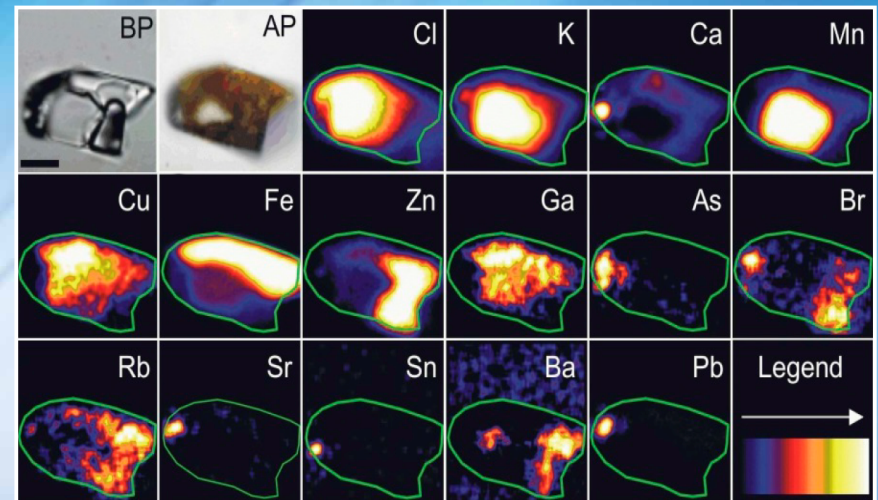


В.Ю. Прокофьев, А.А. Самсонов

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ

В.Ю. Прокофьев  
А.А. Самсонов

# ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ



Москва  
2022

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова  
Геологический факультет

**В.Ю. Прокофьев, А.А. Самсонов**

# **ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ**

Учебное пособие

Рекомендовано УМС геологического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве  
учебного пособия  
для студентов, обучающихся по направлению  
«Геология»

МОСКВА – 2022

УДК 553; 622  
ББК 26.34; 33  
П80

Издание осуществлено при поддержке  
Фонда имени академика В.И. Смирнова

Рецензенты:

*А.В. Волков* – доктор геолого-минералогических наук,  
заведующий лабораторией «Геологии рудных месторождений»,  
главный научный сотрудник ИГЕМ РАН

*Н.Н. Акинфиев* – доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник ИГЕМ РАН

**Прокофьев В.Ю., Самсонов А.А.**

Термобарогеохимия: Учебник для ВУЗов / В.Ю. Прокофьев,  
П80 А.А. Самсонов. – М. : ВНИИгеосистем, 2022. – 190 с. : табл., ил.

**ISBN 978-5-8481-0252-9**

В основу данного учебного пособия положен курс лекций термобарогеохимии – науке, изучающей флюидные включения в минералах. Объектом ее изучения являются разнообразные по составу и агрегатному состоянию флюидные включения, широко распространенные в минералах пневматолитового и гидротермального происхождения и встречающиеся в минералах интрузивных и эффузивных пород. Эти мельчайшие остатки минералообразующей среды несут информацию о процессах, происходивших при становлении магматических тел и формировании эндогенных рудных месторождений.

Методы термобарогеохимии позволяют определять относительную и истинную температуру образования минералов, количественный и качественный состав растворов и расплавов во включениях, давление и агрегатное состояние минералообразующей среды, из которой происходила кристаллизация минералов или рудоотложение.

Учебное пособие по курсу «Термобарогеохимия» предназначено для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлению «Геология», а также для слушателей в рамках программ дополнительного профессионального образования.

УДК 553; 622  
ББК 26.34; 33

ISBN 978-5-8481-0252-9

© Прокофьев В.Ю., Самсонов А.А., 2022  
© Геологический факультет  
МГУ имени М.В. Ломоносова, 2022  
© Оформление. ВНИИгеосистем, 2022

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ОБРАЗОВАНИЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ</b> .....	20
Типы захваченных во флюидные включения фаз (твердые, расплав, раствор, мелкодисперсные фазы, газ).....	20
Захват минералообразующей среды во флюидные включения..	21
Морфологические особенности флюидных включений.....	22
Принципы систематики флюидных включений.....	22
Генетические типы флюидных включений .....	24
Классификация флюидных включений по фазовому составу .....	30
Включения расплавов (силикатного, солевого, карбонатного) ..	32
Растворы и жидкости (рассолы, разбавленные растворы, газонасыщенные растворы, углеводороды).....	36
Газы (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , водяной пар, углеводороды) .....	40
Флюидные включения гомогенного захвата .....	43
Включения гетерогенного захвата.....	44
Комбинированные включения .....	49
<b>ГЛАВА 2. ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ ВНУТРИ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИЯХ Т И Р</b> .....	51
Образование газовых пузырьков .....	52
Появление дочерних минералов .....	54
Кристаллизация на стенках .....	54
Метастабильность .....	56
<b>ГЛАВА 3. НЕОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПОСЛЕ ЗАХВАТА</b> .....	57
Изменение формы .....	57
Изменение объема.....	58
Изменение содержания флюидных включений .....	60
<b>ГЛАВА 4. ИНФОРМАТИВНОСТЬ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ – ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ</b> .....	62
Реконструкция физико-химических параметров .....	65
Представительность состава флюидных включений.....	65
Влияние граничного слоя.....	66
Аномальные флюидные включения .....	67



<b>ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ</b> .....	<b>69</b>
Визуально-оптические методы исследования флюидных включений .....	71
Микротермометрические методы изучения флюидных включений .....	74
Микротермометрия флюидных включений с углеводородами	101
Микроминералогия дочерних фаз флюидных включений.....	102
Основы интерпретации микротермометрических данных .....	103
Общие принципы расчета концентраций летучих .....	110
Инструментальные методы исследования индивидуальных флюидных включений .....	113
Валовые методы исследования флюидных включений.....	130
 <b>ГЛАВА 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ</b> .....	 <b>155</b>
Фотографии.....	155
Таблицы.....	156
Гистограммы и ящичные диаграммы .....	156
Графики.....	158
Киносъемка процессов во включениях .....	159
 <b>ГЛАВА 7. ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ</b> .....	 <b>161</b>
Магматические процессы .....	161
Гидротермальные процессы .....	164
Обстановки глубинного петрогенезиса.....	173
Метаморфические процессы .....	174
Процессы осадконакопления и диагенеза.....	176
Внеземные объекты.....	177
 <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	 <b>179</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В основу данного учебного пособия положен курс лекций по термобарогеохимии – науке, изучающей флюидные включения в минералах. Этот курс вот уже более полувека читается на геологическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова для студентов, магистрантов и аспирантов кафедры геологии и геохимии полезных ископаемых, а также кафедр геохимического цикла. Учебный курс был создан основателем термобарогеохимии Н.П. Ермаковым. В течении 25 лет курс вел профессор Ф.П. Мельников. Затем более 15 лет лекции читал профессор В.Ю. Прокофьев. В настоящее время курс читает А.А. Самсонов. Данное учебное пособие полностью соответствует программе курса в ее лекционной части, которая касается теоретических основ изучения флюидных включений. Навыки самостоятельного исследования флюидных включений разными методами обучающиеся получают на практических занятиях.

В России и за рубежом опубликовано много прекрасных монографий по флюидным включениям и методам их изучения (Н.П. Ермаков, В.Ф. Лесняк, Ю.А. Долгов, Ф.П. Мельников, В.А. Калюжный, Э. Реддер, А.В. Пизнюр и др.), но лишь немногие из них ориентированы на обучение студентов и магистрантов. Это учебные пособия Ф.П. Мельникова (1975), А.В. Пизнюра (1986), Ф.П. Мельникова, В.Ю. Прокофьева и Н.Н. Шатагина (2008), и П.Ю. Плечова (2014), которые из-за ограниченности тиражей давно стали библиографической редкостью. За рубежом были изданы Минералогическим обществом Канады курсы лекций «Fluid inclusions: Application of Petrology» (1980), «Fluid inclusions: Analysis and interpretation» (2003), «Melt inclusions in plutonic rocks» (2006), однако они труднодоступны российскому читателю. Кроме того, некоторые из перечисленных книг опубликованы относительно давно, и в них не были отражены недавно появившиеся методы изучения состава флюидных включений, такие, как, ло-

кальная ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, LA ICP MS, ионный и протонный зонд и другие. Поэтому издание нового учебника для российских студентов стало необходимым.

