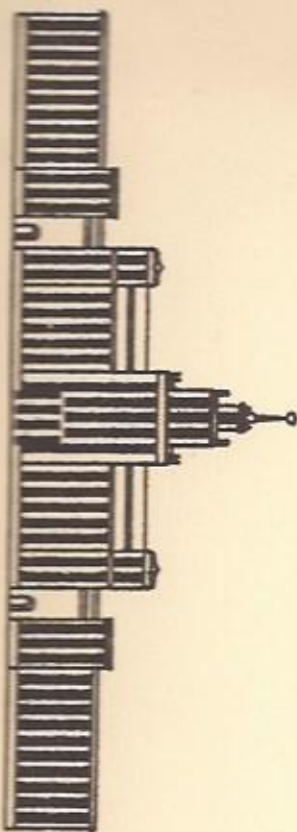

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

549(07)
Ю451

А. М. Юминюв

**ТЕРМОБАРОПТЕОХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ**

Учебное пособие

Челябинск
2008

УДК 553:622
Ю451

Одобрено
учебно-методической комиссией
филитала в г. Миассе

Рецензенты:

д-г.м.и. В.В. Мурагин (Уральский горно-геологический университет),
к.э.м.н. В.А. Мурзахов (Институт минералогии УрО РАН)

Юминин, А.М.

Термобарогеохимические исследования минералов: учебное пособие
/ А.М. Юминин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. – 42 с.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 020303 «Геохимия» при изучении ими цикла дисциплин «Методика минералогеохимических исследований». В пособие изложены методологические основы термобарогеохимии, дана классификация включений, приведены основные методы их изучения (определение температуры образования минералов, количественного и качественного состава растворов и расплавов во включениях, давления и агрегатного состояния минералообразующей среды).

Учебное пособие служит теоретической основой для проведения лабораторных работ по термобарогеохимическим исследованиям минералов.

УДК 553:622

© Издательство ЮУрГУ, 2008

ВВЕДЕНИЕ

При современных геологических и геохимических исследованиях, в особенности при выяснении генезиса месторождений, часто возникает крайняя необходимость определения физико-химических условий рудообразования и состава средообразующих флюидов. Объектом ее изучения являются включения в минералах. Включения являются законсервированными остатками минералообразующей среды. Они несут информацию о составе, концентрации, агрегатном состоянии, pH растворе, температуре и давлении, существовавших на момент минералообразования. Методы термобарогеохимии основаны на фиксации температур фазовых переходов во включениях, возникающих при нагревании или охлаждении минерала. К настоящему времени термобарогеохимические методы исследования развигаются практически во всех лабораториях мира, и, несмотря на возникающие порою дискуссии, они являются самыми надежными, из дающих генетическую информацию о процессах минералообразования.

Термобарогеохимия преподают в большинстве геологических вузов России, в частности в Московском, Санкт-Петербургском, Новосибирском, Ростовском и других университетах страны. На геологическом факультете Южно-Уральского государственного университета в 2003 г. была создана лаборатория термобарогеохимии. К настоящему времени она оборудована 5 микроскопами, криометрической и гомогенизационными установками. В основе их конструкции лежат разработки В.А. Симонова, отличающиеся надежностью и простотой. По точности определения эти приборы практически не уступают оборудованию, выпускаемому знаменитыми зарубежными фирмами. С 2006 г. лаборатория оснащена современной измерительной термостатской Linkam TMS-G-600 в комплекте с насосом для жидкого азота, программатором температур TMS 94/2 и программным обеспечением Linkrus 32 DV-NC.

Проведение термобарогеохимических исследований является крайне трудоемким делом. Помимо необходимой квалификации и наблюдательности, оно требует от студентов уверенного знания не только профессиональных дисциплин («Минералогия», «Петрография», «Геохимия» и др.), но и понимания основных физических и химических законов. Курс «Термобарогеохимия» включает проведение лекционных, практических и лабораторных занятий. По его окончании студенты должны иметь представление о методиках и способах изучения флюидных включений в минералах, проводить уверенную классификацию включений, овладеть методикой проведения термобарогеохимических экспериментов, уметь проводить расчеты по определению температуры, давления, солевого состава и концентрации солей в флюиде в момент минералообразования и, главное, правильно интерпретировать полученную информацию.

В пособие излагаются теоретические основы и наиболее важные методы изучения флюидных включений, приведена классификация включений, указаны принципиальные схемы измерительных приборов, рассмотрены методики отбора и подготовки проб для исследований.

1. ЗАРОЖДЕНИЕ, РАЗВИТИЕ И МЕСТО ТЕРМОБАРОТЕОХИМИИ В ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУКАХ

1.1. Что могут рассказать включения

Как известно, в мире нет ничего совершенного. Даже строгая упорядоченность кристаллических решеток в минералах нередко нарушается присутствием иномородных тел, так называемых включений. Включения в минералах — это дефекты, возникшие в процессе роста кристаллов и захватившие «чуждые» среды, в которой происходило минералообразование. В них на многие миллионы лет сохраняется исходная среда, которая существовала в момент роста и последующего преобразования минерала. Включения могут содержать твердую, жидкую и газообразную фазы. Все эти фазы включений, обособившись после кристаллизации, находятся в равновесии. Во включениях заключена очень важная информация, расшифровка которую можно проследить практически всю «жизнь» минерала.

Размеры включений ничтожны, и в большинстве случаев их можно рассмотреть только с помощью хорошего микроскопа. Но число включений огромно — в 1 см³ обыкновенного кварца их число приближается к миллиарду.

Включения обнаружены в подавляющем большинстве минералов Земли, Луны и в метеоритах. Однако, в отдельных метаморфических породах, где перекристаллизация проходила при недостатке воды, они отсутствуют.

Изучением включений занимается наука термобарогеохимия. Она возникла на стыке геохимии и минералогии. Согласно определению Н.П. Ермакова, под *термобарогеохимией* следует понимать *одну из геологических дисциплин, использующую разнообразные методы исследований с мерой и чистот минералообразующих процессов и расплава, законсервированных во включениях* [2].

Термобарогеохимия изучает историю изменения химизма и термодинамических параметров среды. Она базируется на постулате (предположении) гомогенизации захватываемого флюида и последующей рациональной гетерогенизации в следствии большей сжимаемости жидкости по сравнению с твердым веществом минерала-хозяина.

Основная цель термобарогеохимии заключается в восстановлении условий и динамики процессов минералообразования. Целью курса является освоение основных методов изучения флюидных включений в минералах, а также привитие навыков студентам к самостоятельной работе в этой отрасли знаний.

Объектом исследований являются включения в минерале. Как замечал Н.П. Ермаков, «...термобарогеохимия по методическим приемам и микрометодикам информации имеет сходство с микробиологией. Однако вместо живых клеток с их плазмой, ядром, митохондриями, хромосомами и генами, она использует для своих исследований «минеральные клетки» — вакуоли в минералах, запечатленные микропорциями материнских расплоров и расплава, называемых газожидкостными и запечатывающими включениями» [3].

Основными методами термобарогеохимии являются специфические точные микро- и ультрамикроскопические физические, химические, физико-химические,

минералогические, спектрографические, кристаллографические исследования. Они позволяют достаточно точно определить следующие параметры минералообразующей среды:

- 1) составы расплавов или солевой состав растворов в момент захвата включения;
- 2) количество и состав летучих компонентов, растворенных в расплаве;
- 3) условия захвата включения (Т, Р, fO₂);
- 4) прямые признаки смешения магм или ликвиации;
- 5) плотность расплава.

Кроме термобарогеохимии, ни одна из геологических наук не изучает непосредственно маточную минералообразующую среду в ее статике и динамике.

Среди методов определения химического состава и концентрации растворов включений различают прямые (связанные с непосредственным вскрытием включений) и косвенные (проходящие без нарушения целостности включения).

Для прямых методов характерно исследование самого вещества. При косвенных методах занимаются изучением состава содержимого включений по их физическим и физико-химическим свойствам, что привносит к получению менее точных данных.

Кроме того, как прямые, так и косвенные методы, в свою очередь, подразделяются на методы исследования отдельных включений и методы валового (общего) состава многих включений.

Включения вскрываются просверливанием отверстия, растрескиванием, раздавливанием и помолком (в вакууме или воздухе), растворением в кислоте или воде, расплавлением в вакууме.

Собирание и концентрирование жидкой и газовой фазы осуществляется замораживанием или абсорбцией в жидкости или твердых телах.

Так как включения присутствуют практически во всех геологических образцах, их исследования могут быть использованы для решения многих геологических задач. Среди них можно выделить главные:

- 1) реконструкция физико-химических условий минералообразования (выяснение вопросов петрогенеза и тектоники, а также ход изменения температуры и давления, установление стабильности);
- 2) поиск и разведка месторождений полезных ископаемых;
- 3) классификация месторождений;
- 4) оценка экологического влияния извержений вулканов;
- 5) определение состава древней атмосферы Земли и палеоклиматические реконструкции;
- 6) построение модели плавления мантии с учетом условий плавления, геохимического состава и природы летучих компонентов в мантии;
- 7) реконструкция внеземных процессов минералообразования по изучению образцов породы Луны и метеоритов;
- 8) определение природы дистрибутивных зерен в песчаниках, кварцитах и конгломератах;

9) идентификация природных драгоценных камней и отбраковка их искусственных аналогов.

Термобарогеохимия включает следующие разделы:

- 1) методы термобарогеохимических исследований (развитие и совершенствование методов исследований включений в минералах);
- 2) термобарогеохимия процессов эндогенного минералообразования (исследование пород и руд);
- 3) прикладная термобарогеохимия (разработка поисково-оценочных критериев и методов поиска месторождений, оценка оруждения и прогнозирования его на глубину).

1.2. Основные этапы становления

Термобарогеохимических методов исследования

В истории становления и развития термобарогеохимии условно выделяются три периода:

- 1) описательный (раннее средневековье — середина XIX века);
- 2) сорбиранский (1858 г. — середина XX века);
- 3) современный (середина XX века — по настоящее время).

Описательный период. Первое специальное рассмотрение газовой-жидкой включений было произведено в Центральной Азии Абу Рейхан Аль-Бируни (Хорезмский энциклопедист XI в), который в 1048 г. впервые описал включения в драгоценных камнях. По их форме и наполнению он отличал природные драгоценные камни от искусственных.

Далее описания большого количества пузырьков в кварце встречались у Бейля, Дуайта, Смита.

Г. Деви (1822 г.) было установлено, что волные включения в кварце заполнены слабыми водными растворами сульфатов натрия, хлоридами и карбонатами, а также парами воды. Кроме того, им были проведены первые опыты по непосредственной оценке внутреннего давления во включениях. При вскрытии включений под водой он отметил увеличение газового пузыря в 10–12 раз, что указывало на значительное давление внутри включений.

Д. Брюстер (1823 г.) впервые описал включения с водой («криптолин»). Кроме того, им во включениях была обнаружена и исследована очень экспансивная жидкость «брюстерлин», которую впоследствии А.П. Карпинский определил как двуокись углерода.

Русский минералог Д.И. Соколов (1832 г.) описал включения, содержащие воду и маслянистую жидкость, принимавшую им за нефть.

Сорбиранский период становления термобарогеохимии, названный по имени выдающегося английского ученого Г. Сорби, начался в 1858 г. с выхода его книги «Микроскопическая структура кристаллов, указывающая на происхождение минералов и пород». В своем труде Сорби доказал происхождение газового пузыря во включении как пузыря сжатия. Именно им были заложены основы

метода гомогенизации. В 1869 г. Сорби определил во включениях жидкую двуокись углерода.

