увеличением содержания  $CO_2$ . При низких концентрациях углекислоты оно близко к  $F_{кр}$  для воды (31,3%), при высоких — приближается к  $F_{кр}$  для  $CO_2$  (45,0%).

4. Дополнительные построения проекций разрезов  $PТХ$ -диаграммы показывают, что: а) критическая кривая системы  $H_2O - CO_2$  на изобарических разрезах занимает (по координате температур) наиболее высокое положение; б) наоборот, на разрезах постоянно-

го состава точки критической кривой располагаются ниже максимума кривых (по оси температур). Эта особенность обусловлена непропорциональным распределением углекислоты между жидкой и газовой фазами при различных температурах. Вследствие этого уменьшение наполнения включений на 5—15% по сравнению с  $F_{кр}$  (при постоянном содержании  $CO_2$ ) приводит к повышению температур гомогенизации в газовую фазу. Дальнейшее уменьшение наполнения сопровождается (подобно включениям чистой воды) снижением температур гомогенизации.

### **Определение давлений с применением методов термометрии, криометрии и декрептометрии**

Возможные варианты расчета давлений, существующих во включениях при их гомогенизации, с привлечением данных термометрического и криометрического анализа рассмотрены Ю. А. Долговым, Л. Ш. Базаровым и И. Т. Бакуменко [51]. Метод растрескивания для целей барометрии применяли В. Б. Наумов и С. Д. Малинин [151]. Более результативными в обоих случаях считаются сложные включения углекислоты.

В работе [51] детализируются на конкретных примерах способы расчета давлений, упоминавшиеся выше. Для отождествления состояния включения с хорошо изученной в координатах  $PT$  системой необходимы удовлетворительные сведения о составе содержимого вакуоли. Чем точнее такие сведения, тем более близкую эталонную систему можно выбрать и тем точнее будут результаты. Авторы находят общую концентрацию солевых компонентов ( $NaCl$ -эквивалент), соотношение воды (раствора) и углекислоты во включениях, применяя известные методы термо- и криометрии. Для нахождения давлений служат построенные по известным экспериментальным данным эталонные диаграммы [176, 251]. Предлагаемый способ может совершенствоваться в результате расширения комплекса применяемых косвенных и прямых методов изучения состава включений.

Давление в момент взрыва включений при нагревании их в термокамерах не соответствует условиям кристаллизации. Несмотря на то что экспериментально полученное предельное давление отвечает какой-то определенной средней величине, его значение может колебаться в очень широких пределах, о чем упоминается в работе [151]. Учитывая неопределенность этого параметра и другие погрешности измерений, по-видимому, способ нахождения давления в среде кристаллизации по начальной температуре массовой декрепитации существенно ограничен в практическом использовании.

### **Расчет давлений по верхним пределам температур минералообразования**

Состояние системы-включения, если изучен состав его, может экстраполироваться по известной эталонной диаграмме в области высоких термодинамических параметров. Косвенно полученные

данные о температурах существования или кристаллизации минералов с изучаемыми включениями позволяют находить развиваемое веществом внутривакуольное давление.

Известны примеры расчета давлений таким способом по включениям существенно газовым и повышенной плотности, содержащим  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $(\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl})$ ; метод совмещенных  $PT$ -диаграмм также может быть отнесен к данной группе.

Давление внутри существенно газового включения в момент гомогенизации может приниматься за минимальное давление минералообразования. Максимально возможное давление рассчитывается соответственно верхнему температурному пределу минералообразования. Например, для пегматитов пределами температур могут быть, с одной стороны, температура гомогенизации включения, с другой — начало кристаллизации пегматита из расплава ( $700^\circ\text{C}$ , по Ферсману) или же  $\alpha - \beta$ -переход кварца ( $600 - 575^\circ\text{C}$ ).

Однако давление внутри включения в момент гомогенизации в связи с присутствием паров воды и других газовых компонентов не всегда соответствует упругости насыщенного пара воды или раствора при данной температуре. Наличие иных газовых компонентов хорошо устанавливается при вскрывании включений в жидкой среде. Относительное увеличение (или уменьшение) газового пузырька позволяет судить об общем удельном объеме смеси и давлении при данных условиях.

Если давление внутри включения, объем и температура при комнатных условиях и в момент гомогенизации соответственно отвечают  $P_1$ ,  $W_1$ ,  $T_1$  и  $P_2$ ,  $W_2$ ,  $T_2$ , а после вскрывания включения —  $P_3$ ,  $W_3$ ,  $T_3$ , то согласно законам идеального газа:

$$P_1 W_1 = P_3 W_3;$$

$$P_1 V = RT_1;$$

$$P_2 V = RT_2,$$

откуда

$$P_1 = \frac{W_3 P_3}{W_1}; \quad (15)$$

$$V = \frac{RT_1}{P_1};$$

$$P_2 = \frac{RT_2}{V}. \quad (16)$$

Подставив в уравнение (15) и (16) вместо  $P_1$  и  $V$  соответствующие выражения, находим

$$P_2 = \frac{T_2 W_3 P_3}{T_1 W_1}.$$

К полученному значению  $P_2$  следует прибавить величину парциального давления водного пара при данной температуре, возникающего за счет жидкой фазы включения:  $P = P_2 + P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Если известен состав газа, содержащегося во включении, то расчеты лучше производить по уравнению для реальных газов.

Расчет показывает, что ошибки измерений давлений данным способом достигают  $\pm 10$ — $15\%$ . Низкая точность определений в основном обусловлена малой точностью измерений объема включений (около  $\pm 15\%$ ).

Подобно существенно газовым, включения  $\text{CO}_2$  с плотностью, приближающейся к  $1 \text{ г/см}^3$ , могут дать информацию о давлениях в флюидной среде при метаморфизме или кристаллизации минералов из расплава. На соответствующих изохорах, продолжающихся прямолинейно в область высоких *PT*-параметров, по предполагаемым или известным температурам определяется давление. Таким способом получены давления кристаллизации дистена из метаморфических пород и пегматитов Восточного Забайкалья [52]. Э. Реддер [241] рассчитал давление во включениях в оливине подулей из базальтов при температуре  $1200^\circ \text{C}$ ; оно составляет  $250$ — $500 \text{ МПа}$ .

В работах В. Б. Наумова [149] и других исследователей для барометрии используются сингенетичные включения водных флюидов и магматического расплава, а также предположительно раскристаллизованные магматические включения с фазой водного раствора. Как и в рассмотренном выше способе, изохора рассчитанной плотности продолжается до температурной точки начала плавления или завершения кристаллизации содержимого включения; по координатной оси диаграммы находится соответствующее данной температуре давление.

Не возражая против правомерности практического использования перечисленных методов барометрии, можно лишь заметить, что возможное усложнение состава флюида за счет легкорастворимых в воде компонентов в процессе его выделения из расплава может нарушить предполагаемую картину изменений термодинамических параметров по существенно водному эталону, особенно если учитывать очень высокие температуры. Также необходимо четкое доказательство аутигенности фазового состава используемых включений.