Таким образом, во второй половине XX века возникла и интенсивно развивается в XXI веке новая отрасль геологической науки – термобарогеохимия. Как составная часть геохимии, термобарогеохимия изучает минералообразующие растворы и расплавы, законсервированные во включениях в минералах, помогает конкретизировать физико-химические и термодинамические режимы формирования эндогенных месторождений и горных пород. Объектом ее изучения являются разнообразные по составу и агрегатному состоянию флюидные включения, широко распространенные в минералах магматического и гидротермального происхождения. Эти мельчайшие остатки минералообразующей среды несут информацию о процессах, происходивших при становлении магматических тел и формировании эндогенных рудных месторождений.

Методы термобарогеохимии позволяют определять температуру образования минералов, качественный и количественный состав растворов и расплавов во включениях, оценивать давление и агрегатное состояние минералообразующей среды, из которой происходила кристаллизация минералов.

Постоянная потребность в сопоставлении полученного в различных лабораториях цифрового материала обязывает определять физико-химические параметры, состав и концентрацию минералообразующих растворов с соблюдением требований метрологии. Время самодельных термокриокамер прошло, и микротермокамеры для изучения флюидных включений изготавливаются специализированными фирмами, гарантирующими необходимую метрологическую точность измерения фазовых переходов во флюидных включениях.

Термобарогеохимия может быть использована в практических целях. Методы микротермометрии успешно используются при поисках скрытого оруденения, для оценки аномалий и рудопроявлений, а также применяются для примерной

оценки вертикального размаха рудной минерализации, изменения ее интенсивности с глубиной и т.д.

В книге изложены сведения об основных методах и подходах в изучении флюидных включений, описаны наиболее важные устройства и приспособления, предназначенные для исследования мелких (обычный размер включений в минералах 5-30 мкм) флюидных включений в минералах.

Информативность флюидных включений для оценки физико-химических условий рудообразования и состава рудообразующих флюидов зависит, во-первых, от размеров флюидных включений, и, во-вторых, от чувствительности используемых методов. Современный уровень развития аналитических методов позволяет не только изучать температуры фазовых переходов во флюидных включениях размером свыше 10 мкм, но и получать данные о химическом составе отдельных фаз размером более 5 мкм.

Методы, которыми располагает термобарогеохимия, основываются на фиксации температур фазовых переходов, наблюдаемых исследователем при изучении индивидуальных флюидных включений под микроскопом в нагревательных и охлаждающих устройствах, или на регистрации физических явлений чувствительными приборами при воздействии на минерал с флюидными включениями различными видами излучения (тепловое, световое, электромагнитное). Определенный вид физического воздействия вызывает во включениях количественные и качественные изменения. К ним относятся изменение агрегатного состояния включений при нагревании под микроскопом (метод гомогенизации), и при охлаждении (метод криометрии), или возникновение звуковых импульсов при нагревании минералов в результате взрывания флюидных включений и др.

### *Что такое флюидное включение?*

Флюидные включения – это герметически изолированные в минерале в процессе его роста части минералообразующей среды (раствора, расплава или газа), имеющие с мине-

ралом фазовую границу. Иначе говоря, включения в минерале – это пространство внутреннего дефекта кристаллической решетки, заполненное в процессе кристаллизации минералообразующим флюидом или другим веществом. Т.е. флюидными включениями в минералах являются микропорции минералообразующей среды, законсервированные внутри минерала при его кристаллизации. Они представляют собой замкнутые природные геохимические многокомпонентные микросистемы, характеризующиеся определенными термодинамическими параметрами (Т-Р-Х) и соответствующим агрегатным состоянием. После их заключения в замкнутый объем вакуоли температура снижается, и флюид внутри включения может в связи с этим претерпевать изменения. Это способствует увеличению разнообразия микросистем.

Для того, чтобы правильно понять информацию, заключенную во флюидных включениях, создана целая наука, которая имеет название «Термобарогеохимия». Она включает в себя теорию образования флюидных включений в минералах, их систематику, методы изучения и теоретические основы интерпретации полученных данных. Все это вкратце изложено в данном учебнике, который можно считать введением в учение о минералообразующих флюидах.

### *Очерк истории термобарогеохимии*

Флюидные включения в минералах известны с незапамятных времен. Обычно при периодизации процесса становления и развития науки о флюидных включениях (Лесняк, 1964; Пизнюр, 1986 и др.) выделяют три периода, связанные главным образом с развитием методов изучения горных пород и минералов.

К первому периоду относят эпоху от раннего средневековья до выхода в свет книги выдающегося английского ученого Г. Сорби «Микроскопическая структура кристаллов, указывающая на происхождение минералов и пород» (1858). В последней были заложены основы научного подхода к изучению флюидных включений. В этот период накапливался

фактический материал описательного характера и делались первые попытки определения состава заключенных во флюидные включения растворов. Естественно, в этот период изучались в основном крупные флюидные включения в кристаллах, видимые невооруженным глазом. Пальма первенства в описании включений в кристаллах драгоценных минералов принадлежит средневековому хорезмскому энциклопедисту Аль Бируни (972-1048 г.). Флюидные включения в кварце, сапфире и других минералах этот ученый принимал за капельки «соков земли», из которых образуются минералы. По форме и содержанию флюидных включений в минералах он мог отличить настоящие драгоценные камни от поддельных. Английский ученый Г. Деви (1822) впервые сумел проанализировать содержимое флюидных включений. Он просверливал алмазным буром в минералах отверстия, ведущие к включениям, извлекал из них жидкость и исследовал ее. Несмотря на зачаточное состояние методов химического анализа, ученый сумел определить во включениях азот, водяной пар, сульфат натрия, соединения хлора. Он же в процессе вскрытия включений под водой обнаружил увеличение газового пузырька в 10-12 раз и объяснил это явление высоким давлением внутри вакуолей. Кроме того, Г. Деви определил, что жидкость флюидных включений является водным раствором. В статьях английского исследователя Д. Брюстера (1823-1827) приводятся описания двух видов жидкостей внутри флюидных включений: воды («криптолин») и более «экспансивной» жидкости – («брюстолин»). Позднее «брюстолин» был отождествлен с жидкой углекислотой. Кроме того, Брюстер описал многофазовые включения и впервые отметил, что при нагревании кристаллики во включениях растворяются. Русский минералог Д.И. Соколов (1832) обнаружил и описал флюидные включения, содержащие не только воду, но и маслянистую жидкость, принятую им за нефть.

Второй период связан со становлением микроскопических методов исследования. Огромный вклад в развитие методических подходов к изучению флюидных включений, как

уже было сказано выше, внес Г. Сорби, опубликовавший фундаментальную книгу на эту тему, явившуюся для того времени большим шагом вперед в понимании природы флюидных включений. Кроме того, в ней же были изложены его идеи о «расплавном, водном и сублимационном» происхождении минералов и о возможности использования флюидных включений для оценки физико-химических параметров минералообразования. Сорби впервые применил метод гомогенизации флюидных включений при нагревании для оценки температур образования минералов. По образному выражению ученого, флюидные включения – это «саморегистрирующие термометры». Г. Сорби экспериментально получал включения в выращенных им кристаллах солей и смог вывести зависимость между степенью наполнения включений, температурой и давлением (вычислительный метод Сорби). Ставшая классической книга Г. Сорби заканчивается словами: «Я доказал, что нет обязательной связи между размерами явления и его значением, и что, хотя образцы, описанные мною, малы, выводы, которые следует сделать из наблюдений над ними, велики». Во время поездки в Германию в 1862 г. Г. Сорби пропагандировал свои открытия в области микроскопии. Его сообщениями заинтересовался Ф. Циркель, который в 1863 г. выступил с докладом по микроскопической петрографии 39 типичных горных пород и демонстрировал в качестве иллюстраций включения газа, жидкости, стекла, а также многофазовые включения с кубическими изотропными кристалликами. В учебнике по петрографии, вышедшем в 1893 г., Ф. Циркель посвятил описанию включений в минералах целую главу.

Появление теоретических основ метода стало стимулом к дальнейшим исследованиям флюидных включений разными учеными и появлению в этой области новых исследователей. Уже в 1869 г. Г. Сорби смог определить во флюидных включениях жидкую двуокись углерода, основываясь на экспериментальных исследованиях английского ученого Т. Эндрюса (1869) по фазовым переходам в  $\text{CO}_2$  в условиях, близких к области критических температуры и давления. Позднее их

соотечественник В. Хартли (1876) провел более детальные исследования  $\text{CO}_2$  во флюидных включениях.