А. Фигше (1868 г.) предложил установку нагревательных низкотемпературных камер на микроскопе. В 1875 г. он высказал предположение, что изменчивость степени заполнения жидких включений вызвана прерывистостью образования кварца.

В 1879 г. русским ученым М.В. Крицковским установлено наличие одно-, двух-, трех- и многофазных включений.

В 1880 г. А.П. Карпинским впервые была выполнена работа по оценке давления и глубины образования минерала по включениям углекислоты в амфистах Урала.

В 1882 г. русский петрограф К.В. Хрущев описал взорванные включения в глыбах кварца, содержащихся в базальтах.

В 1893 г. французский экспериментатор Е. Амата опубликовал РУТ-данные для CO_2 в виде изотерм.

В 1895 г. американским исследователем В. Лингером впервые была произведена волная вытравка.

В 1901–06 гг. немецкими учеными И. Кенитсбергом и В. Моллером были определены температуры гомогенизации алмазных жидк. Примерно в это же время подобные исследования включений кварца из Нальского хряжа проводились русским естествоиспытателем Д.П. Самойловым.

Г. Спещца (1907 г.) было предложено проведение охлаждения газовой-жидкой включений для выявления в них углекислоты.

А. Ионенком (1920 г.) и Р. Наккеном (1921 г.) были предложены расчетные методы определения давления и температуры, с использованием относительных объемов и плотностей для жидкой и газообразной углекислоты и воды.

В 1923 г. известный советский кристаллограф А.В. Шубников описал случаи образования первичных включений при искусственном росте кристаллов.

В 1929 г. советским ученым Г.Г. Деммлейном впервые была произведена систематизация включений по их генетическому признаку.

В 1930 г. немецкий ученый Г. Зефрейд обосновал соответствие температуры гомогенизации включений водных растворов (ниже критической точки) температуре минералообразования.

Современный период термобарогеохимических исследований начался с середины XX века, вместе с интенсификацией конструированием многочисленных разнообразных лабораторных установок для проведения экспериментов по определению условий минералообразования. Именно в это время произошло становление термобарогеохимии как современной науки.

Первые декристалляционные установки в начале пятидесятых годов были разработаны в Канаде (Пич и Смит, 1951 г.) и в Советском Союзе (Дюлков и Райхер, 1951–1953 гг.).

Проведение криометрии, когда при помощи жидкого азота происходила глубокая охлаждение минеральных препаратов, стало возможно после изготовления

в 1952 г. Г. Г. Цурниковым и В. А. Волыновой специальной криокамерой, прикрепленной к микроскопу.

Дейша (1952 г.) применил метод микрокинофильмирования, повысив точность исследования включений.

Газовая хроматография для определения газов реальных включений была впервые использована Аккерманом (1970 г.). Метод удобен для диагностики сложных смесей углеводородных газов и, кроме того, с его помощью могут быть определены и неуглеучные соединения.

В последнее время в ходе геохимических исследований при проведении более полного аналитического ряда некоторые методы, использовавшиеся в прошлом, вышли из употребления. На смену им пришли новые. Примененные электронного микрованализатора при изучении флюидных включений связывается с именем Керрона. Методы электронной микроскопии удобны для изучения малых объектов, хотя они и не приемлемы для анализа нескрытых включений. Электронный микрозонд и родственные ему приборы – ионный микрозонд, сканирующий электронный микроскоп – позволяют проводить также анализ, о которых ранее исследователи и не могли мечтать. В последнее время растет число публикаций, связанных с исследованием расплавленных включений на ионном зонде, раман-спектроскопии, ИК-спектроскопии и др.

Сегодня изучением флюидных и расплавленных включений занимаются тысячи исследователей многих развитых стран мира. Ими опубликованы десятки монографий и ежегодно публикуются сотни статей. В нашей стране к настоящему времени уже сформировались научные школы: разработка методики (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Ростов-на-Дону), изучение химизма растворов включений (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск), исследование расплавленных включений (Новосибирск), прикладная термобарогеохимия, изучение изотопного состава включений.

2. ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ

Включение (по Н. П. Брамкову [3]) – «...участок кристалла, существенно не сходный в его закономерную структуру, германически изолированный в процессе роста минерала-хозяина и имеющий с ним фазовую границу» (рис. 1).

Первоначально в литературе для обозначения включений материнских сред в минералах использовался термин «газово-жидкие включения». С началом исследований включений расплава, находившихся при комнатной температуре в затвердевшем состоянии, было введено



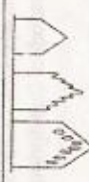
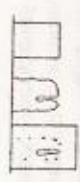
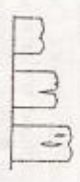

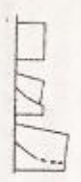
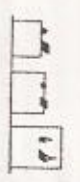
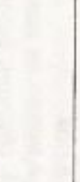
Рис. 1. Серия крупных флюидных включений внутри кристалла кварца (косое освещение)

понятие – «включения минералообразующих сред». Поэтому термин fluid inclusion (флюидное включение) следует трактовать как «включения текущей среды». Это может быть и газ, и водный раствор, и расплав, захваченный и сохранившийся внутри вакуоли. Под данное определение подходят как расплавленные, так и газово-жидкие и газовые включения.

2.1. Образование включений

Любой процесс, препятствующий росту совершенного кристалла, может вызвать захват включений. Механизмы образования включения могут быть различными (табл. 1).

Таблица 1
Основные причины образования включений в минерале (по Э. Редлеру, 1987)

	1. При быстрой кристаллизации, в результате которой происходит быстрый дендритный рост кристаллов, затем сменяющийся сплошным нарастанием
	2. Частичное растворение ранее образованного кристалла приводит к возникновению глубоких выемок и искривлению его поверхности. При возобновлении роста, как правило, именно эти формы являются местами захвата включений
	3. Включение может быть легко захвачено между отдельными спиральными роста, а также на их центральных участках
	4. Включения захватываются при субпараллельном росте отдельных блоков кристаллов
	5. Трещина на поверхности растущего кристалла является нарушением, которое может привести к последующему неправильному росту, сопровождающемуся захватом включений в дефекты этого роста выше трещины
	6. Любая частица чужеродного вещества, попавшая на поверхность растущего кристалла, может быть захвачена в виде твердого включения. При этом, вместе с ней, может захватываться и некоторое количество флюидного раствора
	7. Включения образуются в результате неравномерного поступления питающего вещества во времени и в пространстве

Число включений напрямую зависит от глубины, на которой происходило минералообразование. Согласно многочисленным наблюдениям, минералы, имеющие большое количество включений, были образованы в мелкоглубинных и приповерхностных условиях. Они формируются в условиях резкого перепада температур, и, следовательно, сильных прерывистых флюидов растворенными веществами. Для кристаллов, растущих на больших глубинах, где смешанные породы более прогреты и скорость их кристаллизации низка, характерно незначительное количество включений.

Размеры включений могут быть разными: от размеров атомов или ионов до видимых невооруженным глазом сантиметровых образований. Сближенные мелкие включения могут коагесцинировать (объединяться) в более крупные.

В соответствии с условиями захвата включения в объеме кристалла могут располагаться беспорядочно, зонально или секторально. Они могут ориентироваться длиной или плоской стороной вдоль нарастающей грани или перпендикулярно к ней.

Наиболее крупные в минералах включения имеют самую разнообразную форму: от отрицательного кристалла (ограниченной плоскости, имеющей кристаллографические формы минерала-хозяина) и полусферических плоскостей (имеющих частично гранные, а частично полусферические и неровные очертания) до округлых, эллипсоидных, трубчатых, амбовидных (со множеством пальцеобразных ответвлений), удлиненных, плоских и др. образований.

Наиболее равновесной энергетически выгодной формой является форма отрицательного кристалла. Но такая форма никогда не возникает в момент консервации включения, а является результатом его длительного преобразования. Сильно удлиненные трубчатые и амбовидные включения, обладающие избытком по-верхностной энергии, являются наименее устойчивыми. Эти формы характерны для вторичных включений, и они, как правило, подвергнутся последующей расщипровке (распад большого включения на серию более мелких, образованных на его месте).

2.2. Изменение включений после консервации

После консервации и последующим охлаждением флюидные включения претерпевают следующие изменения:

- 1) в газовой-жидком появляется и увеличивается в объеме газовый пузырь, в жидко-газовом – появление и увеличение объема жидкой фазы;
- 2) появление кристаллика твердых дочерних фаз;
- 3) отложение на стенках включения солей из раствора (образование каемки);
- 4) изменение формы включения при перекристаллизации минерала;
- 5) перещипровка включения;
- 6) разгерметизация включения с потерей части жидкости и газа.

На основании вышеперечисленного, возникает вопрос, а можно ли доверять данным, полученным по включениям с измененной формой, объемом, фазовыми

соотношениями? Вель подобные преобразования ведут к искажению картины минералообразования.

Ответ: доверять можно, но делать это следует с известной долей осторожности. Обычно перещипровка и последующее преобразование включения происходит при температуре близкой к температуре консервации флюида. Следовательно, полученные данные будут незначительно отличаться от истинных. Для решения большинства геологических задач, ошибка в определении температуры в 10–20 °С не имеет принципиального значения. Но следует учитывать, что полная или даже частичная декристаллизация (разгерметизация) включений, ведет к резкому искажению значений эксперимента. Поэтому, в процессе исследования подобные включения должны обязательно отбраковываться.

2.3. Классификация включений

К настоящему времени, существует большое количество классификаций включений, которые учитывают множество признаков. Включения могут быть классифицированы по среде образования, по генезису (происхождению), по составу (атрибутному составу) и другим параметрам.

2.3.1. По среде образования

В зависимости от материала питающей среды, из которой рос минерал, выделяют вулканитные и ксеногенные включения.

К **вулканитным** относятся захваченный кристаллом материал маточной среды, из которой рос минерал.

Ксеногенные включения (или механическая примесь) – это те образования, которые случайно попали на грани растущего кристалла из окружающей среды (минералы-спутники, присыпки вмещающих пород, капли нефти и др.).

В зависимости от минералообразующей среды различают включения **гомогенного** и **гетерогенного** происхождения. Первые захватываются из гомогенных, а вторые – из гетерогенных (гетерофазных) сред.

Гомогенные наиболее широко изучены и именно ими все исследователи для реконструкции физико-химических условий формирования минералов изначально гомогенных минералообразующих сред.

Кроме того, различают апотомогенные и постгомогенные включения. **Апотомогенные** (анокральные) включения образуются в результате расщипровки, взрыва гомогенных включений, захвата более ранних минералов-спутников и т.д.

Постгомогенные включения захватываются в результате и в процессе эволюционного и сквакообразного изменения минералообразующих систем. Эти включения особенно характерны для армянских вулканических магм, когда одновременно присутствуют минералообразующий расплав и отделившаяся от него часть летучих. Летучие компоненты, в силу вязкости магмы, не успевают полностью удалиться за пределы кристаллизующегося массива, и потому консервируются в от-

дельных постгомогенных включениях, имеющих состав от расплаво-расколов вплоть до газовых растворов.

2.3.2. По генезису

В зависимости от расположения включений в минерале-хозяине и от их генетических взаимоотношений выделяются основные классы включений генетического ряда: первичные, мимовторичные, вторичные и экзоэлюзионные.