Особенности барометрии минералогенеза по включениям состава  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  уже рассматривались нами (см. с. 189). К сожалению, для таких систем-включений нет необходимых экспериментальных исследований, а высокая плотность их не позволяет пользоваться приближенными зависимостями термодинамических параметров.

Метод совмещенных *PT*-диаграмм принципиально применим на практике, но в зависимости от степени взаимной индифферентности веществ имеет ограниченные пределы использования. Это в какой-то мере относится и к включениям  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Важно, однако, не превышать их возможности и реально оценивать получаемые параметры. Например, полная взаимная индифферентность водного раствора и углекислоты предполагалась при определении давлений, существовавших во время кристаллизации кварца (Южный Урал) [122]. Но полученные результаты очень высоки ( $200$ — $250 \text{ МПа}$  и  $470$ — $550^\circ \text{C}$ ), чтобы, учитывая экспериментальные данные для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , можно было допустить полную несмешиваемость фаз при таких условиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимарин И. П., Петрикова М. Н. Неорганический ультрамикрoанализ.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 151 с.
2. Аншелес О. М. Некоторые наблюдения над ростом и растворением микроскопических кристаллов гипосульфата.— Учен. зап. Ленингр. ун-та. Сер. геол.-почв. наук, 1939, 21, вып. 5, с. 1—10.
3. Арнауттов Н. В., Никитина Е. И. Применение микроспектрального анализа при изучении акцессорных минералов.— В кн.: Минеральные микровключения. М.: Наука, 1965, с. 36—41.
4. Базаров Л. Ш. Установка для замораживания включений в минералах.— В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1966, т. 4, с. 231—234.
5. Базаров Л. Ш. Микротермокамера для высокотемпературных исследований включений в минералах.— Геология и геофизика, 1968, № 8, с. 140—142.
6. Бакуменко И. Т. К определению показателей преломления содержимого включений в минералах на федоровском столике.— В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1964, т. 2, с. 297—314.
7. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук.— М., 1971.— 50 с.
8. Белянкин Д. С. Кристаллооптика.— М.: Госгеонздат, 1949.— 126 с.
9. Бершов Л. В. Атомарный водород и метан в некоторых природных минералах.— Геохимия, 1970, № 10, с. 1275—1278.
10. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 125—278.
11. Борисенко А. С. Определение карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений методом криометрии.— В кн.: Минералогия эндогенных образований (по включениям в минералах). Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд.-во, 1975, с. 98—104.
12. Братушь М. Д. Минералого-геохимические особенности формирования пегматитов Корсунь-Новомиргородского плутона (по газовой-жидким включениям): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Львов, 1975.— 24 с.
13. Варгафтик Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.— 720 с.
14. Вельчев В. Н., Мельников Ф. П. Опыт применения микроскопа со столиком Кофлера для термо- и криометрических исследований жидких включений в некоторых минералах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, с. 123—128.
15. Вернадский В. И. Минералогия.— 3-е изд.— М., 1910. Вып. 1.— 344 с.
16. Вертушков Г. Н., Соколов Ю. А., Попов В. А. Жильный кварц некоторых золоторудных месторождений Урала.— Тр. Ин-та геологии и геохимии Урал. фил. АН СССР, 1970, вып. 86, с. 38—43.
17. Воано В. Г. Изменение методики Энса анализа газов, заключенных в пузырьках в стекло.— Оптико-мех. пром-сть, 1937, № 2, с. 38—45.
18. Возняк Д. К. Физико-химическая характеристика минералообразующих растворов периода формирования занорышей пегматитов Волини: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1971.— 24 с.

19. *Возняк Д. К., Галабурда Ю. А.* Установка для криометрического исследования включений в минералах.— *Минерал. сб. / Льв. ун-т, 1977, № 31, вып. 1, с. 63—65.*
20. *Возняк Д. К., Калюжный В. А.* Пресобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Вольны).— *Докл. АН СССР, 1973, 212, № 5, с. 1192—1195.*
21. *Возняк Д. К., Калюжный В. А.* Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Вольны).— *Минерал. сб. / Льв. ун-т, 1976, № 30, вып. 2, с. 41—54.*
22. *Возняк Д. К., Калюжный В. А.* Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Вольны).— *Минерал. сб. / Льв. ун-т, 1976, № 31, вып. 1, с. 22—30.*
23. *Возняк Д. К., Лазаренко Е. К., Павлишин В. И.* Новый генетический тип кварца — скелетные кристаллы с включениями угледородов.— В кн.: *Региональная и генетическая минералогия.* Киев : Наук. думка, 1978, вып. 2, с. 15—26.
24. *Волохов И. М.* К оценке точности термобарогеохимических реконструкций условий образования магм и магматических минералов.— *Геология и геофизика, 1975, № 1, с. 12—19.*
25. *Вульчин Е. И.* Физико-химическая интерпретация термометрических измерений методом гомогенизации включений.— *Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1951, № 5, с. 267—290.*
26. *Вульчин Е. И., Ермаков Н. П.* О влиянии концентрации растворов включений при термометрических определениях и о диаграммах VТХ системы силикат — вода.— В кн.: *Минералогическая термометрия и барометрия.* М. : Наука, 1965, с. 95—99.
27. *Галактионова Н. А.* Водород в металлах.— М. : *Металлургия, 1967.*— 304 с.
28. *Гасоян М. С.* ИК-спектроскопия жильного кварца и ее применение для определения условий образования оловорудных месторождений : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1971.— 24 с.
29. *Гегузин Я. Е.* Механизм и кинетика преобразования формы включений в кристаллах.— В кн.: *Проблемы современной кристаллографии.* М. : Наука, 1975, с. 110—127.
30. *Генкин А. Д., Королев Н. В.* Определение небольших зерен минералов в рудах.— *Геология рудн. месторождений, 1961, № 5, с. 64—79.*
31. *Гигашивили Г. М.* Первичные газово-твердые включения в кварцах из пегматитов Вольны.— *Минерал. сб. / Льв. ун-т, 1969, № 23, вып. 4, с. 338—404.*
32. *Гигашивили Г. М.* Определение концентрации растворов «сотовых» включений в кварце пегматитов Украины криометрическим, рефрактометрическим и расчетным методами.— В кн.: *Тез. докл. 4-го регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования.* Ростов-н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1973, с. 159—160.
33. *Гирифельдер Д., Кероисс П., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 929 с.
34. *Говоров И. Н.* Физико-химические свойства водных растворов в глубинных условиях и пневматолитовая стадия в рудообразующем процессе.— В кн.: *Проблемы постмагматического рудообразования.* Прага : Изд-во Чехосл. АН, 1965, т. 2, с. 512—517.
35. *Голосов С. И., Долгов Ю. А., Молчанов В. И., Шугурова Н. А.* О выделении водорода при тонком измельчении минералов.— В кн.: *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии.* Новосибирск : Наука, 1966, с. 220—226.
36. *Гончаров В. И., Сидоров А. А.* Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования.— М. : Наука, 1979.— 207 с.
37. *Григорьев Д. П.* К вопросу о различии первичных и вторичных жидких включений в минералах.— *Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1948, № 2, с. 75—81.*
38. *Григорьев Д. П.* Некоторые явления генезиса минералов в жилах.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 3, с. 177—197.*
39. *Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов.— Львов : Изд-во Льв. ун-та, 1961.— 281 с.
40. *Григорьев Д. П.* Предисловие.— В кн.: *Генезис минеральных индивидов и агрегатов.* М. : Наука, 1966, с. 5—6.
41. *Грошенко А. Р.* Развитие техники исследования включений минералообразующих сред методом гомогенизации.— В кн.: *Минералогическая термометрия и барометрия.* М. : Наука, 1968, кн. 2, с. 95—97.