В других странах многие исследователи также уделяли внимание включениям в минералах. П.И. Лукшо в 1874 г. описал перемещение газового пузырька и твердых частиц во флюидных включениях при сотрясении препаратов. В 1875 г. американский ученый Дж. Филлипс провел эксперименты по нагреванию содержащих флюидные включения кусочков минералов в парафиновой ванне до температур  $200\dots 220^\circ\text{C}$  для проверки метода Сорби. В одном препарате он сумел измерить температуры гомогенизации нескольких включений и получил разные величины: 82, 100 и  $185^\circ\text{C}$ . Осмысливая полученные результаты, он сделал предположение о том, что вариации степени заполнения жидких включений вызваны прерывистостью протекания процесса кристаллизации кварца.

Известный русский ученый М.В. Крендовский в 1879 г. исследовал флюидные включения в кварце днепровских гранитов и обнаружил там включения с разным количеством фаз: однофазовые, двухфазовые, трех- и многофазовые (с  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ). А.П. Карпинский (1880) критически проанализировал работы Г. Дейви, Д. Брюстера, В. Николая, Г. Сорби, Ф. Циркеля, В. Хартли и провел серию собственных экспериментов. Он нагревал уральский аметист с флюидными включениями, содержащими жидкую углекислоту, в водяной бане и получил для нее температуры гомогенизации  $30.1$ ,  $30.6$  и  $28.3^\circ\text{C}$ . После вскрытия таких включений он наблюдал, как жидкая углекислота превратилась в газ, а реакция с баритовой водой подтвердила, что это  $\text{CO}_2$ . На основании своих экспериментов А.П. Карпинский высказал предположение об образовании кристалла аметиста при температуре  $30^\circ\text{C}$  и давлении 73 бар. Расчетным путем он оценил глубину формирования изученного кристалла аметиста в 701 м. Конечно, сейчас эти величины нам представляются наивными, однако в то время это были первые оценки давления и глубины образования минерала по флюидным включениям. В своих работах А.П. Карпинский, ставший впоследствии президентом Рос-



сийской академии наук, писал: «Между разнообразными включениями в минералах и горных породах особенный интерес представляют включения жидкостей, не без основания принимаемые нами за части той среды, в которой происходило образование этих минеральных веществ. Кроме того, самые свойства включенных жидкостей могут дать указания на некоторые существовавшие тогда внешние условия».

Г. Сорби, продолжавший активно изучать флюидные включения, в 1880 г. предположил, что характерные по форме и содержанию включения различных типов в кварце гранитов и метаморфических пород можно использовать в качестве «типоморфного признака» (как сказали бы сегодня) для определения источника материала кварцсодержащих осадочных пород. Русский петрограф К.В. Хрущев (1882, 1886 гг.) описал взорванные вследствие термического воздействия флюидные включения в обломках кварца, заключенных в базальтах в виде ксенолитов. Известный французский экспериментатор Е. Амага (1893) опубликовал полученные им экспериментально PVT-данные для  $\text{CO}_2$  до температур  $258^\circ\text{C}$  и давлений 1000 бар в виде изотерм. Американский исследователь рудных месторождений В. Линдгрэн в 1895 г. производил дробление, выщелачивание и фильтрование золотоносного кварца с последующим анализом фильтрата, т.е. по существу впервые использовал метод анализа водных вытяжек. В фильтрате им были обнаружены сульфаты кальция, щелочей, хлориды и сделаны предположения о формах переноса золота нагретыми водными растворами. Немецкие геологи, занимавшиеся исследованием Альп, И. Кенигсбергер (1901) и В. Мюллер (1906) производили определение температур гомогенизации флюидных включений в кристаллах кварца альпийских жил и подтвердили справедливость гипотезы Г. Сорби о включениях как саморегистрирующих термометрах. Знаменитый немецкий петрограф Г. Розенбуш в своем классическом учебнике по микроскопической петрографии (1903) описывает флюидные включения, содержащие газ, жидкость, жидкую  $\text{CO}_2$  и стекло в различных соотношениях. Английский исследователь Р. Хант в 1903 г. вслед за Г. Сорби пришел к вы-

воду о возможности использования жидких включений для выявления источника происхождения песка. Им было замечено, что включения в кварце песка и в кварце гранита существенно не отличаются, и сделано предположение об образовании песка при разрушении гранитных интрузий. Он же проанализировал работы Г. Сорби и В. Хартли о методах термометрии и указал на неопределенность свойств растворов выше критических температуры и давления. Известный американский ученый Р. Чемберлен в 1908 г. опубликовал сводку работ по изучению жидких включений и газов в породах, а также критически рассмотрел метод Г. Сорби по расчету давлений.

Известный русский естествоиспытатель Я.П. Самойлов исследовал флюидные включения в кварце Нагольного кряжа, которые при нагревании гомогенизировались до достижения температуры  $+32^{\circ}\text{C}$ . Он так писал о научном значении флюидных включений: «Эти включения – газообразные, жидкие или твердые, делающие часто вещество минерала «нечистым» для целей химического анализа, представляют драгоценный материал для самых важных выводов о происхождении минерала». Американский ученый А. Ионсен (1920) установил зависимость между температурой и давлением при образовании аметиста Мурзинки, рассчитав РТ-кривую для  $\text{CO}_2$ , используя экспериментальные данные Е. Амага и уравнение Ван-дер-Ваальса.

Немецкий физхимик П. Наккен (1921) в своих работах обсуждал использование флюидных включений для определения температуры и давления с позиций физической химии, на основании экспериментально построенных РТ-диаграмм. Им было показано, что по включениям растворов низкой концентрации можно использовать для оценки температуры и давления по РТ-диаграмме  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, он впервые стал обсуждать возможный механизм захвата и консервации гетерогенных растворов.

В статьях известного советского кристаллографа А.В. Шубникова (1923) описаны случаи образования первичных флюидных включений при искусственном росте квасцов.

Англичанин Т. Дейл (1923) обнаружил в граните трещины, пересекающие различные зерна и содержащие явно вторичные включения. Э. Холден (1925) на основании данных Йонсена о зависимости между температурой и давлением сделал вывод о кристаллизации аметиста и дымчатого кварца из горячих водных растворов в подземных полостях под давлением, меньшим, чем нормальное гидростатическое для их глубины образования при температуре 110-220°C для дымчатого кварца и 90-250°C для аметиста.

Г.Г. Леммлейн в 1929 г. впервые систематизировал флюидные включения по их генезису и выделил среди них первичные (аутигенные – маточные и ксеногенные – чужеродные) и вторичные. Механизм образования последних он проиллюстрировал экспериментально на примере роста искусственных кристаллов галита, селитры и квасцов. Немецкий ученый Г. Зейферт (1930) опубликовал обзор по геологической термометрии, указав на соответствие температуры гомогенизации флюидных включений водных растворов (ниже критической точки) температуре минералообразования.

Американский геолог У. Ньюхауз (1932, 1933) по данным исследования флюидных включений оценил физико-химические условия образования свинцово-цинковых месторождений и изучил химический состав рудообразующих растворов, в которых преобладали хлориды натрия.

В 1940 г. знаменитый советский исследователь Д.С. Коржинский установил, что замутненность полевых шпатов обусловлена наличием множества жидких включений.

В целом второй период развития термобарогеохимии отличался накоплением экспериментальных данных по температурам гомогенизации природных флюидных включений с использованием парафиновой ванны для нагревания, а также созданием теоретических основ метода гомогенизации и началом разработки генетической систематики флюидных включений.

Начало третьего периода связано со скачком в развитии аппаратуры для исследования флюидных включений, кото-

рый произошел в результате активной деятельности выдающегося исследователя включений Н.П. Ермакова. Разработка им простой в изготовлении термокамеры для гомогенизации включений в воздушной среде вызвала лавинообразный рост исследований флюидных включений сначала в Советском Союзе, а потом и во всем мире. Большой заслугой Н.П. Ермакова является выделение им группы первично-вторичных включений и оценка их роли как главных включений, с которыми работают исследователи при изучении физико-химических параметров минералообразования. Этот период знаменателен выходом ставших классическими работ Н.П. Ермакова по классификации флюидных включений, описания конструкции новой термокамеры для нагревания включений до 600°C, разработкой методики гомогенизации флюидных включений, а также выходом в свет книги «Исследования минералообразующих растворов» (1950), положившей начало новому направлению в геологической науке – термобарогеохимии. В период своего становления данное направление поддерживали многие крупные советские ученые: Д.С. Белянкин, Ю.А. Билибин, К.А. Власов, А.Н. Заварицкий, Д.С. Коржинский, А.В. Королев, В.М. Крейтер, В.А. Николаев, В.А. Обручев, В.И. Смирнов, В.С. Соболев, П.М. Татаринев, А.Е. Ферсман, Ф.В. Чухров, Н.И. Хитаров, Д.И. Щербаков и многие другие. Можно сказать, что своим возникновением и первоначальным развитием термобарогеохимия обязана прежде всего отечественной геологии. Позднее, на XXII сессии Международного геологического комитета в Индии (1964 г.) была организована Международная комиссия рудообразующих растворов во включениях (КОФФИ) в рамках Международной ассоциации по генезису рудных месторождений (МАГРМ). Первым ее возглавил Н.П. Ермаков. За рубежом наиболее крупный вклад в развитие термобарогеохимии внесли Э. Ингерсон, Э. Роддер, Г. Дейша, Г. Смит, Х. Имаи, С. Такеноччи, Р. Боднар и другие. Комиссия работает на геологических конгрессах и международных симпозиумах. Кроме того, начиная с 1963 г., через каждые два, за-

тем четыре года проводились Всесоюзные совещания по термобарогеохимии (на V совещании отмечалось 25-летие ее развития), региональные совещания, издавались ежегодные библиографические указатели по выпуску отечественной и иностранной литературы, а также был введен раздел «Включения» в Универсальную библиографическую классификацию.