Включения первичные (сингенетические), захваченные в процессе роста минерала. Первичные включения равновесны с веществом минерала-хозяина, так как они образывались одновременно с ним в процессе роста кристалла. Они представляли единичными достаточно крупными индивидами, характеризующимися беспорядочным расположением. Диагностическими признаками первичных включений являются: равномерное распределение включений по всему объему минерала-хозяина, приуроченность включений к зонам роста, наличие включений непосредственно за инородной минеральной фазой, препятствующей росту кристалла.

Включения мимовторичные или первично-вторичные (субгенетические), образованные после формирования внутрешных зон кристаллов, но до завершения кристаллизации всего минерала. Они появляются либо при загнивании расплава трещины в минерале, если давняя трещина образовалась в момент роста минерала (а не после его окончания), либо при перемещении по зерну изначально первичного включения. Таким образом, первично-вторичные включения приурочены к трещинам, не выходящим за границы зерна.

Включения вторичные (эпигенетические) образуются после кристаллизации минерала-хозяина, например, при загнивании трещин в минерале, при разрушении первичного расплавленного включения или при плавлении твердофазных вросков в результате вторичного нагрева породы. Включения в них растворы могут принадлежать либо более поздним периодам той же стадии рудообразования (т.е. могут быть полными аналогами первичных включений), либо, что встречается значительно чаще, они не имеют никакого отношения к данной минерализации. Как правило, данные включения неравновесны с окружающим их минералом-хозяином.

Вторичные включения располагаются вдоль загнивших трещин пересекательных кристаллов. Иногда в одном зерне можно выделить несколько генераций вторичных включений, различающихся по фазовым соотношениям, составу и ПТ-характеристикам.

Вторичные включения диагностируются по следующим характерным признакам:

— слои со вторичными включениями совпадают с трещинами спайности, сколжения, сжатия, причем слои эти пересекаются друг с другом и пересекают элементы роста кристаллов;

— включения по площади могут достигать значительных размеров, оставаясь в толщине связанными с размерами трещин.

Экзоэлюзионные включения не имеют ничего общего со средой, в которой кристаллизовался минерал. Образование этих включений связано с тем, что при кристаллизации в структуру минерала попадает какое-то количество флюида, а при понижении температуры этот флюид может отделиться.

2.3.3. По составу

Включения в минералах по фазово-генетическим характеристикам подразделяются на:

- 1) расплавленные;
- 2) флюидные (газово-жидкие);
- 3) твердофазные;
- 4) включения гетерофазного захвата (комбинированные).

Расплавленные включения (РВ) представляют собой участки расплава, захваченные и законсервированные кристаллом в процессе роста или перекристаллизации из-за различных дефектов структуры поверхности (рис. 2).



Рис. 2. Группа расплавленных включений в ядре кристалла платноклаза. Растровый электронный микроскоп (фотография П.Ю. Писюча)

Для того, чтобы произошло захват расплавленного включения, необходим дефект на фазовой границе кристалла — расплава. Наличие дефекта является основным условием образования расплавленных включений. Качество поверхности кристалла зависит от многих параметров, основными из которых является скорость роста кристалла. Чем быстрее растет кристалл, тем больше турбулентных течений возникает в зоне расплава, непосредственно прилегающей к растущей грани. Вследствие этих турбулентных течений возникают неоднородность составов расплава и, затем, дефекты поверхности. После захвата кристаллом расплавленное включение продолжает эволюционировать. В зависимости от своих размеров и от скорости остывания магматической системы расплавленное включение может остаться стекловатым или раскристаллизоваться, образовав газовый пузырьек и дочерние кристаллические фазы.

Кроме того, даже в быстро остывшем (закаленном) включении, стеклу, как метастабильная фаза, со временем претерпевает раскристаллизацию. Чаще встречаются стекловатые включения с газовым пузырьком или частично раскристаллизованные включения.

Флюидные включения (ФВ) представляют собой флюидный пузырьек, сорбированный поверхностью растущего кристалла и законсервированный им в процессе дальнейшего роста.

В состав флюидных включений могут входить: вода; соли (NaCl , CaCl_2 , KCl ; карбонаты и сульфаты железа и магния – в меньших количествах); газы (прежде всего CO_2). Может присутствовать углекислота в виде жидкости.

В зависимости от агрегатного состояния при комнатной температуре флюидные включения подразделяются на:

- 1) однофазные – содержат только газ или только жидкость (рис. 3);
- 2) двухфазные – во включении присутствуют газ и жидкость (рис. 4);
- 3) трехфазные – состоят из двух газов и жидкости или из двух жидкостей и газа (рис. 5);
- 4) многофазные (включения с дочерними фазами) – содержат газ, жидкость и дочерние минералы (рис. 6).



Рис. 3. Мелкие однофазные газовые включения в синтетическом кварце



Рис. 4. Двухфазные (жидкость + газ) включения в барите



Рис. 5. Крупное трехфазное флюидное включение в кварце (микрофотография В.Ю. Прокофьева)
1 – пары воды + газ CO_2 ;
2 – жидкая углекислота (CO_2);
3 – водный раствор (соли + вода)

Рис. 6. Многофазные (кристалл + жидкость + газ) флюидные включения в кварце (микрофотография Э. Реддера)

В случае обнаружения кажущегося однофазного газового включения, нельзя исключать наличие тонкой пленки жидкости «размыванной» по краям включения.

Твердофазные включения (ТВ) представляют собой захваченную растущим кристаллом постороннюю кристаллическую фазу. Часто твердофазные включения называют механическими примесями. Эти включения являются важными для выявления парагенетических отношений минералов и их ассоциаций, а также изучения их внутрешней морфологии. Среди них выделяют *обломочные* или *присылки* (образуются при тектонических подвижках, являются своеобразными минералогическими «уровнями», указывающими на положение жилы в момент роста) и *кристаллические* включения. Последние делятся на протогенетические, сингенетические и эпигенетические.

Протогенетические включения возникли до образования минерала-хозяина и определяют характер преемствовавших минералообразующих процессов.

Сингенетические включения были образованы одновременно с минералом-хозяином. Они имеют грани одновременного роста, фиксируют зональное строение минерала-хозяина и характеризуют временные изменения в составе минералообразующих растворов.

Эпигенетические включения возникли после минерала-хозяина. Они растворены в открытых трещинах и свидетельствуют о составе растворов-растворов после образования минерала-хозяина.

Включения гетерофазного захвата (ВГЗ) представляют собой комбинацию из вышеперечисленных типов включений. Например, захваченное расплавленное включение уже содержало при захвате кристаллическую фазу.

По фазовому составу во включениях выделяют:

- включения силикатного расплава (содержат анизотропные кристаллы, газовый пузырь и водный раствор в интрегитициях);
- включения рассолов (водный раствор, газовый пузырь и один или несколько изотропных кристаллов);
- включения разбавленного раствора (водный раствор и газовый пузырь иногда с меньшим жидкой углекислоты);
- включения газонасыщенных растворов (водный раствор и сжатый при комнатной температуре или высокоплотный, находившийся под давлением газ);
- газовые включения (водный пар, иногда с меньшим водного раствора или жидкого CO_2).

3. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как правило, образцы для термобарогеохимических исследований отбираются по всей протяженности рудных тел, как по laterали, так и по вертикали. Опробованию подлежат прозрачные минералы всех последовательных генераций из минеральных ассоциаций всех стадий минералообразования, включая, по возможности, минералы околорудных метасоматитов.

Следует помнить, что вещество многих рудных жил после образования подвергается значительной перекристаллизации. Поэтому следует подробно изучить строение жилы, установить последовательность генераций минералов. В крусти-

фикационных жидк заполнения наиболее ровные включения располагаются ближе к зальбанду, на который агрегаты нарастают.

Перед началом лабораторных исследований включения должны тщательно изучаться при комнатной температуре в тонких двусторонне-полированных пластинках. Для этого пригодны только прозрачные минералы, что является одним из основных ограничений метода. Участки для пластинок выбираются по всему кристаллу: из основания, центральных частей, головки, близ градей. Желательно вырезать пластинки через весь кристалл, вдоль его главной оси, и в нескольких местах перпендикулярно к ней.

Толщина пластинки не должна превышать 3 мм. Пластинки приклеиваются к предметному стеклу, и производится приполировка препарата. Включения изучаются под оптическим микроскопом при увеличении 250–500^x. Наиболее качественное изображение получается при использовании оптической пары: окуляр – 15^x; объектив – 20^x.

При просмотре препаратов выделяются ассоциации включений в целом, их распределение и включение по кристаллу. Отмечается расположении отдельных включений, их приуроченность к зонам роста, загерметизированным трещинкам. Определяется ориентировка включений относительно кристаллографических и кристалло-оптических осей минералов и т. д. Большое внимание уделяется изучению морфологических особенностей включений, их фазового состава, взаиморасположения фаз. При этом производят детальные зарисовки или делают фотографии. Затем описываются включения минералообразующих растворов (форма, размеры, агрегатное состояние, фазовый состав). Особое внимание уделяется наполнению включений (отношение количества жидкой фазы ко всему объему включения). При описании включений следует обращать внимание на изначальную гомогенность или гетерогенность раствора. Последнее выражается в разном наполнении включений при комнатных условиях, или в наличии минералов-уэликнов, попавших во включение до их замыкания. Кроме того, следует учитывать преобразование формы включения после их консервации и изоляции друг от друга. Нередко отмечается отложение вещества на стенках вакуолей.

По внешнему виду и оптическим константам выявляются кристаллические фазы (минералы-уэлики). Они описываются и частично извлекаются для исследований химическими, кристаллооптическими, рентгено-структурными, физическими и другими методами.

Аномальные включения требуют особого внимания, они, как правило, должны быть отбракованы.

Особое внимание обращается на возрастные взаимоотношения трещин, выключенных включениями. Оно определяется по пересечению трещин с включениями и их перенаполнением. Более ранние включения видоизменены в местах пересечений, и их содержимое, как правило, полностью соответствует таковому более поздних включений.

В результате оптического изучения включений в статическом состоянии можно:

1) отнести включение к тому или иному классу по составу и агрегатному состоянию (затвердевшее, газовое, или газо-жидкое);

2) предварительно определить первичное состояние содержимого включений (включение расплава, расплаво-расолов, расолов и т. д.);

3) сделать предварительный вывод о первичности-вторичности включений;

4) судить о динамическом состоянии минералообразующей системы: нормальные, гомогенные включения характеризуют среду, находившуюся в гомогенном равновесии; постгомогенные включения указывают на динамичное (эволюционное или скачкообразное) развитие системы;

5) определить целесообразность дальнейшего исследования включений, т. е. аномальные (аномальные) включения не содержат достоверной информации о процессе минералообразования;

6) сделать выводы о физико-химических особенностях минералообразующей среды: для включений растворов с помощью визуально-вычислительных методов можно оценить температуру гомогенизации; по минералам-уэликам и кристаллическим фазам раскристаллизованных включений – приблизительно определить химический состав среды.

Основное время при описании занимает поиск включений, пригодных для исследований. Пригодными считаются сравнительно крупные (больше 8–10 мкм) включения. Они должны просматриваться по всей площади препарата. Для экспресс-анализа должны использоваться только нормальные включения, захват которых происходит из гомогенной среды. Включения гетерогенных флюидов, при условии их сингенетичности (нахождение в одних и тех же зонах кристалла, равномерное распределение по объему и т. д.), пригодны для определения давления, и их выделяют в отдельную группу. Выбираются включения с одинаковыми соотношениями фаз. Включения с явными признаками расщепления выбраковываются. Для обнаружения местонахождения выбранных включений делаются зарисовки объекта или серии микрофотографий с разным увеличением.