42. *Грушкин Г. Г.* Температуры образования кварцев месторождения Аурахмат.— Изв. АН УзССР, 1948, 2, с. 36—46.
43. *Грушкин Г. Г.* Некоторые итоги изучения температур образования кварцев и флюоритов.— Тр. Ин-та геологии АН УзССР, 1949, 4, с. 124—141.
44. *Грушкин Г. Г.* Газово-жидкие включения как минералогический манометр.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1953, ч. 82, вып. 2, с. 125—137.
45. *Грушкин Г. Г.* Некоторые вопросы генезиса минералов.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1960, № 4, с. 71—81.
46. *Грушкин Г. Г., Приходько П. А.* Об изменении химического состава, концентрации и pH газово-жидких включений в ряде последовательных генераций флюорита.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1952, ч. 81, вып. 1, с. 120—126.
47. *Грынъкив З. С., Калужный В. А.* Некоторые методы химического анализа жидких включений в минералах.— Тр. ВНИИСИМСа, 1966, 9, с. 27—37.
48. *Добрещова И. Л.* Определение солевого состава жидких включений методом криометрии.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наук. думка, 1968, кн. 2, с. 64—69.
49. *Долгов Ю. А.* Особенности генезиса высокотемпературных кварцев.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1955, № 9, с. 85—89.
50. *Долгов Ю. А.* Термодинамические особенности формирования гранитных камерных пегматитов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук.— М., 1968.— 48 с.
51. *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. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 9—17.
52. *Долгов Ю. А., Макагон В. М., Соболев В. С.* Жидкие включения в дистене из метаморфических пород и пегматитов Мамского района (Северо-Восточное Забайкалье).— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 2, с. 444—447.
53. *Долгов Ю. А., Симонов В. А.* Исследование газово-жидких включений при нагревании выше температур гомогенизации.— В кн.: Термобарогеохимия и генетическая минералогия. Новосибирск.: Наука, 1975, с. 121—123.
54. *Долгов Ю. А., Шугурова Н. А.* Состав газов из индивидуальных включений различных минералов.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 1, с. 290—298.
55. *Долгов Ю. А., Шугурова Н. А.* Результаты исследования газов из включений в лунных стеклах.— В кн.: Лунный грунт из моря Изобилия. М.: Наука, 1974, с. 356—362.
56. *Доломанова Е. И., Бершова Л. В., Гасоян М. С.* Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 6, с. 68—74.
57. *Доломанова Е. И., Бозоявленская И. В., Боярская Р. В., Лосева Т. И.* К вопросу о физико-химических условиях формирования месторождений касситерит-кварцевой формации по данным газово-жидких включений в минералах.— Новые данные о минералах СССР, 1979, вып. 28, с. 58—78.
58. *Дручок Л. П., Калужный В. А.* Микроспектральный метод изучения состава твердых фаз включений в минералах.— Тез. респ. совещ. Львов, 1975, с. 72—73.
59. *Елисеев Н. А.* О пневматолитовой кристаллизации минералов.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1960, № 14, с. 50—79.
60. *Ермаков Н. П.* Температуры образования гидротермальных оптических минералов Средней Азии.— Сов. геология, 1944, № 1, с. 28—45.
61. *Ермаков Н. П.* Происхождение и классификация жидких включений в минералах.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1948, № 2, с. 53—73.
62. *Ермаков Н. П.* Критерии познания генезиса минералов и среда рудообразования.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1949, № 3, приложение 1-е, с. 68.
63. *Ермаков Е. П.* Исследование минералообразующих растворов.— Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1950.— 460 с.
64. *Ермаков Н. П.* Включения маточных растворов в минералах и их значение для теории и практики.— Тр. ВНИИПа, 1957, 1, вып. 2, с. 173—175.
65. *Ермаков Н. П.* Микровключения в минералах—источник научной информации о физико-химических условиях глубинного рудообразования.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 1, с. 13—27.
66. *Ермаков Н. П.* Происхождение и генетическая классификация нормальных и