В целом 60-е годы ознаменовались становлением термобарогеохимии как отрасли геологической науки. Изучать флюидные включения стало множество исследователей, и хотя бы упомянуть всех не представляется возможным. Возникают новые методики исследования флюидных включений: криометрия, основы которой заложили Ф.П. Мельников и А.С. Борисенко, анализ водных вытяжек, детально разработанный Д.Н. Хитаровым и Т.М. Суцевской, электронная микроскопия включений, начало которой положили работы Е.И. Долмановой и Р.В. Боярской, КР-спектроскопия содержимого флюидных включений, начатая Р. Dhamelincourt и J. Dubessy, и многие другие. Данные исследования флюидных включений начинают применять для изучения процессов метаморфизма горных пород (Ю.А. Долгов, J. Touret, А.А. Томиленко, В.П. Чупин), магматических процессов (Т.Ю. Базарова, И.Т. Бакуменко, В.П. Костюк, В.Б. Наумов, Ф.Г. Рейф, А.В. Соболев и др.), пегматитового процесса (В.А. Калюжный) и во многих других областях геологии и смежных дисциплин. Возникли школы по разработке методик термобарогеохимических исследований (в Москве, Ленинграде, Новосибирске, Улан-Удэ, Львове, Алма-Ате, Ростове-на-Дону), изучению химического состава растворов включений (в Москве, Новосибирске, Львове), исследованию расплавных включений (в Новосибирске, Москве, Улан-Удэ), прикладной термобарогеохимии (во Львове), исследованию включений в метаморфических породах (в Новосибирске, Киеве, Днепропетровске), исследованию изотопного состава растворов включений (в Москве, Львове, Тбилиси, Алма-Ате), а также ряда лабораторий в Ташкенте, Душанбе, Иркутске, Чите, Владивостоке и других городах.

После распада Советского Союза развитие термобарогеохимии в России замедлилось, но не остановилось. Проводятся Международные конференции по термобарогеохимии (XVIII Конференция прошла в сентябре 2018 года в музее им. А.Е. Ферсмана, г. Москва). Однако исследования флюидных включений во многих других странах развиваются более интенсивно. Все ведущие журналы мира по рудным месторождениям (*Economic Geology*, *Mineralium Deposita*, *Review of Ore Deposit* и другие) публикуют статьи с данными исследования флюидных включений. Достаточно регулярно публикации с использованием термобарогеохимических данных выходят в минералогических, петрологических и геохимических журналах мира. Фирма “Linkam” и ряд других выпускают оборудование для микротермометрических исследований. Быстро развиваются физические методы исследования химического состава все меньших объемов вещества. Возможно, достаточно скоро будет вполне реальным получать полные данные о химическом составе каждой фазы любого флюидного включения. Недавно была опубликована информация об открытии наночастиц золота во флюидных включениях в кварце золотоносного интервала Кольской сверхглубокой скважины (Prokofiev et al., 2020). Может быть, мы находимся в преддверии четвертого этапа развития термобарогеохимии – переходе исследований флюидных включений на уровень наночастиц.

### *Области применения методов термобарогеохимии*

В настоящее время флюидные включения обнаружили и исследовали в минералах многих объектов, сформировавшихся практически во всех геологических процессах. Анализ многочисленных публикаций, что термобарогеохимические исследования могут использоваться при решении широкого круга геологических проблем:

1. В области изучения месторождений полезных ископаемых флюидные включения используются не только для изучения физико-химических условий рудоотложения и вы-

явления генетических особенностей различных месторождений, но и применяются для решения многих поисковых и разведочных задач.

2. В нефтяной геологии изучение флюидных включений используется для решения дискуссионных вопросов происхождения и миграции нефти, получения информации об эволюции тектонических и физико-химических условий в нефтегазоносных бассейнах, и также используется для решения прикладных задач.

3. При проведении петрологических исследований изучение флюидных и расплавных включений позволяют получить данные о составе расплава, концентрации в нем летучих компонентов и давлении летучих в магматических камерах. В ряде случаев включения являются единственным источником такой информации.

4. При изучении метаморфических пород флюидные включения позволяют выяснять различные вопросы петрогенезиса и тектоники, а также проводить реконструкцию последовательности изменения физико-химических параметров метаморфизма.

5. Изучение флюидных включений в минералах мантийных образований (ультрамафических нодулях в базальтах и кимберлитах и т.п.) позволили оценить состав мантийных флюидов и их способность транспортировать разные элементы.

6. При изучении лунных пород и метеоритов изучение включений минералообразующих сред помогает проводить реконструкцию внеземных обстановок.

7. В стратиграфии и седиментологии флюидные включения позволяют определять природу обломочных зерен в песчаниках, кварцитах и конгломератах.

8. При палеоклиматических исследованиях и изучении эволюции состава атмосферы газовые включения во льду древних пластов ледников позволяют получить информацию о концентрации углекислоты и других газов в законсервированном воздухе. Флюидные включения в минералах пещер-

ных отложений позволяют судить о величине палеотемператур и об изменениях природных условий за последние 35000 лет. Включения в минералах пластовых солей позволяют получить геохимические данные по распределению изотопов инертных газов (He, Ne, Ar, Xe) в атмосфере Земли вплоть до девонского периода.

9. Данные исследования флюидных включений используют при оценке безопасности мест расположения ядерных реакторов для оценки времени, прошедшего с момента последних подвижек вдоль разломов в районе их предполагаемой постройки.

10. При буровых работах в ходе изучения активных геотермальных систем термобарогеохимические исследования позволяют получить информацию о форме температурного поля на глубине, изменении температур во времени и пространстве, и агрегатном состоянии подземных вод (выявлении областей парообразования).

11. В геммологии флюидные включения, как правило, рассматриваются как дефекты ценного сырья. Однако изучение флюидных включений используется при диагностике и оценке драгоценных камней (отличие искусственных кристаллов от природных, установление их источника – генетического типа месторождения).

Выше перечислены только наиболее важные области использования термобарогеохимии. На самом деле их больше, но ограниченный объем книги не позволяет всесторонне осветить эту тему. А развитие методов исследования флюидных включений с каждым годом расширяет круг их применения и открывает новые просторы для исследований.



## **ГЛАВА 1. ОБРАЗОВАНИЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ**

Одним из ключевых вопросов термобарогеохимии является механизм образования флюидных включений. Изучение роста искусственных кристаллов показало, что любой кристалл независимо от состава в процессе роста захватывает и включает в себя как посторонние частицы, так и порции минералообразующей среды. Размер и количество этих частиц и порций зависят от многих факторов, в число которых входят физико-химические условия, скорость роста кристалла, степень пересыщения минералообразующей среды, ее плотность, состав и многие другие. Все природные или синтетические кристаллы содержат в своих дефектах твердые или флюидные включения. Чем совершеннее кристалл, тем дефектов меньше. Однако кристаллов совсем без дефектов не бывает. Чтобы понять, какую информацию может дать изучение включений минералообразующих сред в минералах, надо хорошо представлять их разнообразие, способы и механизмы их захвата и изменения, которые с ними происходят в разное время и в различных условиях.