После просмотра пластинка помещается на лампочку включенной настольной лампы, осторожно нагревается до плавления балласта и спимается. Затем препарат аккуратно перемещается в ванночку с ацетоном или спиртом, где происходит удаление балласта.

Перед проведением анализом препарат разбивается на мелкие части, которые вновь детально зарисовываются или фотографируются. Схема пластики служит для точной привязки данных по включениям.

Таким образом, внимательное наблюдение за формой и наполнением включения еще до проведения серии экспериментов позволяет определить общее направление эволюции состава и свойств флюидов при образовании кристалла, установить последующие генерации минералов и стадии минералообразования.

4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Как уже говорилось, размеры включений чрезвычайно малы. Средний размер их диаметра находится в пределах 10 микрон. Согласно расчетам, в такой включении может содержаться около 10^{-10} г вещества, и поэтому его состав не может быть проанализирован с помощью обычных химических методов. Для изучения состава включений в минералах разработан ряд методов. Эти методы разделяются на две группы:

— изучение валового состава включений (водные вытяжки, газовая хроматография и др.);

— исследование индивидуальных включений (криометрия, индивидуальный газовый анализ, индивидуальный химический анализ и др.).

При валовых методах результат анализа отражает состав разных генераций включений, которые могут значительно отличаться как по условиям захвата, так и по составу флюида. Указанный фактор неприемлем при изучении минералов, сформированных в несколько стадий. В таком случае в пробе будут находиться несколько генераций включений, и в большинстве случаев, количество и объем поздних вторичных включений на несколько порядков превышает число и объем ранних высокотемпературных. Поэтому более предпочтительными оказываются те методы анализа, с помощью которых могут изучаться индивидуальные небольшие включения.

При комнатной температуре во включенных вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии. Исследование состава этих фаз проводится раздельно. Поэтому выделяют методы анализа жидкой, газовой и твердой фаз включений. Но следует помнить, что хотя анализ фаз ведется раздельно, в момент минералообразования включения чаще всего были гомогенными.

В современной термобарогеохимии используются несколько направлений физических испытаний:

1) *декрепитация* газово-жидких включений, результаты которой используются при решении ряда задач в геологии, минералогии и разведке месторождений, выявления и оконтуривании ореолов пропаривания, возникающих вокруг рудных тел;

2) *гомогенизация* включений растворов и расплавов, ориентированная на определение относительных и истинных температур глубинного минералообразования, а также выявление агрегатных состояний (плотности) закюченных растворов;

3) *барометрия* по включению водных растворов и углекислоты, используемая для расчета давлений в минералообразующих средах результаты физических испытаний всех других методов;

4) *криометрия* растворов включений, предназначенная для оценки концентрации растворенных веществ, их диатностики по температурам замерзания вещества и для гетерогенизации метаморфогенных включений сжатых жидкостей.

Комплекс используемых методов определяется размером и количеством включений в пробе, а также геологическими задачами для соответствующих объектов.

4.1. Метод декрепитации включений

Метод декрепитации основан на способности включений взрываться при температуре, близких к температурам гомогенизации (минералообразования). Повышение температуры после гомогенизации происходит резко возрастание давления внутри вакуоли. Когда внутреннее давление превышает пределы прочности минерала-хозяина, стенки включений будут разорваны.

С помощью метода декрепитации можно решать ряд задач:

- оценка температуры декрепитации включений;
- определение общей насыщенности образцов включения;
- определение генераций включений и их относительного количества в каждой генерации;

— определение общей декрепитоактивности минералов;

— проведение поисков скрытых рудных тел.

Метод декрепитации получил широкое распространение ввиду его экспрессивности. Результаты исследований образцов методом декрепитации изображаются в виде графиков декрепитограмм с координатами: температура нагрева — количество взорвавшихся включений. Но, как показала практика, оценить истинную температуру минералообразования по температуре декрепитации не всегда представляется возможным. В зависимости от многих причин (в основном из-за примеси углекислоты в растворе), она может быть как больше, так и меньше реального значения.

Необходим тщательный критический анализ всех полученных на декрепитограмме данных. Прежде всего, необходимо учитывать следующие факторы:

1) при температурах до гомогенизации и в районе гомогенизации включений распространение минерала фиксируемое как декрепитация включений может происходить по различным причинам (расстрекивание по спайности, разложение сульфидов и т. д.); выше температур гомогенизации обычно фиксируются шумовые эффекты, сопровождающие разрушение самого минерала;

2) в различных минералах включения взрываются по-разному: в минералах с хорошей спайностью — задолго до наступления температур гомогенизации, в других — взрывы происходят сразу после гомогенизации, в третьих — включения могут выдерживать значительные температурные перемены, а в некоторых минералах они вообще не взрываются;

3) различные типы включений (вторичные, микровторичные, первичные) имеют свои температурные интервалы декрепитации, которые часто взаимно перекрываются и бывают трудно различимы на декрепитограмме;

4) часто совершенно однопипные и находившиеся рядом включения взрываются по-разному: до наступления гомогенизации, сразу же после гомогенизации и практически совсем не взрываются.

5) включения с углекислотой взрываются при температурах намного ниже существующих температур минералообразования.

Полностью учесть эти и другие факторы можно только при использовании деривитации совместно с другими методами термобарогеохимии.

4.2. Метод гомогенизации

Метод используется для определения температуры гомогенизации содержания включений, концентрации содержащихся в них веществ, давления и агрегатного состояния минералообразующей среды. Кроме того, наблюдение за особенностями поведения жидких и твердых фаз, присутствующих в полости включения, в некоторых случаях установить состав включения.

4.2.1. Физические основы метода гомогенизации

Оговоримся сразу, что метод гомогенизации основан на допущении гомогенности среды в момент консервации включения. Это главный постулат метода.

Иными словами, гомогенные порции среды, законсервировавшиеся в теле минерала по мере падения температуры в ходе геологических процессов, переходят в гетерогенное состояние с обособлением твердых, жидких и газовых фаз. При нагревании включения, как показывают многочисленные опыты, процесс идет в обратном направлении вплоть до достижения температуры полной гомогенизации включений (рис. 7).



Рис. 7. Изменение объема газового пузырька во флюидном включении при нагревании. При достижении 124,8 °C происходит гомогенизация (микрофотография Э. Родлера)

Механизм этого явления можно рассмотреть на диаграмме состояния жидкостей (рис. 8).

При нагревании включения находящаяся в нем жидкость будет расширяться, занимая все больший и больший объем полости включения. Давление в полости будет возрастать (линия жидкость-пар), а диаметр газового пузырька — постоянно уменьшаться до его полного исчезновения. С исчезновением пузырька объем, за-

нимаемый жидкостью, не сможет больше увеличиваться, и изменение состояния системы будет происходить при постоянном объеме. Зависимость температуры от давления определится изохорой, соответствующей удельному объему системы в момент ее гомогенизации. Значение удельного объема, а следовательно, и температура гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) строго определены для каждого включения объемом его полости и массой, находящегося вещества, которое в момент гомогенизации целиком заполняет включение. Гомогенизация включения произойдет только тогда, когда температура и давление достигнут значений, соответствующих точке начала изохоры на линии равновесия.

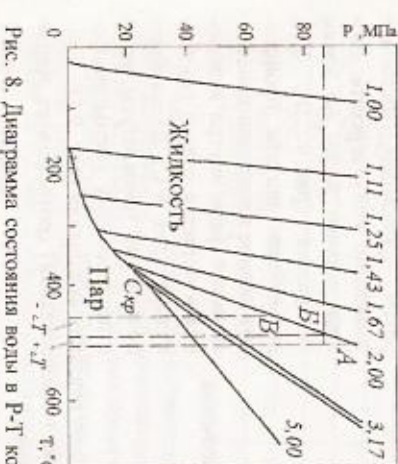


Рис. 8. Диаграмма состояния воды в P-T координатах

Для определения истинных температур гидротермального минералообразования, необходимо ввести поправки к температурам гомогенизации на давление, существовавшее во время его протекания. Если нам каким-нибудь образом, удалось установить давление среды, то значения температурных поправок можно легко вычислить по диаграммам состояния воды, или, точнее, систем, приближающихся по составу к исследуемым. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что температурная поправка существенно увеличивается с ростом давления. Так, при давлениях 50 мПа она не превышает 35 °C, при 70 мПа — равна 47–50 °C, а при 100 мПа — приближается к 70 °C.

Температура гомогенизации расплавленных включений практически соответствует истинной температуре минералообразования. Однако и здесь следует учитывать разницу в сжимаемости минерала-хозяина и расплава. Но поскольку коэффициенты сжимаемости минерала и расплава обычно достаточно близки, то величина поправки, как правило, незначительная, и ее следует применять только при очень больших (сотни миллионов паскалей) давлениях.

Замеряя температуру гомогенизации включения мы получаем только нижние температурные границы минералообразования, так как нам неизвестно, насколько давление в момент минералообразования превышало, соответствующее давление на линии равновесия при температуре гомогенизации.

Таким образом, температура гомогенизации является минимальной температурой кристаллизации, или более точно, она характеризует ту температуру границу, ниже которой не могла происходить кристаллизация участка минерала, содержащего исследуемое включение.



Рис. 9. Гомогенизация расплавленного включения (микрофотографии П.Ю. Плетюна)

го объема, пока не произойдет полная гомогенизация включения (рис. 9 Е). Температура исчезновения газового пузыря (гомогенизации) соответствует температуре захвата этого включения кристаллом.

После заделки (быстро и глубокого охлаждения) включения (рис. 9 Е) можно провести анализ полученного стекла, который будет соответствовать составу захваченного расплава.

4.2.2. Аппаратура для исследований методом гомогенизации

Аппаратуру для исследования включений методом гомогенизации подразделяется на низко- (до 250 °С), средне- (250–600 °С) и высокотемпературную (более 600 °С).

Установка для термометрических исследований состоит из микроскопа, микрофотокамеры, оветителя, милливольтамметра, автотрансформатора и понижающего трансформатора.

Существует большое количество конструкций микрофотокамер, позволяющих проводить исследования в самых разнообразных температурных интервалах. Перед работой микрофотокамера тщательно эталонируется по точкам плавления некоторых солей, чистых металлов и др. (табл. 2), а так же по температурам гомогенизации эталонных включений в синтетических минералах с известными температурами роста.

Гомогенизация расплавленных включений по сравнению с флюидными протекает с некоторыми особенностями. При постепенном нагреве до малых температур вначале происходит раскристаллизация включений, с образованием мезокристаллического агрегата внутри включения (рис. 9 А). Затем происходит частичное плавление этого агрегата; расплав хорошо виден по краям включения (рис. 9 В). При дальнейшем нагреве происходит полное плавление кристаллической фазы внутри включения и остается только газовый пузырек (рис. 9 С). Дальнейшее повышение температуры ведет к постепенному уменьшению

№ п/п	Вещество	Т плавления, °С	Примечания
1	Na ₂ SO ₄ ·16H ₂ O	32,4	Плавится в руках
2	Нафталин	80,3	Быстро испаряется
3	Мочевина CH ₄ N ₂	132,7	Хороший эталон
4	Дигидратная кислота C ₂ H ₄ N ₄	183	Зарывает объектив
5	Вз	271	
6	NaNO ₃	310	Хороший эталон
7	KNO ₃	335	
8	K ₂ Cr ₂ O ₇	398	
9	Ba(NO ₃) ₂	595	
10.	NaCl	800	Хороший эталон
11.	Золото Au	1063	
12.	Диопсид S21	1395	

Таблица 2. Температуры плавления веществ, используемых для эталонирования микрофотокамер

В дальнейшем, температура гомогенизации включений определяется по графику зависимости показаний милливольтамметра от температур плавления эталонов при тех же условиях, при которых происходила эталонировка.