- аномальных включений растворов и расплавов в минералах. — В кн.: Тез. докл. 3-го Всесоюз. совещ. (9—15 сент., 1963, Москва). М.: ВНИИСИМС, 1968, с. 19—21.
67. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. — М.: Недра, 1972. — 375 с.
  68. *Ермаков Н. П.* Температура томогенеза и декрепитация включений в познании динамики процессов глубинного минералообразования. — В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1976, с. 5—13.
  69. *Ермаков Н. П.* Методика динамической фазометрии включений минералообразующих сред. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980, с. 5—11.
  70. *Ермаков Н. П., Долгов Ю. А.* Термобарогеохимия. — М.: Недра, 1979. — 270 с.
  71. *Ермаков Н. П., Калюжный В. А.* О возможности выявления истинных температур минералообразующих растворов. — Тр. ВНИИСИМСа, 1957, 1, вып. 2, с. 41—51.
  72. *Жовтуля Б. Д.* Исследование включений в кварце липаритовых туфов Берегового холмогорья. — Минерал. сб. / Льв. ун-т, 1976, № 30, вып. 1, с. 60—64.
  73. *Заварицкий А. Н., Соболев В. С.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. — М.: Госгеолиздат, 1961. — 383 с.
  74. *Захарченко А. И.* Результаты изучения жидких включений в горном хрустале Памира. — Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1950, № 4, с. 167—187.
  75. *Захарченко А. И.* К вопросу о природе гидротермальных растворов. — Сов. геология, 1953, № 1, с. 73—76.
  76. *Захарченко А. И.* Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. — М.: Госгеолтехиздат, 1955. — 105 с.
  77. *Захарченко А. И., Москалюк А. А.* О химических анализах газовой-жидких включений в минералах методом водной вытяжки. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 1, с. 326—332.
  78. *Зацixa Б. В.* Постмагматическая минерализация гранитов Каменных Могил (Приазовье). — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972, с. 178—184.
  79. *Икорщикова Н. Ю.* Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. — М.: Наука, 1975. — 222 с.
  80. *Икорский С. В.* Органическое вещество в минералах изверженных горных пород. — Л.: Наука, 1967. — 120 с.
  81. *Икорский С. В., Евсукья Е. А.* О сорбции CO<sub>2</sub> при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице. — Геохимия, 1975, № 11, с. 1712—1719.
  82. *Калюжный В. А.* Измерение показателей преломления свободных жидкостей и маточных растворов, заключенных в минералах, на столике Федорова. — Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1954, № 8, с. 315—344.
  83. *Калюжный В. А.* Жидкие включения в минералах как геологический барометр. — Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1955, № 9, с. 64—84.
  84. *Калюжный В. А.* К практической проверке точности метода измерений светопреломления веществ, заключенных в минералах, на столике Федорова. — Учен. зап. Льв. ун-та. Сер. геол., 1955, 35, вып. 8, с. 187—193.
  85. *Калюжный В. А.* К вопросу о герметичности жидких включений. Тр. ВНИИПа, 1958, 2, вып. 2, с. 113—117.
  86. *Калюжный В. А.* К изучению состава минералов «узников» многофазовых включений. — Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1958, № 12, с. 116—128.
  87. *Калюжный В. А.* Усовершенствованная микротермокамера для анализа жидких включений. — Тр. ВНИИПа, 1958, 2, вып. 2, с. 43—47.
  88. *Калюжный В. А.* Методы выявления богатых фазовых включений у минералов. — К.: Вид-во АН УРСР, 1960. — 168 с.
  89. *Калюжный В. А.* Исследования минералообразующих сред по включениям в минералах. — Материалы Комис. минералогии и геохимии Карпато-Балк. геол. ассоц., 1961, № 1, с. 159—173.
  90. *Калюжный В. А.* Оптические и термометрические исследования включений стекла в фенокристаллах гялодацитов Закарпатья. — Докл. АН СССР, 1965, 160, № 2, с. 438—441.

91. *Калюжный В. А.* Перенасыщение жидких включений в минералах и его генетическое значение.— *Минерал. сб.* / Льв. ун-т, 1971, № 25, вып. 2, с. 124—131.
92. *Калюжный В. А.* Новые приборы для исследования включений минералообразующих флюидов и принципы их действия.— В кн.: Тез. докл. 4-го регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1973, с. 285—286.
93. *Калюжный В. А.* Основы информации включений флюидов о генезисе минералов.— В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар: Изд-во Комифил. АН СССР, 1976, с. 69—70.
94. *Калюжный В. А.* Современное состояние изученности проблемы «Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах).»— В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). Киев: Наук. думка, 1978, с. 3—16.
95. *Калюжный В. А.* Наблизжена VTX-діаграма системи  $H_2O - NaCl$  та її значення для дослідження флюїдних включень.— *Доп. АН УРСР. Сер. Б*, 1978, № 4, с. 302—305.
96. *Калюжный В. А., Йорши З. И.* О рентгенометрическом исследовании микроколичеств минералов.— *Минерал. сб.* / Льв. геол. о-во, 1962, № 16, с. 403—407.
97. *Калюжный В. А., Ковалишин З. И.* О закономерностях распределения углеродсодержащих газов в околопегматитовых гранитах и кварце занорышевых пегматитов УКШ.— В кн.: Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и паратгенезисам минералов. Киев: Наук. думка, 1967, с. 5—21.
98. *Калюжный В. А., Ляхов Ю. В.* Включения касситерита и флюорита в кристаллах из пегматитов Вольни.— *Докл. АН СССР*, 1962, 143, № 5, с. 1182—1185.
99. *Калюжный В. А., Матвиенко А. Д.* Экспрессный метод анализа валового содержания  $CO_2$  включений флюидов в минералах и его практическое применение.— *Минерал. сб.* / Льв. ун-т, 1975, № 29, вып. 3, с. 15—21.
100. *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. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 72—75.
101. *Калюжный В. А., Сворень И. М.* Основы рационального применения методов анализа газовых компонентов флюидных включений (проблема определения водорода).— *Минерал. сб.* / Льв. ун-т, 1979, № 33, вып. 1, с. 35—41.
102. *Калюжный В. А., Сворень 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, 219, № 4, с. 973—976.
103. *Калюжный В. А., Щириця О. С.* До фізико-хімічної характеристики флюїдів  $H_2O + CO_2$ — середовища мінералоутворення поліметалічних жил Нагольного Кряжу (Донбас).— *Геол. журн. АН УРСР*, 1962, 22, вып. 2, с. 29—41.
104. *Карпинский А. П.* О нахождении в минеральных веществах включений жидкого угольного ангидрида.— *Горн. журн.*, 1880, 2, № 4/5, с. 96—117.
105. *Клиа М. О., Леммлейн Г. Г.* К теории определения геологических температур методом взрывания жидких включений в минералах.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1951, ч. 80, № 4, с. 315.
106. *Клиа М. О., Соколова И. Г.* Захват растущим кристаллом эмульсии при кристаллизации из растворов.— *Кристаллография*, 1958, 3, вып. 2, с. 219—224.
107. *Ковалишин З. И.* Влияние измельчаемых минералов на выделение газов из включений.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 31—33.
108. *Конов А. А., Бекман И. К.* О природе газов, выделяющихся при прокаливании горных пород (на примере нефелиновых снетитов Прибайкалья).— *Геохимия*, 1978, № 3, с. 390—397.
109. *Коржинский Д. С.* Общие закономерности постмагматических процессов.— В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага: Изд-во Чехосл. АН, 1965, т. 2, с. 305—315.
110. *Кормушин В. А.* К метрологии метода гомогенизации газово-жидких включений.— *Алма-Ата: Ротапринт Ин-та геол. наук АН КазССР*, 1978.— 58 с.
111. *Кузнецов В. Д.* Кристаллы и кристаллизация.— М.: Гостехиздат, 1954.— 410 с.