### **Типы захваченных во флюидные включения фаз (твердые, расплав, раствор, мелкодисперсные фазы, газ)**

Разнообразие фазового состава сред, которые могут захватываться кристаллом, невелико. Кристалл может в процессе роста захватывать твердые вещества (кристаллы других минералов) или минералообразующую среду, которая может представлять собой расплав (силикатный, карбонатный или солевой), раствор (водный или органический), гель или газ. Кроме того, минералообразующая среда может быть однородной (гомогенной) или содержать в себе взвешенные твердые фазы (кристаллы, мелкие частицы геля и др.), а также разные несмешивающиеся фазы флюида: солевой или карбонатный расплав в силикатном расплаве, пузырьки газов в растворе или в расплаве. Все фазы минералообразующей среды, которые существовали во время образования кристалла, обычно можно

найти во включениях. Следует отметить, что вслед за Э. Реддером (1987) мы будем подразумевать под термином «флюид» текучую и подвижную минералообразующую среду, которая может являться жидкостью, гелем, газом или расплавом. Поэтому под термином «флюидное включение» мы часто будем подразумевать любое включение минералообразующей среды, в том числе расплавное включение.

### **Захват минералообразующей среды во флюидные включения**

Эксперименты по выращиванию искусственных кристаллов показали, что в процессе роста кристалл захватывает в свою структуру посторонние примеси или частицы минералообразующей среды, в которой он растет. Можно предполагать, что общей причиной образования флюидных включений в минералах является пространственная неоднородность в степени пересыщения минералообразующей среды (раствора, расплава, газа), находящейся в контакте с поверхностью растущего кристалла. Включение образуется на том участке поверхности кристалла, где его рост по каким-то причинам замедляется, так что растущие соседние участки кристалла окружают изолированную полость и запечатывают ее, захватывая в образовавшуюся полость часть окружающего кристалл флюида. При быстрой кристаллизации может происходить дендритный рост кристаллов, сопровождающийся захватом большого числа порций минералообразующей среды. Благоприятные для образования включений условия часто возникают в относительно большом пространстве, что приводит к образованию групп почти одновременно образованных (сингенетичных) и однотипных флюидных включений. Конечно, такое явление возможно только там, где происходит процесс роста или регенерации кристалла. После консервации включений форма их может изменяться, приходя в равновесие с кристаллической решеткой минерала-хозяина. Твердые частицы (другие минералы или органика), пузырьки газа или капли органической жидкости, попадая на поверх-

ность растущего кристалла, также могут вызывать замедление его роста вследствие затруднения попадания молекул растворенного вещества кристалла на поверхность роста в этом месте, и будут захватываться кристаллом по аналогичному механизму. Так образуются твердые включения минералов в минералах, часто провоцируя одновременный захват порций минералообразующей среды, которая образует как бы «прилипшие» к ним флюидные включения.

Флюидные включения могут образовываться не только в процессе роста кристаллов, но и при перекристаллизации их участков или залечивании трещин, образующихся в различные периоды их существования. Так образуются флюидные включения разных генераций, которые могут содержать флюиды различного состава, отвечающие различным процессам и иногда очень разным эпохам. Поэтому важное место в процессе изучения флюидных включений занимает реконструкция последовательности их образования.

### **Морфологические особенности флюидных включений**

Флюидные включения ограничены стенками кристалла, поэтому их равновесная форма часто повторяет огранку кристалла (рис. 1). В этом случае говорят, что включение имеет форму «отрицательного кристалла». По форме включений можно узнать группу симметрии минерала-хозяина и использовать этот признак для его диагностика. На рис. 2 показаны типичные формы флюидных включений в кварце (а), апатите (б), и флюорите (в). Флюидные включения, образовавшиеся при залечивании поздних трещин в минералах, часто формируются быстро и не успевают приобрести равновесную кристаллографическую огранку. Поэтому они могут иметь неправильную форму (рис. 2г).

### **Принципы систематики флюидных включений**

Для классификации флюидных включений обычно используются два основных признака (Ермаков, 1950 и др.): 1) генетический тип или способ образования флюидного

включения относительно содержащего его кристалла-хозяина; и 2) фазовый состав содержимого флюидного включения, отражающий фазовое состояние минералообразующей среды. Генетический тип флюидного включения определяет, о каком времени относительно момента образования кристалла несет информацию изучаемое флюидное включение. Фазовый состав содержимого флюидных включений ограничивает круг методов их исследования и последовательность экспериментов с конкретным включением (т.е. режим исследования, или протокол).



Рис. 1. Двухфазовое флюидное включение в кристалле кварца

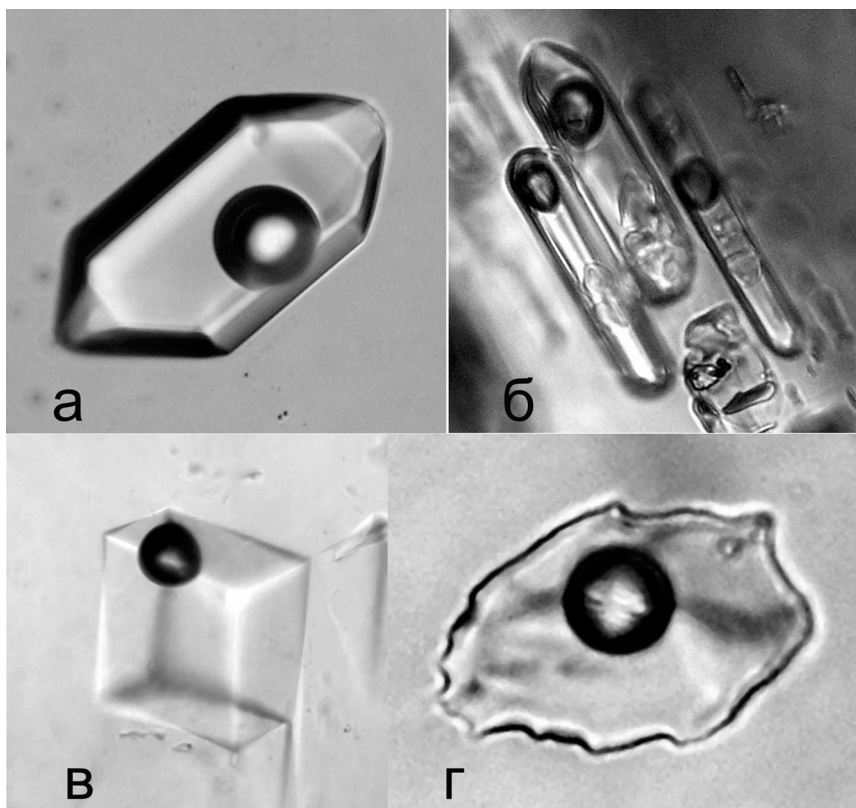


Рис. 2. Типичные формы «отрицательных кристаллов» флюидных включений в кварце (а), апатите (б), флюорите (в) и неправильная форма включения в кварце (г)

### Генетические типы флюидных включений

Важным свойством флюидных включений является время их образования в истории кристаллизации минералохозяина. По их пространственному размещению в кристалле и времени образования флюидные включения подразделяются на *первичные* (сингенетические), *первично-вторичные* или *мнимовторичные* (субсингенетические) и *вторичные* (эпигенетические) (табл. 1). Не только начинающие, но иногда даже опытные исследователи нередко испытывают затруднения при диагностике генетического типа флюидных включений.

Генетическая классификация включений  
минералообразующих сред (по Н.П. Ермакову)

Классы (относительно времени образования)	Виды (по генезису и расположению включений в теле минералов и их агрегатов)	Разновидности (по местоположению в минеральных образованиях)
1		3
I. Первичные, сингенетические	<p>1. <i>Зональные</i>: Нормального, с участками «голодания», раствора, многоглавого, спирального, вициально-дендритного и «зубчатого» роста граней кристалла.</p> <p>2. <i>Азональные</i>: Нормального, скелетного, беспорядочно-спонганного и многоглавого (друзового), роста кристаллов и их агрегатов и при метасоматозе.</p>	<p>1) в плоскостях граней ступенчатого роста кристаллов и присыпок;</p> <p>2) в новых зонах между головками субиндивидов;</p> <p>3) под выпуклыми спиралями роста (выростами) и при их смыкании;</p> <p>4) во впадинах желобчатых вициналей;</p> <p>5) в промежутках между «зубьями» роста.</p> <p>6) в сегментах пирамид нарастания;</p> <p>7) в следах продвижения ребер и на пересечениях граней;</p> <p>8) в трассе перемещения вершины;</p> <p>9) в местах захвата и оттапливания гранями жидких и твердых частиц;</p> <p>10) между двойниками и блоками мозаичных кристаллов;</p> <p>11) в контактах индукционных граней друз и радиально-лучистых агрегатов;</p> <p>12) в микропорциях полных псевдоморфоз.</p>