Изучение включений производится в специально изготовляваемых (без сильного нагрева!) двусторонне-полированных плоско-параллельных пластинках, толщиной до 0,5 мм. Толщина пластины определяется степенью окраски и прозрачности минерала.

Для этого пригодны только прозрачные минералы, что является одним из методических ограничений. Наблюдения производятся под микроскопом, с применением длиннофокусных объективов преимущественно при увеличении 300^x. Точность определения температуры гомогенизации составляет ± 2 °С и округляется до 5 °С.

При проведении опытов необходимо соблюдать следующие требования:

- 1) дожидаться установления равновесия нулевых сплав термомпары в тисцех льда;
- 2) следить за равномерным подъемом температуры в термокамере (20 °С/мин);
- 3) при приближении к температуре гомогенизации скорость нагрева не должна превышать 2–3 °С в 1 минуту.

Время, затраченное на замер температуры гомогенизации одного включения (или группы включений) в зависимости от особенностей изучаемого включения и цели работ, может колебаться от 5–10 минут до нескольких часов.

Следует помнить, что для определения температуры недостаточно исследовать только одного включения. Как правило, для нормальной математической выборки проводят серию экспериментов над 100–150 включениями.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ

Методы определения давления по включениям минералообразующих сред в настоящие время довольно широко распространены и считаются наиболее точными. В зависимости от характера исследуемых включений могут использоваться следующие методы:

- 1) определение давления по включениям правильной трубчатой формы, содержащим растворы с очень незначительной концентрацией солей;
 - 2) определение давления по включениям растворов с помощью совместного применения кристаллизации и криометрии;
 - 3) оценка давления по включениям с минералами-уникалами;
 - 4) использование для целей барометрии углекислотных включений.
- Расмотрим каждый из этих методов.

5.1. Определение давления по включениям правильной трубчатой формы, содержащим растворы с незначительной концентрацией солей

При наблюдении в препарате большого количества включений с очень малой концентрацией солей и имеющих формы малых тонких трубочек (рис. 10), позволяет с достаточной точностью производить визуальную оценку соотношения газ — жидкость. Определение наполнения включений по формуле:

$$V_{ж} / (V_{ж} + V_{г}) \text{ где } V_{ж} - \text{объем жидкости во включении,} \\ V_{г} - \text{объем газа во включении}$$

и зная температуру гомогенизации, по диаграмме фазового равновесия для H_2O (рис. 11), можно определить давление.

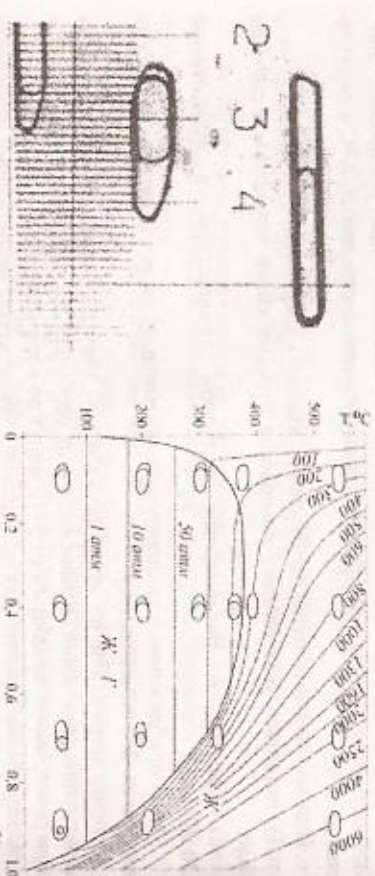


Рис. 10. Объемно-уплощенное и трубчатое включения в толще

Рис. 11. P-V-T-диаграмма для H_2O (Пизинор, 1973)

5.2. Определение давления по включениям растворов с помощью совместного применения кристаллизации и криометрии

В настоящее время для целого ряда систем ($NaCl-H_2O$ и др.) имеются экспериментальные данные, характеризующие P-T-зависимость в области двухфазового равновесия, а также состав существующих фаз. Очень часто состав включений довольно близок к составу этих экспериментально изученных систем. Поэтому значения температур и давлений в момент гомогенизации таких включений будут идентичны значениям температур и давлений, экспериментально установленных для областей двухфазового равновесия систем, аналогичных с включениями по составу и наполнению. Используя эти условия, был разработан метод определения давления во включениях с помощью совместного применения термометрии и криометрии. Для определения давления в момент гомогенизации включения необходимо знать его состав, концентрацию солей и температуру гомогенизации (табл. 3).

Таблица 3
Давление насыщенного пара воды растворов $NaCl$ различных концентраций при разных температурах (по Демидеву, Крицков, 1956)

С нср, масс %	Температура гомогенизации, °С									
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	
0,0	1	5	13	35	60	95	-	-	-	
0,5	1	5	15	36	70	120	-	-	-	
1,0	1	5	17	36	80	165	-	-	-	
1,5	1	5	17	36	79	164	-	-	-	
2,0	1	5	17	36	79	163	-	-	-	
2,5	1	5	17	36	78	164	-	-	-	
3,0	1	5	17	36	78	162	-	-	-	
4,0	1	5	17	36	77	160	277	-	-	
5,0	1	5	17	36	77	159	275	-	-	
6,0	1	5	16	37	76	157	274	-	-	
7,0	1	5	16	37	75	157	274	-	-	
8,0	1	5	15	37	75	155	273	-	-	
9,0	1	5	15	38	74	154	271	430	-	
10,0	1	5	15	38	73	152	271	430	-	
15,0	1	4	14	36	71	148	271	425	600	
20,0	1	4	13	34	70	137	245	410	590	
25,0	1	4	13	32	67	130	230	395	560	
30,0	1	4	12	30	63	122	220	380	540	
35,0	-	4	-	-	60	115	210	355	515	
40,0	-	-	-	-	60	105	195	340	480	
45,0	-	-	-	-	-	-	-	310	450	
50,0	-	-	-	-	-	-	-	255	420	
55,5	-	-	-	-	-	-	-	-	390	
60,0	-	-	-	-	-	-	-	-	330	

Ввиду отсутствия P-T-диаграмм для целого ряда систем при определении давления в основном использовались диаграммы фазового равновесия системы $\text{NaCl-H}_2\text{O}$.

5.3. Оценка давления по включениям с минералами-узелками

При исследовании солевых включений или включений растворов-расплавов в процессе нагревания в микротермокамере обычно наблюдается полная или частичная гомогенизация жидкости и газа. Полная гомогенизация (исчезновение последнего кристаллика) отмечается при значительно более высокой температуре, которая и является нижней температурной границей образования минерала-хозяина. Зная температуру частичной гомогенизации (T_1) и полной гомогенизации (T_2), мы можем приблизительно оценить давление минералообразующей среды, так как разница $T_2 - T_1$ для включений концентрированных растворов меньше или равна поправке на давление. Для газово-жидких включений 30 % растворов NaCl поправка на давление к температуре гомогенизации колеблется от 75 до 90 °C на 1 кбар в зависимости от величины температуры частичной гомогенизации. Для многофазных включений, имеющих более сложный химический состав, экспериментальные данные практически отсутствуют. Ожидается, что поправка на давление для многофазных включений будет концентрированных растворов будет меньше, чем для чистых растворов NaCl , но, по данным Г.Т. Деймлейна и П.В. Клецова (см. табл. 3), поправка на давление к температуре частичной гомогенизации растворов $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (24 % $\text{NaCl} + 15$ % KCl) составляет около 115 °C на 1 кбар. Если включения распоров-расплавов содержат несколько солей и концентрация их довольно высока, то во включениях с температурой частичных гомогенизаций выше 400 °C поправка на давление принимается 100 °C на 1 кбар. Если температуры частичных гомогенизаций меньше 400 °C, при определении давления используется P-V-T-диаграмма для 30 % раствора NaCl .

5.4. Использование для целей барометрии существовавших углекислотных включений

При нахождении в минерале углекислотных включений и достаточно точной их диапностики (интервалы углекислотные включения замерзают ниже тройной точки углекислоты (около температуры волонки $-78,5$ °C, оттаивание происходит близко к температуре тройной точки $-56,6$ °C), определена температура гомогенизации углекислотных включений, можно оценить плотность углекислоты по P-V-T-диаграмме для CO_2 , построенной по справочным данным (рис. 12). Зная температуру захвата включений и плотность углекислоты в них, можно определить давление по P-V-T-диаграмме CO_2 для высоких температур и давлений (рис. 13).

Для оценки плотностей отдельных компонентов в газовых смесях используют данные диаграмм удельный объем-состав для систем $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ и $\text{CO}_2\text{-N}_2$ [10].

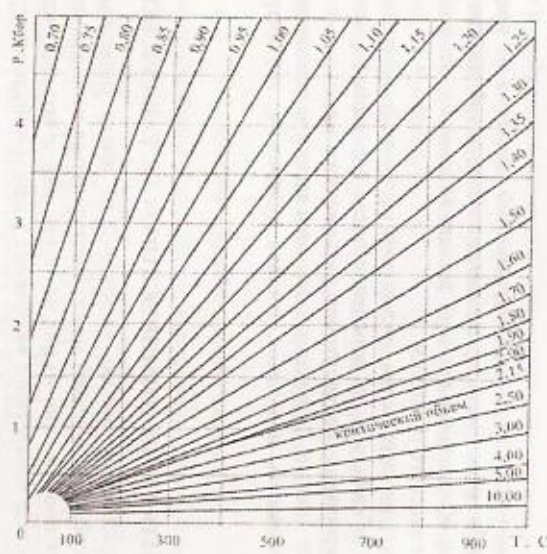


Рис. 13. P-V-T-диаграмма CO_2 для высоких температур и давлений (по Смитсу, 1968)

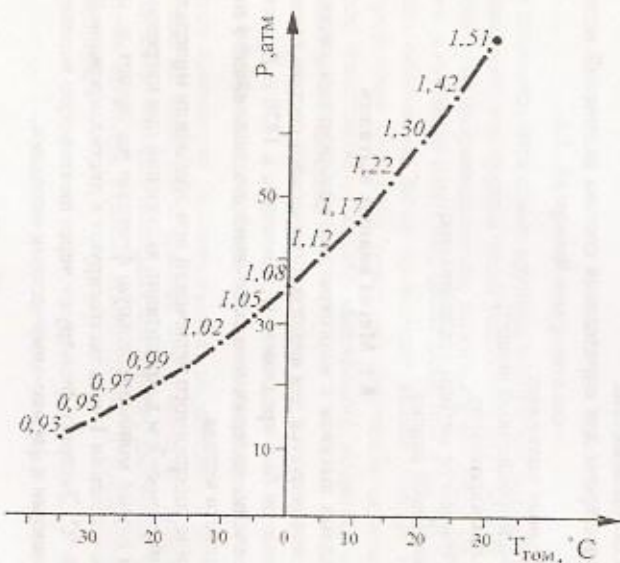


Рис. 12. P-V-T-диаграмма для CO_2 . Цифры у кривой - удельные объемы CO_2

Затем рассчитываются парциальные давления отдельных компонентов и суммируют те, которые вносят заметный вклад в величину общего давления в системе.