112. Лазаренко Е. К., Квасница В. Н., Возняк Д. К. и др. Особенности морфологии и условий образования кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса и Криворожья.— В кн.: Региональная и генетическая минералогия. Киев : Наук. думка, 1978, вып. 1, с. 3—26.
113. Лазаренко Е. К., Павлович В. Н., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия камерных пегматитов Волинии.— Львов : Вища школа, 1973.— 358 с.
114. Леммлейн Г. Г. Классификация жидких включений в минералах.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 88, вып. 2, с. 137—143.
115. Леммлейн Г. Г. Шрамовые включения на кристаллах аметиста.— Тр. Ломоносов. ин-та, 1933, № 6, с. 13—16.
116. Леммлейн Г. Г. О соотношении современного и первоначального объемов жидких включений в минералах.— Докл. АН СССР, 1950, 72, № 4, с. 775—778.
117. Леммлейн Г. Г. Процесс залечивания трещин в кристалле и преобразования формы полостей вторичных жидких включений.— Докл. АН СССР, 1951, 78, № 4, с. 685—688.
118. Леммлейн Г. Г. К теории залечивания трещин в кристалле и равновесной форме отрицательного кристалла.— Докл. АН СССР, 1953, 89, № 2, с. 283—286.
119. Леммлейн Г. Г. Самозалечивания трещин в кристалле.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, 10, с. 158—160.
120. Леммлейн Г. Г. Дополнения по отечественной литературе в книге Ф. Г. Смита «Геологическая термометрия по включениям в минералах». М. : Изд-во иностр. лит., 1956, с. 124—163.
121. Леммлейн Г. Г. Исследования образования жидких включений в кристаллах.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М. : Изд-во АН СССР, 1953, с. 139—140.
122. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов.— М. : Наука, 1973.— 327 с.
123. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Физико-химический анализ жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галита и селенита.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, ч. 84, № 1, с. 47—52.
124. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Влияние концентрации на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, ч. 85, № 3, с. 310—320.
125. Леммлейн Г. Г., Клия М. О. Особенности залечивания трещины в кристалле в режиме снижающейся температуры.— Докл. АН СССР, 1952, 87, № 6, с. 957—960.
126. Леммлейн Г. Г., Клия М. О. Изменения жидких включений под влиянием временного перегрева кристалла.— Докл. АН СССР, 1954, 94, № 2, с. 233—236.
127. Леммлейн Г. Г., Клия М. О. Первичные включения газа в кристаллах.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, ч. 90, № 3, с. 260—265.
128. Леммлейн Г. Г., Клия М. О., Островский И. А. Об условиях образования минералов в пегматитах по данным изучения первичных включений в топазе.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 1, с. 81—83.
129. Лесняк В. Ф. Выявление генезиса некоторых месторождений Северного Кавказа с помощью термометрического анализа включений в минералах: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук.— Львов, 1952.— 24 с.
130. Лесняк В. Ф. Температурные условия образования одного свинцово-цинкового месторождения Кавказа.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1954, № 8, с. 145—160.
131. Ломоносов М. В. О слоях земных.— М. : Гостехиздат, 1949.— 212 с.
132. Лоскутов А. В. О процессе залечивания трещины в кристаллах кварца.— В кн.: К минералогии постмагматических процессов. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1959, с. 178—189.
133. Ляхов Ю. В. Минеральный состав многофазовых включений в морионах из пегматитов Волинии.— Тр. ВНИИСИМСа, 1966, 9, с. 92—100.
134. Ляхов Ю. В. Погрешности при определении давления минералообразования по газово-жидким включениям с галитом, их причины и пути устранения.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 4, с. 385—393.
135. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов / Под ред. В. С. Соболева, В. П. Костопа.— Новосибирск : Наука, 1975.— 232 с.
136. Малинин С. Д. Система  $H_2O - CO_2$  при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1959, № 3, с. 235—245.

137. *Малинин С. Д., Савельева Н. И.* Экспериментальное исследование растворимости  $\text{CO}_2$  в растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  при температурах 25, 50 и 75° и повышенном давлении  $\text{CO}_2$ .— *Геохимия*, 1972, № 12, с. 643—653.
138. *Малышев А. Г.* Определение давлений по газовой-жидким включениям в минералах с газовой фазой высокой плотности.— *Докл. АН СССР*, 1974, **216**, № 3, с. 625—627.
139. *Малчир Г. П., Матвїєнко О. Д., Яринич О. О.* Про генезис заноришевих пегматитів Волині за даними  $\delta \text{C}^{13}$ .— *Геол. журн.*, 1975, 35, вип. 3, с. 91—98.
140. *Маслова И. Н.* Исследование химического состава включений во флюорите ультрамикрометодом.— *Тр. ВНИИПА*, 1958, 2, с. 119—121.
141. *Маслова И. Н.* Ультрамикрохимическое исследование состава жидкой и газовой фаз двухфазовых включений кварцев Вольфий.— *Геохимия*, 1961, № 2, с. 169—173.
142. *Маслова И. Н., Есикова А. Д.* К технике электрометрических методов в ультрамикромикрохимическом анализе.— *Завод. лаб.*, 1965, № 10, с. 1270—1272.
143. *Меланхолин Н. М.* Измерение показателей преломления под микроскопом иммерсионным методом.— *М.; Л.* : Изд-во АН СССР, 1949.— 100 с.
144. *Мельников Ф. П.* Криометрические исследования газовой-жидких включений в минералах.— В кн.: *Методы и аппаратура для исследования включений в минералообразующих средах* М. : Наука, 1980, с. 70—79.
145. *Механохимические явления при сверхтонком измельчении* / Под ред. В. М. Клярковского и В. И. Молчанова.— *Новосибирск* : Изд-во АН СССР, 1971.— 174 с.
146. *Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України* / Под ред. В. А. Каложного.— *К.* : *Наук. думка*, 1971.— 215 с.
147. *Михайлов М. Ю., Шацкий В. С.* Силитовый нагреватель для высокотемпературной микротермокамеры.— В кн.: *Минералогия эндогенных образований*. Новосибирск : Наука, 1974, с. 109—110.
148. *Наумов В. Б.* Результаты проведенных в лабораториях СССР термометрических измерений включений в эталонных образцах кварца.— *Геохимия*, 1976, № 7, с. 1109—1112.
149. *Наумов В. Б.* Определение концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах.— *Геохимия*, 1979, № 7, с. 997—1007.
150. *Наумов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н.* О соотношении температуры образования, гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений.— *Докл. АН СССР*, 1966, **171**, № 1, с. 183—185.
151. *Наумов В. Б., Малинин С. Д.* Новый метод определения давления по газовой-жидким включениям.— *Геохимия*, 1968, № 4, с. 432—441.
152. *Наумов Г. Б., Дорофеева В. А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов.— *Геохимия*, 1975, № 2, с. 248—258.
153. *Наумов Г. Б., Миронова О. Ф., Наумов В. Б.* Соединения углерода во включениях гидротермальных кварцев.— *Геохимия*, 1976, № 8, с. 1243—1251.
154. *Несис Е. И.* Кипение жидкостей.— *М.* : *Наука*, 1973.— 280 с.
155. *Ниггли П.* Магма и ее продукты.— *М.* : *Госгеоиздат*, 1946.— 435 с.
156. *Николаев В. А.* К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса.— В кн.: *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. М. : Изд-во АН СССР, 1955, с. 96—124.
157. *Ольшанский Я. И., Иваненко В. В.* Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов (экспериментальные исследования).— *Тр. Ин-та геологии руд. м-ний, петрографии, минералогии и геохимии*, 1958, вып. 16, 76 с.
158. *Островский И. А.* О диаграмме  $\text{VTX}$  для простейшего случая в системе силикат — вода.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1950, № 5, с. 143—147.
159. *Пашков Ю. Н.* Термометрия по включениям минералообразующих сред.— В кн.: *Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред*. М. : *Наука*, 1980, с. 12—30.
160. *Пашков Ю. Н., Пилоян Г. О.* К вопросам теории декрепитации.— В кн.: *Тез. докл. 4-го регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования*. Ростов н/Д : Изд-во Рост. н/Д ун-та, 1973, с. 292—293.
161. *Петриченко О. Й.* Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід.— *К.* : *Наук. думка*, 1973.— 92 с.