I	2	3
<p>II. Мнимовторичные, (первично-вторичные) субгенетические</p> <p>III. Вторичные, эпигенетические</p>	<p>1. <i>Сингенетических трещин</i> (в дораставших кристаллах). Дендритообразное и многоглавое зарастание трещин, возникающих в процессе роста кристаллов.</p> <p>2. <i>Регенерационные</i>. Восстановление механических поврежденных кристаллов и корродированных граней.</p> <p>3. <i>Секреционные</i>. Бахромотчатое и скорлупчатое «окантование» полостей с при синергизе гелей.</p> <p>1. <i>Постгенетических трещин</i> (без дорастания или метасоматоза кристаллов). Дендритное залечивание трещин катаклаза и самотрансформации кристаллов без привноса и с привносом родственного вещества.</p> <p>2. <i>Трещинно-метасоматические</i> (с выщелачиванием). Околотрещинные, неполный метасоматоз и выщелачивание с образованием новых минералов в минералах руд и пород с само-изоляцией микрокапель раствора.</p>	<p>1) в микротрещинах внутренних зон, перекрытых зонами дорастания;</p> <p>2) в трещинах «бороды» кристаллов, развивающихся от субстрата;</p> <p>3) инверсионные включения в полигональных сотовых трещинах трансформации;</p> <p>4) на границе поверхностей механического скола и дорастания;</p> <p>5) в регенерированных зонах растворения и оплавления;</p> <p>6) в местах выщелачивания твердых включений;</p> <p>7) в изометрических микрополостях пор «островного» расположения;</p> <p>8) в микротрещинах контракции при синергизе гелей.</p> <p>1) в микротрещинах, пересекających:</p> <p>а) внутренние и наружные зоны,</p> <p>б) границы регенерации кристаллов,</p> <p>в) индукционные грани их агрегатов;</p> <p>2) во внутризерновых микротрещинах, между зернами, при сокращении объемов минералов, при превращениях;</p> <p>3) то же, в метасоматических окаймленных трещин минералов и пород;</p> <p>4) в микропорах выщелачиваний и замещения минералов;</p> <p>5) в микротрещинах делятации минералов и пород.</p>

### *Первичные флюидные включения*

Первичные флюидные включения окружены веществом минерала-хозяина, кристаллизовавшимся в то же время, когда во флюидное включение был захвачен минералообразующий флюид. Поэтому они информативны для реконструкции условий образования вмещающего их кристалла. Любое явление, которое нарушает рост совершенного кристалла, может привести к захвату первичных флюидных включений. Ряд механизмов захвата минералом таких флюидных включений показан на рис. 3. В то же время можно предполагать и существование неизвестных нам механизмов захвата первичных включений. Исследования процессов роста искусственных кристаллов свидетельствуют о влиянии небольших концентраций некоторых компонентов на совершенство образуемого кристалла.

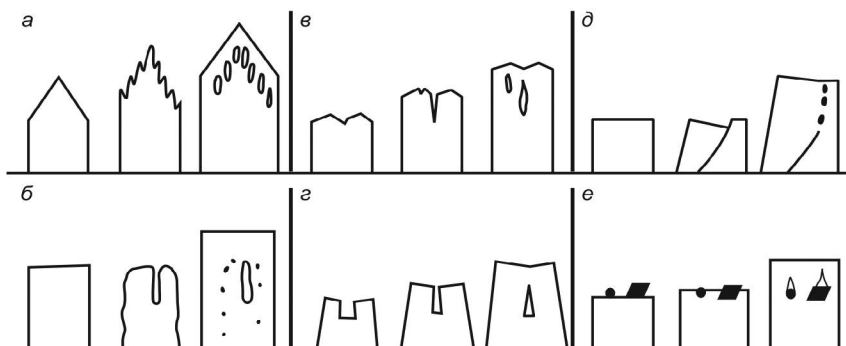


Рис. 3. Способы захвата первичных включений (Реддер, 1987):

- а – быстрый дендритный рост сменяется сплошным нарастанием;
- б – частичное растворение кристалла приводит к возникновению выемок и искривленных поверхностей, при возобновлении роста являющихся местами захвата включений;
- в – захват включений между отдельными спиралями роста и на их центральных участках;
- г – захват включений между отдельными блоками кристалла;
- д – трещина на поверхности кристалла приводит к нарушению структуры и захвату включений;
- е – частицы чужеродного вещества, попавшие на поверхность роста, захватываются кристаллом, и с ними может захватываться некоторое количество флюида



Наиболее достоверным критерием первичного происхождения флюидных включений является расположение последних по зонам роста (рис. 4). Равномерно распределенные в объеме кристалла включения с близкими фазовыми соотношениями также можно достаточно уверенно относить к первичным флюидным включениям. В то же время флюидные включения, приуроченные к определенным плоскостям, могут являться включениями в залеченных трещинах. В этом случае надо учитывать свойства минерала-хозяина. Включения вдоль плоскости в кварце (рис. 5) будут являться первичными, поскольку у кварца раковистый излом, и трещины в нем изогнутые. Напротив, во флюорите и других минералах с хорошей спайностью приуроченные к трещинам вторичные флюидные включения будут всегда располагаться в плоскостях.

#### *Вторичные флюидные включения*

Вторичными называются такие флюидные включения, которые образуются в процессах, происходивших после образования кристалла минерала-хозяина, при его преобразовании. Если кристалл будет растрескиваться в присутствии флюида, в котором он растворим, то этот флюид будет проникать в трещины и растворять и перекристаллизовывать вещество минерала-хозяина. Это основной способ формирования вторичных флюидных включений. Таким образом, вторичные флюидные включения несут информацию о процессах, происходивших позже образования содержащего их кристалла.

Бытует мнение о бесполезности изучения вторичных флюидных включений. Однако это не так. Как правило, в результате изучения вторичных флюидных включений, и сопоставления полученных данных с разными типами флюидных включений в других зернах, можно узнать много интересного о последовательности процессов минералообразования и эволюции минералообразующих флюидов. Однако для этого требуется большее количество наблюдений, чем для исследования первичных флюидных включений, поэтому такие исследования требуют больше времени и усилий.



Рис. 4. Расположение флюидных включений по зонам роста в кристаллах кварца (а) и галита (б)



Рис. 5. Первичные флюидные включения вдоль плоскости зоны роста в кристалле кварца

#### *Первично-вторичные флюидные включения*

Кроме первичных и вторичных флюидных включений, имеется промежуточная разновидность флюидных включений, которые принято называть первично-вторичными. Некоторые авторы называют их другими терминами: мнимовторичными, или псевдвторичными, или ранневторичными флюидными включениями. Впервые такие включения были

описаны Н.П. Ермаковым (1950). Если кристалл в процессе своего роста нарушал целостность (растрескивался), то флюиды этого же процесса, которые могли быть захвачены в краевых зонах роста того же самого кристалла, по трещинам проникали в центральные зоны кристалла и консервировались там, залечивая эти трещины. Такие флюидные включения выглядят как вторичные, но образуются в процессе роста минерала-хозяина. Если за время роста кристалла от центральных зон к краям происходило изменение состава флюида, то соответствующие ему флюидные включения также будут иметь разный состав. Поэтому, а также вследствие явного нахождения в залеченных трещинах первично-вторичные флюидные включения часто не принимаются во внимание, поскольку их принимают за вторичные. Истинное их происхождение может быть установлено только в случае возможности прослеживания трещины до краевых зон кристалла. Если трещина заканчивается на былой грани роста внутри кристалла, то мы имеем дело с первично-вторичными флюидными включениями. Обнаружить доказательства такого генезиса флюидных включений не всегда удается, поэтому первично-вторичные флюидные включения нередко ошибочно принимают за вторичные.

### **Классификация флюидных включений по фазовому составу**

Систематика включений по фазовому составу в основе содержит фазовый состав минералообразующего раствора, который был захвачен во время роста минерала и расслоился на фазы при охлаждении после консервации. Поскольку мы начинаем изучение включений с визуального исследования при комнатной температуре, то целесообразно классифицировать включения по наблюдаемым при этих условиях фазам, т.е. в том виде, как они выглядят при визуальном изучении пластин под микроскопом, до проведения экспериментов. Классификация флюидных включений по Н.П. Ермакову (1950) приведена в табл. 2.



## **Включения расплавов (силикатного, солевого, карбонатного)**

Включения силикатного расплава – это микропорции магматического расплава, захваченного минералом в процессе его кристаллизации из магмы. Включения затвердевшего расплава служат основой для определения температуры, состава и относительной глубины застывания магматического расплава.