Следует помнить, для любых определений давления во время образования включений необходимо иметь в распоряжении следующие данные:

- наиболее обоснованная временная шкала включений, относительно изучаемого геологического процесса;
- надежные доказательства отсутствия каких-либо вторичных процессов, оказавших воздействие на включение после его захвата (расширивание, усадка содержимого, декрепитация, растяжение и т.д.);
- надежные данные, полученные при проведении исследований (температура гомогенизации, плавления, состава включения, концентрации солей и т.д.).

6. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ

Задача определения состава включений не имеет универсальных решений. Химический состав включений может исследоваться несколькими методами, однако, к сожалению, ни один из них не может обеспечить получение точного достоверного анализа конкретного включения в каком-нибудь минерале. Из-за большого разнообразия исследуемых образцов и уровня точности используемых методов, к полученным результатам анализа составов включений следует относиться с большой осторожностью.

В настоящее время для определения состава включений используют следующие методы:

- 1) метод водных вытяжек;
- 2) атомно-абсорбционный анализ;
- 3) лазерный микроанализ;
- 4) криометрические методы исследования;
- 5) микроспектральный анализ.

6.1. Метод водных вытяжек

Метод водных вытяжек с многократным разбавлением дистиллированной водой широко используется для анализа химического состава газовой-жидких включений. Впервые он был предложен Ф. Циркелем в 1870 г. В настоящее время, по способу извлечения содержимого включений для дальнейшего анализа, выделяют две разновидности метода:

- извлечение содержимого включений при дроблении минерала;
- извлечение способом декрепитации включений при нагревании.

В первом случае мономинаральный фракцию расширяют до пудры в аэтовой ступке, затем в течение 1 часа экстрагируют в дистиллированной воде при температуре 40-50 °С. Экстракт фильтруют через шоттскую воронку и анализируют микрохимическими и физико-химическими методами.

При извлечении содержимого включений способом декрепитации навеску изучаемого образца помещают в герметичный титановый автоклав и нагревают в течение 3 часов в выбранном интервале температур. После нагрева остывшую пробу экстрагируют дистиллятом. Полученный экстракт фильтруют и анализируют обычными аналитическими методами. Оставшуюся на фильтре пробу высушивают, взвешивают и вновь нагревают при температуре, отвечающей следующему выбранному интервалу.

Основной недостаток метода состоит в том, что все включения экстрагируются вместе и анализ дает усредненные составы разновременных включений. Поэтому аналитические данные для индивидуальных включений одной генерации, даже только качественные, представляются более важными.

6.2. Атомно-абсорбционный анализ

Для исследования катионного состава индивидуальных включений можно использовать атомно-абсорбционный анализ. В этом случае стандартную поглотительную баночку заливают 2 мл дистиллята с известным фоновым содержанием анализируемых элементов. Из этих 2 мл определенную часть дистиллята переносят в приспособление для извлечения газа из пузырей в стекле. Включение вскрывается образующимися трещинками в пластинке путем сжатия лезв. После выдержки (5-20 минут) часть дистиллята с растворенным содержимым включения переносят в исходную поглотительную баночку. Полученный раствор анализируется на катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} атомно-абсорбционным методом.

6.3. Лазерный микроанализ

В этом методе анализируются самые крупные включения, находящиеся близко к поверхности пластинки, или группы тесно расположенных мелких включений. Вспышка лазерного луча микроанализатора, выжигая в минерале кратер диаметром 0,080-0,100 мм и глубиной 0,080 мм, захватывает при этом значительное количество материала включения. Затем происходит анализ спектра выжженного вещества. Для определения элементов, присутших собственно включением, с помощью спектра сопоставляется спектр выжженного вещества из соседних, чистых от включений зерен минерала.

6.4. Криометрические методы исследования

Сущность метода криометрии (замораживания) заключается в изучении поведения включений при их охлаждении. Данный метод позволяет определить солевой состав флюида, концентрацию минералообразующих растворов, поупоколичественные содержания основных газовых компонентов, а также приближенные значения давления среды.

6.4.1. Физические основы метода

Метод основан на законе Рауля, постулирующем, что при понижении температуры замедления растворов, концентрации растворенного вещества в растворе будут пропорциональны.

Эвтектика – расплав, представляющий собой смесь двух или нескольких компонентов и кристаллизующийся при самой низкой температуре из всех возможных смесей этих веществ путем одновременного выделения компонентов. Температура эвтектики индифферентна для каждой солевой системы.

При охлаждении из раствора (если он не соответствует эвтектическому) выпадает в виде твердых фаз (соли или лед) компоненты, находящиеся в избытке по отношению к эвтектической концентрации. В результате этого остаточный распор приближается к эвтектическому, и при достижении температуры эвтектики кристаллизуется как эвтектическая смесь. Растворы одинакового компонентного состава, но разной концентрации характеризуются одной и той же температурой замерзания эвтектики, на основании чего их можно отличить от растворов другого состава. Это свойство растворов позволяет использовать температуру кристаллизации для определения качества исследуемого раствора при криометрическом анализе.

Впервые включение было подвергнуто заморозке в 1822 г. Г. Деви. В нашей стране исследовали газово-жидких включений методом криометрии были начаты Н.П. Ермаковым, Г.Г. Леммлером, П.В. Клецовым, А.Ю. Долговым в середине 60-х гг. XX века. В дальнейшем для определения состава и концентрации растворов во включенных метод криометрии широко применялся Ф.П. Мельником, Е. Родлером, А.С. Борисенко и другими исследователями.

Многоисленные анализы водных вытяжек индифферентных газово-жидких включений, а также химического состава современных термальных источников показали, что среди *калийно* главную роль играют Na^+ и K^+ , за ними следуют Ca^{2+} и Mg^{2+} и нитрата F^- . В одних случаях преобладают также Li^+ и Mn^{2+} . Среди *анионов* резко преобладают Cl^- и HCO_3^- , гораздо реже встречаются F^- , SO_4^{2-} , HNO_3^- , HSiO_3^- . Как правило, в растворе преобладают одна или две соли, остальные на порядок меньше. По экспериментальным данным, в состав гидротермальных растворов могут входить около 40 разновидностей солевых систем. Наиболее часто среди них встречаются NaCl и KCl , в некоторых случаях в значительных количествах присутствуют хлориды Ca , Mg , Fe , Li , карбонаты, бикарбонаты, сульфаты, бораты, соли кремниевой кислоты.

Раствор конкретного компонентного состава характеризуется соответствующей эвтектикой, кристаллизующейся при строго определенной температуре (табл. 4.). Температура эвтектики индифферентна для каждой солевой системы, что может служить одним из надежных критериев при их диагностике. Определение этого параметра водно-солевых растворов любого состава и концентрации можно проводить при замораживании.

Криометрический метод заключается в определении температурного протекания эвтектики, обособленной от других фаз кристаллизационным разделением раствора при замораживании.

Таблица 4
Фазовый состав и температура кристаллизации эвтектики некоторых солевых систем (по А.С. Борисенко)

Компонентный состав солевых систем	Температура эвтектики, °С	Фазовый состав эвтектической смеси	Группы растворов, ин-тервалы температур, °С
$\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	-78,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{лед}$	I LiCl -78...-74
$\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-78,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{двоякая соль} + \text{лед}$	
$\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	-77,0	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	II CaCl_2 -55...-49,8
$\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$	-74,8	$\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	-55,0	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	III MgCl_2 -37,8...-33,6
$\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-52,2	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	-50,5	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	IV Термоустойчивые Na , K -23,5...-21,2 °С
$\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-49,8	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{MgCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	-37,8	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	V Сульфаты и карбонаты -5,0...-1,2 °С
$\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	-35,0	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-31,6	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-37,0	$(\text{K}, \text{Na})\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{FeCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-37,0	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{FeCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-35,0	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{FeCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	-36,5	$\text{FeCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	-23,5	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-22,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-21,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{K}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-21,7	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{K}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-21,5	$\text{K}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-21,8	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-21,4	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$	-21,2	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{лед}$	
$\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	-21,2	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	-10,6	$\text{KCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{KHSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-6,0	$\text{KHSO}_4 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-5,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-4,8	$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$	-3,5	$\text{NaF} + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-3,3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-3,1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-3,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-2,7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-2,3	$\text{NaHCO}_3 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$	-2,1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	
$\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-1,6	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{лед}$	
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	-1,2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$	

К примеру, кристаллизационное разделение трехкомпонентных растворов протекает следующим образом. Глубокое охлаждение раствора вызывает его полное кристаллизацию, которая происходит, как правило, в метастабильной области ниже температуры эвтектики. Постепенное медленное повышение температуры в криокамере приводит к протаванию раствора и растворению возникших твердых фаз. В момент, когда во включении остается последний кристал-

лик растворяющейся твердой фазы, включение следует снова охладить. Твердая фаза начинает расти, занимая все больший объем, и при некоторой температуре рост ее прекращается. Остаточный раствор вновь раскристаллизовывается после быстрого переохлаждения. Повторное медленное повышение температуры в криокамере вызывает его протавление, и если после этого появляется новая твердая фаза, ее как и предыдущую, следует выкристаллизовать в один кристаллик. Дальнейшее охлаждение и раскристаллизация раствора во включении приводит к обособлению двух твердых фаз и раскристаллизованного остаточного раствора — эвтектики. Процесс протавления эвтектики, обособленной в одном участке, легко наблюдать, и при медленном повышении температуры в криокамере можно достаточно точно зафиксировать температуру таяния эвтектической смеси.

Для исследования флюидных включений используют: микрокритерокамеры — специальные устройства, установленные на микроскопах и предназначенные для изучения фазовых переходов.

Температура эвтектики растворов неодинакового состава различается на несколько десятков градусов. Наиболее низкие температуры имеют растворы, содержащие LiCl, наиболее высокие — сульфатные и карбонатные (см. табл. 4).

- По температурам эвтектики растворы можно разделить на пять групп:
- 1) содержащие LiCl ($T_{эвт} = -78...-74^\circ\text{C}$);
 - 2) содержащие CaCl_2 ($T_{эвт} = -55...-49,8^\circ\text{C}$);
 - 3) содержащие MgCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 ($T_{эвт} = -38...-35^\circ\text{C}$);
 - 4) содержащие NaCl, но не содержащие LiCl, CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 ($T_{эвт} = -23,5...-21,2^\circ\text{C}$);
 - 5) сульфатные и карбонатные растворы ($T_{эвт} = -5,0...-1,2^\circ\text{C}$).

Как видно из таблицы 4, температуры эвтектики индивидуальных для разных растворов солей. Внутри каждой из выделенных групп растворов температуры эвтектики отличаются менее резко, не более чем на 3–5 °C, и, поэтому, точная их диагностика на основании этого параметра не всегда возможна. Дополнительные данные для отнесения исследуемого раствора к той или иной солевой системе может дать определение твердых фаз, возникающих при охлаждении.

Таким образом, температуры эвтектики растворов позволяют выделить среди всего многообразия растворов определенную группу, к которой принадлежит исследуемый раствор, и качественно установить наличие в нем одной из солей — NaCl, LiCl, CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , а также сульфатов или карбонатов Na и K.