162. *Пизнюр А. В.* Генетическая связь кварцевых жил месторождения Барсукачи с интрузивной гранитов по включениям в минералах.— Тр. ВНИИПа, 1957, 1, вып. 2, с. 135—143.
163. *Пизнюр А. В.* О давлениях при формировании Жирекенского медно-молибденового месторождения (Восточное Забайкалье).— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5, с. 1186—1188.
164. *Пизнюр А. В.* Основы термобарогеохимии (методы барометрии).— Львов: Вища школа, 1973.— 82 с.
165. *Пизнюр А. В.* Основы термобарогеохимии (методы термометрии).— Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1973.— 106 с.
166. *Польковский В. С., Ройзенман Ф. М., Максарева Т. С., Фокеев В. М.* К методике определения давления по включениям в кварце.— Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1963, № 39, с. 92—100.
167. *Рыженко Б. Н.* Ионное равновесие в условиях гидротермального процесса.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965, с. 96—120.
168. *Самойлович Л. А.* Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов.— М.: Тр. ВНИИСИМСа 1969.— 36 с.
169. *Славянский В. Т.* Газы в стекле.— М.: Оборонгиз, 1957.— 142 с.
170. *Сливко М. М.* Об отталкивании и захвате твердых частиц растущими кристаллами турмалина.— В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М.: Наука, 1966, с. 116—121.
171. *Смит Ф. Г.* Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 459—489.
172. *Смит Ф. Г.* Геологическая термометрия по включениям в минералах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 122 с.
173. *Смит Ф. Г.* Физическая геохимия.— М.: Недра, 1968.— 476 с.
174. *Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов.— Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1949.— 329 с.
175. *Справочник по растворимости солевых систем.* — Л.: Госхимиздат, 1961.— Т. 3. 1275—2225 с.
176. *Справочник физических констант горных пород.*— М.: Мир, 1969.— 543 с.
177. *Справочник химика.*— Л.: Госхимиздат, 1951.— Т. 1. 895 с.
178. *Сухорский Р. Ф.* Влияние CO<sub>2</sub> на температуру гомогенизации газовых включений.— Минерал. сб. / Льв. геол. о-во, 1953, № 7, с. 271—280.
179. *Суцеская Т. М.* Недостатки метода водных вытяжек при анализе состава включений.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 80—83.
180. *Тугаринов А. И., Наумов В. Б.* Зависимость температур декрепитации от состава газовой-жидких включений и от прочности минералов.— Докл. АН СССР, 1970, 195, № 1.
181. *Умова М. А., Глебов Р. И., Шибанов П. Н.* Исследование химического состава газообразных включений в кварце из различных месторождений.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, с. 519—522.
182. *Универсальный столбик Е. С. Федорова.*— М.: Изд-во АН СССР, 1953.— 837 с.
183. *Ферсман А. Е.* Достижения советской минералогии и геохимии за последние годы (1929—1934).— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1935.— 101 с.
184. *Ферсман А. Е.* Избранные труды. Пегматиты т. 6.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 742 с.
185. *Хаймов-Мальков В. Я.* Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием.— В кн.: Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 5—39.
186. *Хайбуллин И. Х., Борисов Н. М.* Экспериментальные исследования термических свойств водных и паровых растворов хлоридов натрия и калия при фазовом равновесии.— Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 4, с. 518—523.
187. *Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянц Н. Р.* О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газовой-жидких включений в минералах.— Докл. АН СССР, 1966, 168, № 5, с. 1179—1182.
188. *Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А.* Зависимость поправки температур гомогенизации и взрывания газовой-жидких включений

- в минералах от давления, плотности и состава растворов.— Геология руд. месторождений, 1968, № 3, с. 87—97.
189. Хетчиков Л. Н., Самойлович Л. А. Экспериментальные данные о PFTX-соотношениях в водно-солевых и газовой-водно-солевых системах.— В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 112—120.
  190. Хитаров Д. Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 76—80.
  191. Хитаров Д. Н., Суцеская Т. М. Анализ состава жидкой фазы, включенной в минералах гидротермального генезиса.— В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980, с. 80—108.
  192. Хитаров Д. Н., Учайевский Н. Е. Исследование ошибок, связанных с разными способами приготовления водных вытяжек.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 229—236.
  193. Хитаров Н. И., Малинин С. Д. Экспериментальная характеристика части системы  $H_2O - CO_2$ .— Геохимия, 1956, № 3, с. 18—27.
  194. Хитаров Н. И., Малинин С. Д. О равновесии фазовых отношений в системе  $H_2O - CO_2$ .— Геохимия, 1958, № 7, с. 678—679.
  195. Хитаров Н. И., Рентгартен Е. В., Лебедев Н. Е. Химический состав жидких включений исландского шпата и вопросы генезиса.— Геохимия, 1958, № 3, с. 214—221.
  196. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидких включений в минералах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, с. 174—203.
  197. Цинзерлинг Е. В. Растрескивание пластинок кварца при температурах от 200 до 600°С.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1948, вып. 4, с. 209—214.
  198. Цинзерлинг Е. В. Искусственное двойникование кварца.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— 160 с.
  199. Цуринов Г. Г., Вольнова В. А. Универсальный столик к микроскопу для исследований при высоких и низких температурах.— Завод. лаб., 1952, № 10, с. 1253—1255.
  200. Чепуров А. И., Похиленко Н. П. Микротермокамера с инертной средой для высокотемпературных исследований включений в минералах.— Геология и геофизика, 1972, № 6, с. 139—141.
  201. Чупин В. П. Ошибки при измерении температур гомогенизации включений и приемы их устранения.— В кн.: Минералогия эндогенных образований. Новосибирск: Ротапринт Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1973, с. 137—146.
  202. Шефталъ Н. Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании.— В кн.: Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 5—31.
  203. Штернберге А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования.— Геология рудных месторождений, 1962, № 5, с. 13—19.
  204. Шубников А. В. Как растут кристаллы.— М.: Изд-во АН СССР, 1935.— 128 с.
  205. Элинсон М. М. Методика извлечения и исследования газа и жидкости из включений в минералах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, кн. 2, с. 23—31.
  206. Элинсон М. М., Польковский В. С. Исследования газов в кристаллах кварца из Майдантака.— Изв. вузов. Геология и разведка, 1961, № 11, с. 26—36.
  207. Элинсон М. М., Чистяков Ф. М. Шаровая вакуумная мельница для извлечения газов из горных пород и других пористых тел.— Завод. лаб., 1949, № 6, с. 749—751.
  208. Энс И. Анализ газов, содержащихся в пузырьках стекла.— Оптико-мех. пром-сть, 1935, № 2, с. 126—132.
  209. Юсупов С. Ш., Долгов Ю. А. Влияние даек на формирование кварца в камерных пегматитах.— Докл. АН СССР, 1970, 190, № 1, с. 191—194.
  210. Янковский А. А. Импульсный разряд как источник света для спектрального анализа.— В кн.: Докл. 1-й науч.-техн. конф. по спектр. анализу. Минск: Изд-во АН БССР, 1956, с. 34—39.
  211. Amatag E. H. Sur la d'etermination de la densite des ligues'fies et de leurs vapeurs sature'es. Elements du point critique de l'acide carbonique.— C. r. Acad. Sci., 1892, 114, p. 1093—1098.