По агрегатному состоянию затвердевшие включения силикатного расплава разделяются на включения стекла (иногда с флюидной фазой), частично раскристаллизованные (стекло, газ и кристаллы), раскристаллизованные в минералах субвулканических и интрузивных пород (кристаллически-зернистые агрегаты) и кристаллофлюидные включения в минералах пегматитов (различные минералы, газ и раствор в интерстициях).

**Включения стекла и частично раскристаллизованные включения** встречаются в минералах быстро охлаждавшихся эффузивных пород. Капелька расплава, которая захватывается и изолируется минералом, в связи со сравнительно быстрым охлаждением не успевает раскристаллизоваться и застывает в виде стекла. Включения магматического стекла встречаются во вкрапленниках эффузивных и гипабиссальных горных пород, кристаллизовавшихся из вязкого кислого расплава (рис. 6).

Базальтовые расплавы обладают меньшей вязкостью и даже при быстром охлаждении успевают частично раскристаллизоваться, поэтому во включениях вместе со стеклом наблюдаются кристаллы различных минералов (рис. 7).

**Раскристаллизованные включения** – включения раскристаллизованного магматического расплава. Они встречаются в минералах субвулканических и интрузивных пород и содержат кристаллические фазы, газовый пузырек и водный или углекислотный флюид в интерстициях между кристаллами (рис. 8).

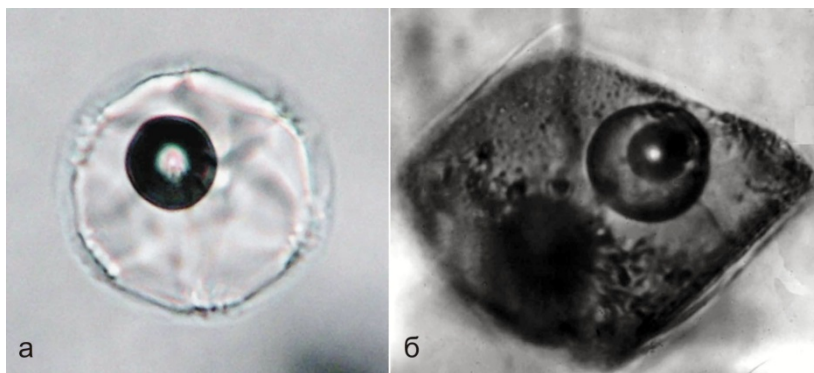


Рис. 6. Магматические включения силикатного стекла в кварце риолитов Кавказа, с малоплотной газовой фазой (а), и в плагиоклазе пантеллеритов о. Пантеллерия, со стеклом и отделившейся от расплава фазой водного раствора (б, по (Соловова, 2005))

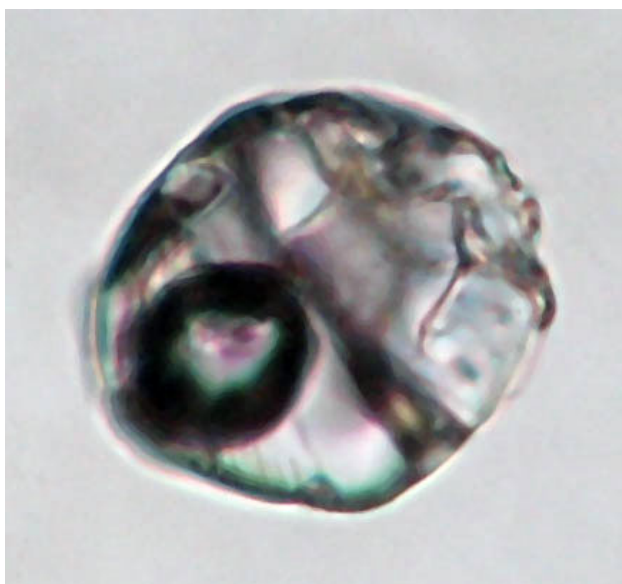


Рис. 7. Магматическое включение частично раскристаллизованного силикатного расплава (стекло, газ и кристаллы) в оливине базанитов из окрестностей месторождения Банска Штьявница (Словакия)

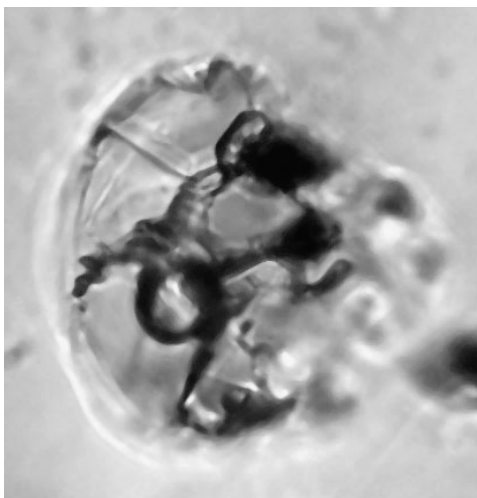


Рис. 8. Магматическое включение раскристаллизованного силикатного расплава в диопсиде из флогопитового карьера месторождения Ковдор (силикатные минералы, газовый пузырек – черное – и водный раствор)

**Кристаллофлюидные включения** раскристаллизованного остаточного расплава встречаются в минералах камерных пегматитов и представляют собой микросистемы из нескольких микроминералов, газовой фазы и незначительного количества жидкости в интерстициях (рис. 9).

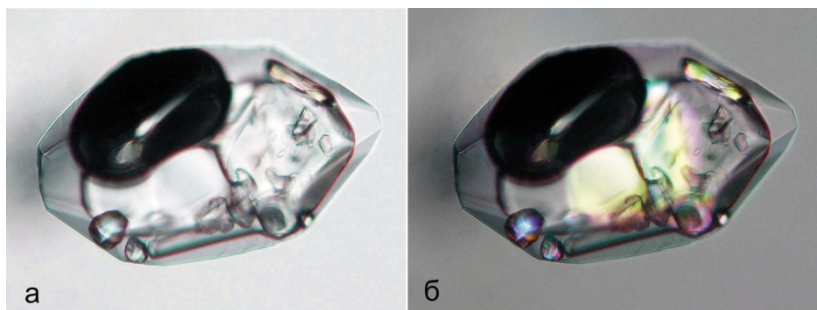


Рис. 9. Кристаллофлюидное включение в морионе пегматитов Волыни (кристаллы, газ и водный раствор в интерстициях):  
а – николи параллельны, б – николи скрещены

Кроме включений силикатных расплавов, в минералах некоторых пород встречаются включения расплавов другого состава: солевых хлоридных расплавов в минералах гранитоидов (рис. 10), карбонатных расплавов в минералах карбонатитов (рис. 11), сульфидных расплавов в минералах мантийных нодулей (рис. 12).

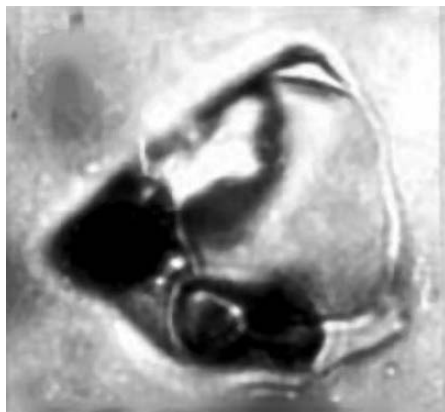


Рис. 10. Флюидное включение солевого хлоридного расплава в кварце гранодиоритов месторождения Банска Штьявница, Словакия (кристалл хлорида натрия, другие соли, рудный минерал, газовый пузырек и раствор)

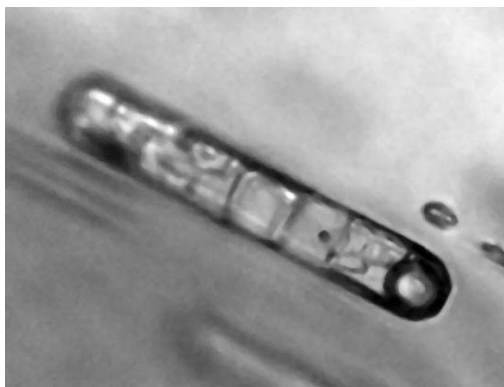


Рис. 11. Флюидное включение карбонатного расплава в апатите карбонатитов месторождения Ковдор (карбонатные фазы, газовый пузырек и раствор)