6.4.2. Устройство криометрической установки

В настоящее время существует большое число различных конструкций криокамер. Они имеют сравнительно простое устройство: жидкий азот подается в нижнюю часть криокамеры, охлаждает препарат и выходит через специальные отверстия в ее верхней части. Подана азота ведется из специального дозатора, позволяющего плавно регулировать температуру охлаждения. Жидкий азот (температура кипения $-195,8^\circ\text{C}$) позволяет вымерзание практически всех компонентов, содержащихся в вакуолях. Температура фиксируется медь-константановой тер-

мометром, градуировка которых производится по известным точкам плавления криогидратных смесей или эталонных искусственных включений. В некоторых криокамерах имеются нагревательные элементы, которые позволяют более точно регулировать температурный режим и существенно сокращают продолжительность опыта.

6.4.3. Методика проведения эксперимента

Для установления солевого состава и концентрации солей во включениях необходимо определить температуры эвтектических кристаллизаций растворов и температуры начала замерзания. Температура замерзается по изменению ЭДС хромель-копелевой термопары. При калибровке термопары используются точка плавления ртути ($-38,9^\circ\text{C}$), тройная точка чистого CO_2 ($-56,6^\circ\text{C}$), температура homoгенезации эталонного включения, температура кипения жидкого азота при атмосферном давлении ($-185,9^\circ\text{C}$). Точность определения температур эвтектики $\pm 1,5^\circ\text{C}$, температуры плавления льда $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

После полного замораживания включения производится постепенный нагрев. За температуру эвтектики принимается температура, при которой появляются первые признаки жидкой фазы. По близости этой температуры к температуре эвтектической кристаллизации какого-либо солевого раствора бинарной системы соль-вода, определяется соль, преобладающая в растворе исследуемого включения. При дальнейшем повышении температуры происходит перекристаллизация мелких кристалликов соли в один крупный, с последующим медленным его растворением. Температура, при которой начался в равновесии последний кристаллик и раствор, принимается за температуру начала замерзания. Медленнее понижение температуры вызывает рост кристаллика, а повышение — полное его растворение. В ходе проведения одного эксперимента устанавливаются температуры эвтектики и температура плавления твердых фаз, а также фиксируются свойства твердых фаз, их объемное соотношение. Затем, на основании полученных данных делается вывод о принадлежности раствора включений к той или иной солевой системе. По точкам плавления твердых фаз определяют концентрацию растворенных компонентов. Определение концентрации солей в растворе проще проводить по диаграммам растворимости, составленным на основании справочных данных для двух и трехкомпонентных водно-солевых систем.

Газовые включения, синтетические включения растворов, подвераются охлаждению до температуры жидкого азота. В них фиксируются температуры плавления (появления жидкой фазы) — диагностический признак состава, температура homoгенезации (для определения плотности газовой фазы известного состава) и температура плавления газогидрата. Температуры тройных точек (т. е. точек существования трех фаз — твердой, жидкой, газообразной) для чистых газов представлены в табл. 5.

Таблица 5
Диагностические температуры отдельных газов (по Ф.П. Мельникову, 2008)

Газ	Температура, °С		
	Кипения	Тройных точек	Критическая
Вода Н ₂ O	100	0,0	374,13
Сероводород Н ₂ S	-60,2	-83,05	100,3
Углекислота СО ₂	-78,5	-56,6	31,05
Метан СН ₄	-161,5	-182,5	-82,55
Азот N ₂	-195,8	-204	-146,9

При изучении включений водных растворов с высокими концентрациями растворенных газов (в газовой фазе при комнатной температуре наблюдается тран-ция другой жидкости, либо при охлаждении включений наблюдались газидраты) определяются все упомянутые ранее температуры: $T_{\text{эп}}$; $T_{\text{кв}}$; $T_{\text{кв,с}}$ (или друго-го газа), $T_{\text{тв,с}}$ (или другого газа), $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл,с}}$.

Для включений силикатного расплава с видимой частью водного флюида (т. е. для обогащенных водой расплавов) определяются концентрации солей во флюиде по $T_{\text{кв}}$ и объемные соотношения фаз (для определения концентрации воды в рас-плаве).

Таким образом, в результате крикометрических исследований и интерпретации полученных данных:

- 1) по температуре эвтектики определить качественный химический состав солевого раствора включений;
- 2) по температуре последнего кристаллика оценить концентрацию солей в растворе включения;
- 3) по характеру кристаллов и по их соотношениям установить роль (актив-ность отдельных химических компонентов) в растворе включения.

Большое значение эксперименты на крикометрической установке имеют при исследовании углекислотных включений. По температуре тройной точки - 56,6 °С можно диагностировать чистую углекислоту во включениях, а определяя температуры томоенизации включений, по кривой двухфазового равновесия СО₂ можно оценить плотность углекислоты, заполняющей включение.

К недостаткам метода следует отнести тот факт, что результаты опытов мо-гут быть достоверны только при исследовании растворов включений, в которых резко преобладает один или два компонента. Многокомпонентные растворы мо-гут дать только ориентировочные данные.

6.5. Диагностика твердых фаз во флюидных включениях

Еще одним важным диагностическим признаком растворов флюидных вклю-чений может служить определение существующих или возникающих твердых фаз. Последние могут указывать на принадлежность растворов к той или иной со-левой системе, кроме того, по температурам их плавления (растворения) можно судить о концентрации растворенных компонентов. Основными свойствами твер-

дых фаз, по которым можно провести их диагностику во включениях, являются: окраска, форма кристаллов, оптические свойства (показатели преломления и дву-преломления, цвет, знак удлинения, угол 2V и др.), температурный коэффициент растворимости и температурные рамки существования, объемное соотношение фаз, состав газовой составляющей. Некоторые свойства кристаллических фаз, встречающихся во включениях, приведены в табл. 6.

Таблица 6
Физические свойства некоторых твердых фаз (по А.С. Борisenко, 1977)

Соли, формулы	№-№р	№в	№п	№р	Формы кристаллов	Темпера- турный коэффициент энт рас- творимо- сти	Температу- ры инвер- сии существ- вования, °С
Галит NaCl	-	-	1,544	-	Куб	0,015	<0
Сильвин KCl	-	-	1,490	-	Куб	0,16	>-6,3
Кароббит KF	-	-	1,362	-	Куб	0,013	<+40
Вильмонт NaF	-	-	-	-	Куб	-	-
Лед Н ₂ O	0,001	1,310	-	1,309	Гексагональные пластинки	Очень высокий	<0
Гидроалит NaCl·2Н ₂ O	0,005	1,461	-	-	Гексагональные пластинки	0,14	<0
Мирабилит Na ₂ SO ₄ ·10Н ₂ O	0,004	1,398	1,396	1,394	Изометриче- ские кристаллы моно- клинной синго- нии	1,6	<+33
Сульфат калия К ₂ SO ₄	0,004	1,497	1,495	1,493	-	0,13	-
Мерт12Н ₂ O	0,009	1,432	1,427	1,423	Кристаллы моно- клинной синго- нии	2,2	-33...-16
Буря Na ₂ B ₄ O ₇ ·10Н ₂ O	0,025	1,472	1,470	1,447	Короткопризма- тические кри- сталлы	0,2-0,5	<+60
Винфит Мерс16Н ₂ O	0,034	1,528	-	1,494	Короткопризма- тические кри- сталлы	0,2	+3...+116
Соля Na ₂ CO ₃ ·10Н ₂ O	0,035	1,440	1,425	1,405	Ромбовидные пластинки	1,7	-21
Трона Na ₂ CO ₃ ·ННСО ₃	0,128	1,540	1	1,412	Изометриче- ские кристаллы	0,14	>+21,8
Нахколит NaНСО ₃	0,206	1,538	1,502	1,477	Изометриче- ские кри- сталлы	0,14	-

Большинство установившихся солей во включенных бесцветно. Ясно различимую окраску имеют хлориды Fe^{2+} и Fe^{3+} . Иногда у кристалликов галита отмечаются голубоватые или желтоватые оттенки.

Важным диагностическим признаком твердых фаз является форма их кристаллов. Большинство изученных солей обладает довольно характерными свойствами кристаллов. Галиту, силивину и вилломиту свойственны хорошо выраженные кубические кристаллы, нахколиту — игольчатые или удлиненно-призматические, сода — ромбовидные пластинчатые и т. д. При изучении форм кристаллов следует обращать внимание на их форму в процессе роста и растворения.

Оптические свойства твердых фаз во включенных можно определить при криометрическом анализе лишь приближенно, хотя и этого иногда достаточно для диагностики. Показатель преломления твердых фаз можно оценить, сравнивая его с таковым раствора (в котором находится минерал-узел), других известных фаз (галит, лед и др.) или минерала-хозяина в местах их сопряжения. Например, показатели преломления галита и кварца весьма близки, из-за чего линия их сопряжения зачастую неразличима. Показатель преломления $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ близок к таковому насыщенного раствора $NaCl$. Легко растворимые соли являются оптически анизотропными, за исключением $NaCl$ и KCl , поэтому показатель преломления солей может считаться одним из наиболее важных отличительных признаков.

Определить величину двуупреломления твердых фаз во включенных можно также лишь приближенно на основании их интерференционной окраски и размера кристалликов. Наибольшими показателями двуупреломления обладают карбонаты, что позволяет достаточно надежно отличать их от других солей. Показатели двуупреломления льда, гидроталита, сульфатов Na и K весьма низки, и их анизотропия наблюдается лишь при достаточной величине зерен.

Дополнительную информацию для диагностики твердых фаз могут дать наблюдения за их скоростью растворения при нагревании, которая может быть выражена количеством вещества, растворившегося с повышением температуры на 1 градус, в весовых или объемных единицах. Но поскольку при криометрических наблюдениях мы наблюдаем лишь объемное изменение твердых фаз, то и скорость растворения следует выражать в объем/град. Такая величина может быть названа температурным коэффициентом растворимости. У различных солей она отличается более, чем на порядок. Например, повышение температуры раствора на 1 °C вызывает растворение галита, равновесного с раствором, на 0,015; гидроталита — на 0,14; соды — на 1,7 об. %. Аналогичная картина наблюдается и при охлаждении раствора.

Важнейшей характерной особенностью твердых фаз являются температурные рамки их существования. Для каждой соли существует область, в которой она может находиться в равновесном состоянии с раствором. Например, галит в системе $NaCl-H_2O$ может находиться в равновесии с раствором выше 0 °C, а гидроталит — ниже 0 °C. Сода существует в довольно узком интервале температур

+21,8...33 °C. При температуре выше 33 °C она растворяется в собственной кристаллизационной воде.

Дополнительные данные для диагностики твердых фаз может дать изучение газовой составляющей включений. Например, наличие в газовой фазе включений CO_2 исключает присутствие ее в равновесном с ней растворе Na_2CO_3 и K_2CO_3 . В тоже время, наличие последних в растворе исключает присутствие в нем $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ и наоборот.

В некоторых случаях большое значение для правильной диагностики солевых систем может дать объемное соотношение фаз, особенно наглядно это можно проследить на зонном разделении раствора. Особенно наглядно это можно проследить на примере двухкомпонентных водно-солевых систем. Кристаллизационное разделение растворов, концентрация которых ниже эвтектической, приводит к образованию двух фаз: льда и эвтектики, соотношения между которыми сильно отличаются у растворов одной концентрации, но относящихся к различным солевым системам. Точно определить объемное соотношение фаз можно в плоских или трубчатых включениях, измеряя площади, занимаемые отдельными фазами. Надежнее всего проводить эту операцию на фотографиях, замеряя планиметром площади или взвешивая вырезанные части раскристаллизованного включения.