212. *Barker C. G.* The use of a mass spectrometer for analyzing the gases liberated by heating or crushing natural minerals.— In: Proc. first symp. applicat. A. E. I. MS 10 mass spectrometer. Manchester : Assoc. elec. industries Ltd, 1965, p. 85—95.
213. *Breislak S.* Institutions géologiques, 1.— Milan, 1818.— 468 p.
214. *Brewster D.* On the refractive power of the two new fluids on minerals, with additional observations on the nature and properties of these substances.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1826, 10, p. 407—427.
215. *Chamberlin R. T.* The gases in rocks.— Carnegie Inst. Washington, 1908, Publ. 106.— 80 p.
216. *Chrustschoff K. von.* Über sekundäre Glaseinschlüsse in den Gemengtheilen gefrititeter Gesteine.— Min. und Petrogr. Mitt., 1882, 4, S. 473—503.
217. *Dewar J., Andsell G.* On the gaseous constituents of meteorites.— Proc. Roy. Soc. London, 1886, 40, p. 549—559.
218. *Doelter C., Hussak E.* Über die Einwirkung geschmolzener Magmen auf verschiedene Mineralien.— In: Neues Jahrbuch für Mineral., 1884, S. 18—44.
219. *Forbes D.* The microscope in geology.— Popular Sci. Rev., 1866, 6, p. 355—368.
220. *Goguel R.* Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27, N 2, p. 155—181.
221. *Hartley W. H.* Observations on fluid-cavities.— J. Chem. Soc., 1877, 31, p. 241—248.
222. *Hähnel O.* Über die Stärke der bei höheren Druck hergestellten wässrigen Kohlensäure.— Zbl. Mineral., 1920, 21, S. 25—32.
223. *Hiemstra S. A.* An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of mineral.— Amer. Miner., 1956, 41, N 5/6, p. 519—521.
224. *Holden E. F.* The cause of color in smoky quartz and amethyst.— Amer. Miner., 1925, 10, p. 203—252.
225. *Hunt A. R.* The evidence of the hydrothermal metamorphism of the schists of south Devon.— Brit. Assoc. Advanc. Sci., 1902.— 613 p.
226. *Johnsen A.* Über die Paragenese  $\alpha$ -Quarz und Kohlensäure.— Sitz. Bayer Akad. Wissenschaften, Math.- Phys. Klasse, 1920, p. 321—328.
227. *Keevil N. B.* Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures.— Amer. Chem. Soc. J., 1942, 64, p. 841—850.
228. *Keller W. D., Littlefield R. F.* Inclusions in the quartz of igneous and metamorphic rocks.— J. Sed. Petrol., 1950, 20, p. 74—84.
229. *Kennedy G. C., Wasserlung G. J., Heard H. C., Hewton R. C.* The upper three-phase region in system  $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ .— Amer. J. Sci., 1962, 260, p. 501—521.
230. *Kranz R.* Organische Fluorverbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flusspäte. Deutsche Mineral.— Ges. Kurzreferate Vortrage. Jahrestagung, 1965, 43, S. 13—14.
231. *Kranz R.* Organic amino compounds in the gas and liquid inclusions of uranium bearing minerals and their importance on transport reactions in hydrothermal solution.— In: Abstract in program, 4th international meeting on organic geochemistry, Amsterdam, 1968. Programme and Abs, 5, 1968.— 52 p.
232. *Laemmlein G.* Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien.— Z. Kryst. und Mineral., 1929, 71, S. 237—256.
233. *Mackie W.* The sands and sandstones of eastern Moray.— Trans. Edinburgh. Geol. Soc., 1896, 7, p. 148—172.
234. *Nacken R.* Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineraline? — Centralblatt Min., etc., 1921, p. 12—20, 35—43.
235. *Nechouse W. H.* The temperature of formation of the Mississippi Valley lead-zinc deposits.— Econ. Geol., 1933, 28, p. 744—750.
236. *Ölander A., Liander H.* The phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point.— Acta chem. scand., 1950, 4, p. 1437—1445.
237. *Phillips J. A.* Notes on the chemical geology of the goldfields of California.— Phil. Mag. Ser. 4, 1968, 36, p. 321—336.
238. *Preisinger A., Huber W.* Zur Bestimmung kleinster Gaseinschlüsse in Feldspaten.— Fortsch. Mineralogie, 1964, 41, N 2, p. 183.
239. *Richter D. H., Ingerson E.* Some considerations regarding liquid inclusions as geologic thermometers.— Econ. geol., 1954, 49, N 7, p. 786—789.

240. *Roedder E.* Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-inclusion from minerals.— *Econ. Geol.*, 1958, 53, N 3, p. 235—269.
241. *Roedder E.* Studies of fluid inclusions.— I. *Econ. Geol.*, 1962, 57, N 7, p. 1045—1061.
242. *Roedder E.* Studies of fluid inclusions.— I. *Econ. Geol.*, 1963, 58, N 2, p. 167—211.
243. *Roedder E., Skinner B. J.* Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. — *Econ. geol.*, 1968, 63, N 7, p. 715—730.
244. *Roozeboom H. W.* Die heterogene Gleichgewichte von Standpunkte d. Phasenlehre, 1904.— 363 S.
245. *Skinner B. J.* Some considerations regarding liquid inclusions as geologic thermometers.— *Econ. geol.*, 1953, 48, N 7, p. 541—550.
246. *Sorby H. C.* On the microscopical structure of micaschist.— *Brit. Assoc. Advanc. Sci., Sections*, 1856, p. 78.
247. *Sorby H. C.* On some peculiarities in the microscopical structure of crystals, applicable to the determination of the aqueous or igneous origin of minerals and rocks. — *Phil. Mag. Ser. 4*, 1857, 15, p. 152—154.
248. *Sorby H. C.* On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks.— *J. Geol. Soc. London*, 1858, 14, pt. 1, p. 453—500.
249. *Sorby H. C.* On the structure and origin of non-calcareous stratified rocks.— *Proc. Geol. Soc. London*, 1880, 36, p. 46—92.
250. *Sorby H. C., Butler P. J.* On the structure of rubies, sapphires, diamonds and some other minerals.— *Proc. Roy Soc. London*, 1869, 17, p. 291—302.
251. *Sourizajan S., Kennedy G. C.* The system  $H_2O - NaCl$  at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, N 2, p. 115—141.
252. *Takenouchi C., Kennedy G. C.* The binary system  $H_2O - CO_2$  at high temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1964, 262, p. 1055—1074.
253. *Touray J.* Recherches géochimiques sur les inclusions à  $CO_2$  liquide.— *Soc. Franc. minéral. et cristallogr. Bull.*, 1968, 91, p. 367—382.
254. *Todheide K., Franck E. U.* Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar.— *Z. Phys. Chemi. New. ser.*, 1963, 37, p. 387—401.
255. *Twenhofel W. S.* The temperature of crystallization of a fluorite crystal from Luna Country, New Mexico.— *Econ. Geol.*, 1947, 42, p. 78—82.
256. *Vogelsang H.* Philosophie der Geologie und mikroskopische Gesteinsstudien.— Bonn, Cohen, 1867.— 197 S.
257. *Zirkel F.* Micromineralogische Mitteilungen.— In: *Neues Jahrbuch Mineral.* 1870, p. 801—806.
258. *Zirkel F.* Lehrbuch der Petrographie.— Engelmann: Leipzig, 1893, S. 166—192.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
Часть первая. КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ ВКЛЮЧЕНИЙ . . . . .	13
Глава 1. Вопросы систематики включений . . . . .	13
Глава 2. Зарождение и формирование включений. Генетическая классификация . . . . .	21
Глава 3. Способы образования и примеры первичных и вторичных включений . . . . .	27
Глава 4. Преобразование включений . . . . .	43
Миграция вещества через кристалл минерала . . . . .	43
Перенаполнение включений . . . . .	46
Вскрытие включений под действием внутреннего давления (взрывание, растрескивание) . . . . .	53
Изменение формы включения (расшнуровывание, отложение материала на стенках вакуоли, формирование отрицательных кристаллов) . . . . .	64
Перемещение включений в градиентном тепловом поле . . . . .	68
Генетическое значение преобразованных включений . . . . .	69
Часть вторая. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ . . . . .	78
Глава 5. Методы изучения состава включений . . . . .	82
Исследования химического состава, сопровождаемые вскрытием включений (прямые методы) . . . . .	82
Исследование валового химического состава включений . . . . .	83
Исследование отдельных включений . . . . .	106
Исследования состава включений без их вскрытия (косвенные методы) . . . . .	125
Физико-химические методы исследования включений . . . . .	125
Аппаратура для физико-химических исследований включений . . . . .	140
Исследование включений по их физическим свойствам . . . . .	151
Глава 6. Методы анализа физико-химических условий минералообразования . . . . .	167
Агрегатное состояние . . . . .	167
<i>PT</i> -условия минералогенеза в однокомпонентной системе $H_2O$ . . . . .	183
<i>PT</i> -условия минералогенеза в двухкомпонентной системе типа $H_2O-NaCl$ (вопросы термометрии) . . . . .	186
<i>PTX</i> -диаграмма системы типа $H_2O - NaCl$ . . . . .	187
Схематическая <i>VTX</i> -диаграмма системы типа летучий — нелетучий компоненты и способы построения <i>TX</i> - и <i>TV</i> -разрезов для систем-включений . . . . .	191

Приближенная <i>VTX</i> -диаграмма системы $H_2O-NaCl$ . . . . .	202
<i>PT</i> -условия минералогенеза в двухкомпонентной системе $H_2O-CO_2$ (вопросы барометрии) . . . . .	209
Определение давления по включениям $H_2O + CO_2$ гетеро- генного происхождения (гомогенного и гетерогенного за- хвата) . . . . .	209
Графический метод определения давления и температуры	219
Определение давлений с применением методов термомет- рии, криометрии и декрептометрии . . . . .	223
Расчет давлений по верхним пределам температур минера- лообразования . . . . .	223

Список литературы . . . . .	226
-----------------------------	-----

**ВЛАДИМИР АНТОНОВИЧ КАЛЮЖНЫЙ**

**ОСНОВЫ УЧЕНИЯ  
О МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ  
ФЛЮИДАХ**

Утверждено к печати ученым советом  
Института геологии и геохимии  
горючих ископаемых АН УССР

Редактор *О. И. Калашикова*

Оформление художника *С. В. Назарова*

Художественный редактор *И. П. Савицкая*

Технический редактор *А. М. Капустина*

Корректоры *С. И. Кривец, Э. Я. Белокопытова, Е. А. Михалец*

Информ. бланк № 4056

Сдано в набор 01.06.82. Подп. в печ. 19.11.82. БФ 01267.

Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн.

Выс. печ. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр-отт. 15,38. Уч.-изд. л. 17,5

Тираж 1000 экз. Заказ № 1—1255.

Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Наукова думка», 252001,  
Киев ГСП. Решина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией, г. Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8, с матриц Головного предприятия РПО «Полиграф-кинг», 252057, Киев-57, Довженко 3. Зак. 198.

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА»  
В 1983 г. ВЫЙДЕТ В СВЕТ КНИГА:**

**Галогенные формации Украины. Закарпатский прогиб / В. И. Кичук, А. Н. Бокуш, Г. М. Панов и др. 13 л. 1 р. 80 к.**

В монографии излагаются результаты комплексного геолого-геохимического изучения соленосных толщ Закарпатского прогиба и связанных с ними полезных ископаемых. Детально освещены литолого-фациальные, минералогические и геохимические особенности галогенных отложений. Рассматриваются физико-химические, палеогеографические и палеотектонические условия соленакпления, а также эпигенетические процессы в соленосных толщах. Описаны строение и условия формирования соляных структур. Даны рекомендации использования минеральных ресурсов галогенных толщ Закарпатья. Для геологов.

Предварительные заказы на эту книгу принимают все магазины книготоргов, магазины «Книга — почтой» и «Академкнига». Просим пользоваться услугами магазинов — опорных пунктов издательства: Дома книги — магазинца № 200 (340048, Донецк-48, ул. Артема, 147 а), магазина «Книжный мир» (310003, Харьков-3, пл. Советской Украины, 2/2, магазина научно-технической книги № 19 (290006, Львов-6, пл. Рынок, 10), магазина «Техническая книга» (270001, Одесса-1, ул. Ленина, 17) и магазина издательства «Наукова думка» (252001, Киев-1, ул. Кирова, 4).

Магазины во Львове, Одессе и Киеве высылают книги иногородним заказчикам наложенным платежом.

2 руб. 20 коп.

4723

НАУКОВА ДУМКА