Кроме описанных признаков в процессе криометрического анализа растворов полезно знать состав газовой составляющей включений (особенно присутствие CO_2 , O_2 , H_2S). Дополнительно данные для диагностики растворов могут дать наблюдения за их поведением при замораживании. Например, установлено, что замедление концентрированных растворов сопровождается более резким потемнением включений (вплоть до темно-бурого цвета), чем разбавленных. Замерзая, насыщенные хлоридные растворы превращаются в темный непрозрачный месткозернистый агрегат, а насыщенные сульфатные и карбонатные растворы замерзают без существенного потемнения.

Таким образом, существует целый ряд признаков, по которым можно при замораживании установить принадлежность растворов газво-жидких включений к той или иной солевой системе. Однако следует помнить, что световые эффекты и различия в показателях преломления могут в значительной степени зависеть от формы включений.

Объемные включения при наблюдении их под микроскопом, как правило, имеют густо-темные оттенки. В центральных частях в них различимы небольшие световые точки, обусловленные концентрацией света в наименьшей точке включения. Размеры световых точек увеличиваются по мере приближения включений к углошной (сплюснутой форме). В таких включениях (особенно газовых) наблюдается резкая граница показателем преломления по сравнению с минералом-хозяином, отчето детали включения просматриваются плохо.

Углошннные включения имеют темные периферические и светлые центральные части.

Плоские — тонкие эле заметные границы раздела.

Показатели преломления минерала-хозяина и включения малоразличными, из-за чего нередко возникает необходимость их просмотра под поляризационным микроскопом.

Глубоководные включения показывают двупреломление. Чтобы их видимость была нормальной, следует пользоваться подлинными, одетыми на окуляр. Разнаивание включений наблюдается в таких минералах как кальцит, флюорит.

Светофильтры позволяют различать газообразные и жидкие состояния растворов.

6.6. Микрозондовый анализ

В последнее время с появлением нового совершенного аналитического оборудования в геохимии, петрографии и минералогии более широко применяются современные методы исследования веществ. Измерение состава включений (особенно расплавленных) лучше всего проводить методами локального анализа (электронный микроспектр, конный микроспектр, Laser Ablation и др.), которые подбираются с учетом локальности метода, спектра анализируемых элементов, стоимости анализа и доступности аналитической аппаратуры соответственно.

Для того, чтобы померить состав включения на наиболее распространенном и доступном электронном микроспектре (сканирующем микроскопе), необходимо сделать полированный шлиф, в котором будет находиться зерно (или несколько зерен) минерала с включением. При этом включение должно быть выведено на поверхность шлифа настолько, чтобы, с одной стороны оно не вывалилось, из зерна, а с другой стороны, выведенная на поверхность площадь, по возможности, имела бы размеры больше, чем 12×12 мкм. Последнее требование возникает вследствие того, что под сконцентрированным электронным пучком из стекла (практически не имеющих структуры) начинают испаряться легкие элементы (Na, K, Cl) и анализ стекла включения оказывается неточным.

К недостаткам метода относятся сложность в изготовлении препаратов, большие трудозатраты и высокая стоимость анализа.

Таким образом, современные методы аналитических исследований позволяют проводить изучение микрообъектов, размеры которых достигают 10 мкм. В будущем теоретическая обоснованность, точность и скорость анализа несомненно возрастет. Машинный будут замерять, рассчитывать и мгновенно выдавать огромное количество всевозможных данных. Простое нажатие кнопки компьютера выдаст информацию не только о температуре эвтектики и гомогенизации раствора исследуемого включения и определит физико-химические условия его захвата, но тут же приведет аналогичные данные для других геологических объектов. Главной задачей исследователя станет точный выбор из огромного количества данных включений в препарате именно той их группы, которые и будут характеризовать, интересующий интервал минералообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью данного пособия является формирование у студентов навыков по применению специальных методов восстановления условий и динамики минералообразования. В работе представлена небольшая часть информации по включениям, и обозначены только основные методы термобарогеохимических исследований. Представленный материал может служить лишь начальной ступенью для серьезного изучения этих удивительных и многообещающих объектов.

Термобарогеохимические исследования включений на основании определения основных термодинамических параметров среды, в которой происходило образование минералов (фазового состава, однородности среды минералообразования, температуры, давления, плотности, химического состава и степени открытости системы), позволяют выявить стадии минералообразования, определить направление эволюции состава и свойства флюидов. Информативность исследования включений окунет все затраченные усилия. Получаемая информация часто является уникальной. Она позволяет выявить особенности генезиса месторождения, установить наиболее благоприятные условия рудоотложения, проследить изменение их в пространстве и во времени. Большинство современных серьезных научных работ не может обойтись без этих данных. Термобарогеохимические методы исследования в настоящее время считаются одними из наиболее надежных.

Вместе с тем следует помнить, что, несмотря на затраченные усилия, мы можем проанализировать только крайне ограниченное число включений, из-за чего полученные информации требуют осторожности, уверенного знания предмета и большого опыта. Особое внимание следует обращать на правильность отбора образцов и их подготовку к анализу.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Декристаллизация (разгерметизация) включений – вскрытие включений при нагревании вследствие внутреннего избыточного давления. Считается, что такое давление примерно соответствует 5 кбар для зерен ~ 1 мм в диаметре и включений ~ 5 мкм.

Дефекты поверхности – любое нарушение линейной трансляционной структуры при росте грани кристалла. Образование крупных дефектов на поверхности растущих кристаллов может происходить из-за:

- механического повреждение кристалла (трещины, механические сколы);
 - механического затравления поверхности кристалла (наплывание газового пузыря или посторонней фазы);
 - резорбция граней (частичное растворение вкрапленника в расплаве).
- Дочерние фазы (дочерние минералы)** – все новые фазы, образующиеся во включениях.

Летучие компоненты, флюиды – компоненты, участвующие в магматических процессах как в виде растворенных в расплаве, так и в виде самостоятельной флюидной фазы. В состав магматического флюида входят главные компоненты H_2O , CO_2 , в подчиненных количествах присутствуют SO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S , N_2 , HCN , HF , SO_2 , NH_3 , Ar и др.

Ликвация – процесс расщепления расплава на две или более несмешиваемые жидкости.

Минерал-уэлик – минерал, захваченный в процессе гетерогенного захвата включения.

Минерал-хозяин – минерал, содержащий в себе включения. Процесс, происходящий во включении после его образования, зачастую определяется физическими и химическими свойствами минерала-хозяина.

Минеральный парагенезис – устойчивая ассоциация совместно образующихся минералов.

Расплавные включения (РВ) – участки расплава, захваченные и законсервированные кристаллом в процессе роста или перекристаллизации из-за различных дефектов структуры поверхности.

Расшировка включения – процесс расплава крупного включения неправильной формы, на серию мелких, суммарно соответствующего объему изначального включения, но обладающих меньшей поверхностью энергией.

Твердофазные включения (ТВ) – захваченная растущим кристаллом породоносная кристаллическая фаза. Часто, твердофазные включения называют механически примесями.

Температура гомогенизации – температура, при достижении которой в процессе нагревания включения, наблюдается исчезновение газового пузырька. Теоретически она должна отвечать температуре захвата включения.

Температура тройной точки – температура, при которой вещество может равновесно находиться в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном.

Фаза – устойчивая по химическому составу область системы, имеющая границу раздела.

Фракционирование – процесс, при котором кристаллизующийся минерал частично изолируется от системы и не участвует в дальнейшем в реакциях с расплавом.

Флюидные включения (ФВ) представляют собой флюидный пузырек сорбированный поверхностью растущего кристалла и законсервированный им в процессе дальнейшего роста.

Эвгектика – расплав, представляющий собой смесь двух или нескольких компонентов, и кристаллизующийся при самой низкой температуре из всех возможных для смесей этих веществ путем одновременного выделения компонентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисенко, А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. – 1977. – № 8. – С. 16–28.
2. Ермаков, Н.П. Геохимические системы включений в минералах / Н.П. Ермаков. – М.: Недра, 1972. – 375 с.
3. Ермаков, Н.П. Термобарогеохимия / Н.П. Ермаков, Ю.А. Долгов. – М.: Недра, 1979. – 271 с.
4. Методы минералогических исследований: справочник / под ред. А.И. Гинзбург. – М.: Недра, 1985. – 480 с.
5. Мельников, Ф.П. Термобарогеохимия: Учебник для вузов / Ф.П. Мельников, В.Ю. Прокофьев, И.Н. Шаталин. – М.: Академический Проект, 2008. – 222 с.
6. Пизнор, А.В. Основы термобарогеохимии / А.В. Пизнор. – Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1986. – 200 с.
7. Прокофьев, В.Ю. Геохимические особенности рудообразующих флюидов гидротермальных месторождений золота различных тектонических типов: (по данным исследования флюидных включений) / В.Ю. Прокофьев. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. – 92 с.
8. Прокофьев, В.Ю. Практическая термобарогеохимия. Современные методы изучения флюидных включений в минералах / В.Ю. Прокофьев, И.Н. Кытай. – М.: ИГЕМ РАН, 1999. – 64 с.
9. Реддер, Э. Флюидные включения в минералах / Э. Реддер. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 557 с.
10. Сянонов, В.А. Петрогенезис офолитов: Термобарогеохимические исследования / В.А. Сянонов, под ред. Ю.А. Долгова. – Новосибирск: РАН Сиб. отд-ние. Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии, 1993. – 247 с.
11. Смит, Ф.Г. Физическая геохимия / Ф.Г. Смит. – М.: Недра, 1968. – 475 с.
12. Справочник химика. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т. 1. – 365 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Зарождение, развитие и место термобарогеохимии в геолого-минералогических науках	4
1.1. Что могут рассказать включения	4
1.2. Основные этапы становления термобарогеохимических методов исследования	6
2. Включения в минералах	8
2.1. Образование включений	9
2.2. Изменение включений после консервации	10
2.3. Классификация включений	11
2.3.1. По среде образования	11
2.3.2. По генезису	12
2.3.3. По составу	13
3. Отбор и подготовка образцов для исследования	15
4. Основные методы термобарогеохимических исследований включений в минералах	18
4.1. Метод декрепитации включений	19
4.2. Метод гомогенизации	20
4.2.1. Физические основы метода гомогенизации	20
4.2.2. Аппаратура для исследований методом гомогенизации	22
5. Определение давления минералообразующей среды	
5.1. Определение давления по включениям правильной формы, содержащим растворы с незначительной концентрацией солей	24
5.2. Определение давления по включениям растворов с помощью совместного применения кристаллизации и криометрии	25
5.3. Оценка давления по включениям с минералами-узелками	26
5.4. Использование для целей барометрии существенно углекислотных включений	26
6. Изучение химического состава включений	28
6.1. Метод волновых вытяжек	28
6.2. Атомно-абсорбционный анализ	29
6.3. Лазерный микроанализ	29
6.4. Криометрические методы исследования	29
6.4.1. Физические основы метода	30
6.4.2. Устройство криометрической установки	32
6.4.3. Методика проведения эксперимента	33
6.5. Диагностика твердых фаз в флюидных включениях	34
6.6. Микрозондовый анализ	38
Заклочение	39
Словарь терминов	39
Библиографический список	41

Анатолий Михайлович Юминюв

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Учебное пособие

Техн. редактор А.В. Минних

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.06.2008. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,81. Тираж 50 экз. Заказ 461. Цена С.

Отпечатано в типографии ООО «Копирус» Тел.: (3513) 28-45-85