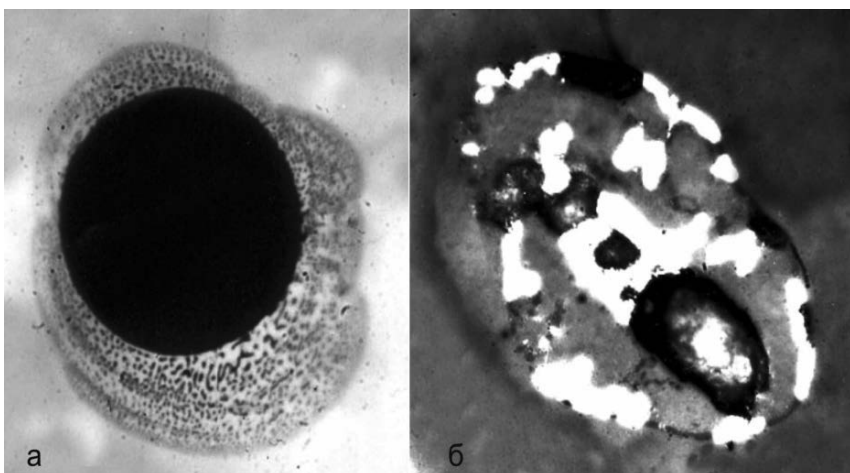


Рис. 12. Флюидные включения сульфидного расплава (а, в проходящем свете, с ореолом дочерних включений) и силикатно-сульфидного расплава (б, в отраженном свете, предварительно отполированное, с фазами рудных минералов – халькопирита и пентландита) в оливине мантийных нодулей (Соловова, 2005)

### **Растворы и жидкости (рассолы, разбавленные растворы, газонасыщенные растворы, углеводороды)**

Флюидные включения гидротермальных растворов можно подразделить на включения рассолов, содержащие водный раствор, один или несколько кристаллов хлоридов, свидетельствующих о концентрации солей выше насыщения при комнатной температуре, и газовый пузырек (рис. 13), и флюидные включения разбавленных водных растворов (рис. 14). Кроме того, встречаются включения газонасыщенных гидротермальных растворов с большой концентрацией углекислоты или других газов. Флюидные включения растворов с углекислотой также можно подразделить на флюидные включения газонасыщенных рассолов (рис. 15) и флюидных включений газонасыщенных разбавленных растворов (рис. 16), а также флюидные включения растворов с углеводородами (рис. 17).

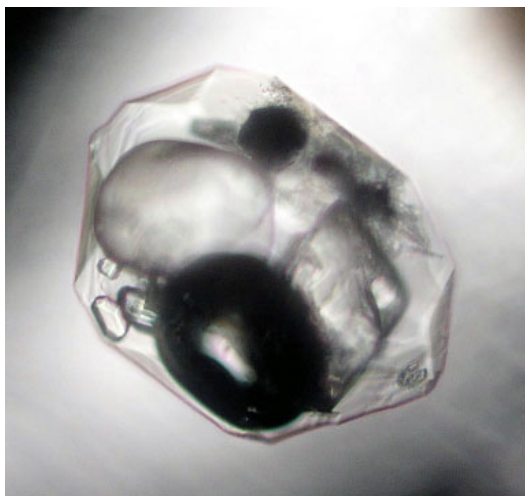


Рис. 13. Флюидное включение хлоридного рассола (водный раствор, кристаллы хлоридов, рудный минерал и газовый пузырек) во флюорите из скарнов вольфрам-молибденового месторождения Тырнауз (Северный Кавказ)

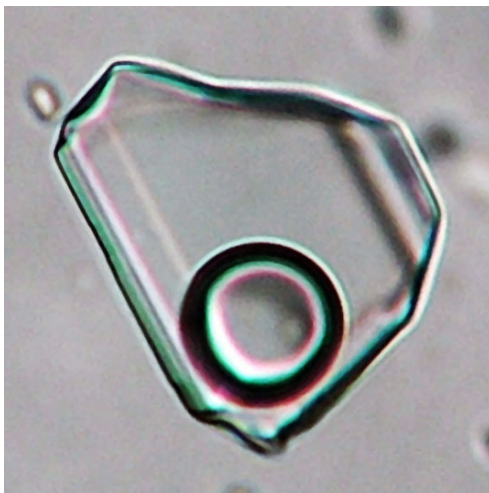


Рис. 14. Двухфазовое флюидное включение слабоминерализованного водного раствора (водный раствор и газ) в кварце из рудной жилы золото-полиметаллического месторождения Банска Штьявница (Словакия)

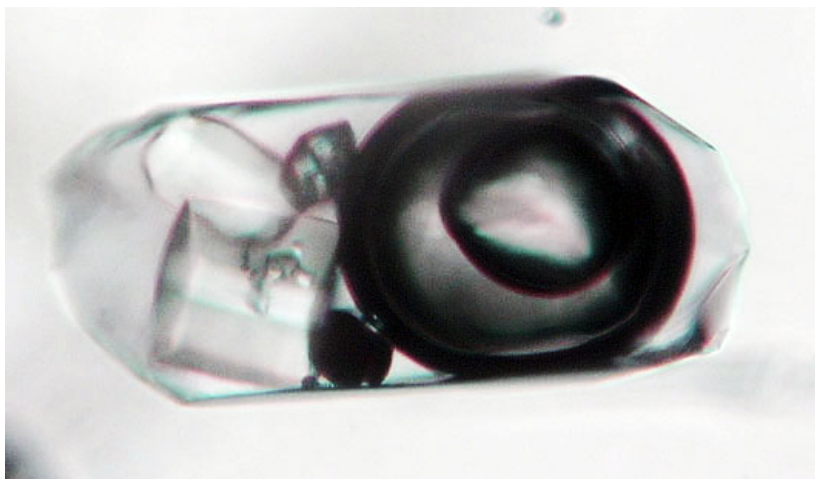


Рис. 15. Флюидное включение газонасыщенного рассола (водный раствор, кристаллы хлоридов, жидкая и газообразная углекислота) в метаморфическом кварце Алдана

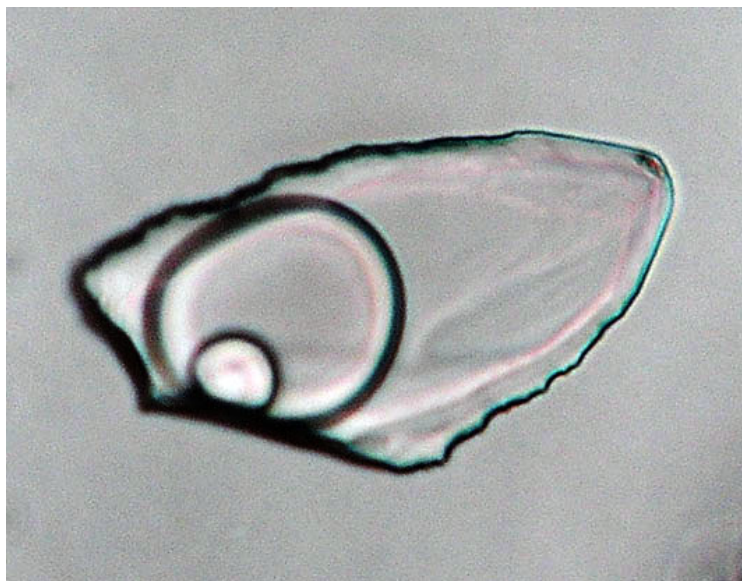


Рис. 16. Флюидное включение газонасыщенного раствора (водный раствор, жидкая и газообразная углекислота) в кварце из рудной жилы Березовского месторождения золота (Урал)



Рис. 17. Флюидное включение с водным раствором и углеводородами (водный раствор, газовая фаза и углеводороды) во флюорите из месторождения Кох-и-Маран (Таджикистан)

*Флюидные включения углеводородов, нефти и битумов в эндогенных минералах* – это особый класс флюидных включений, которые отличаются от сравнительно хорошо изученных флюидных включений водных минералообразующих растворов. Если природа газовой-жидких включений уже достаточно понятна, имеется определенная ясность о механизме их образования, широко используется генетическая информативность этих включений, то углеводородные включения в этом плане еще мало изучены. Можно только говорить о том, что углеводородные включения несут в себе несколько иную информацию, чем флюидные включения водных растворов.

В последние годы выявлены и исследованы разнообразные флюидные включения углеводородов, нефти и битумов в эндогенных минералах. Углеводороды в них представлены жидкой, газовой и твердой фазами. Во многих флюидных

включениях содержится жидкая фаза, как правило, желтого цвета, темно-коричневая или черная, также бывает вязкая темная фаза плотных битумов и незначительное количество газовой фазы. В некоторых флюидных включениях капли нефти состоят из двух или нескольких фаз – по-видимому, произошло фракционное разделение. Иногда нефть представлена в виде эмульсионных капель, также разделившихся на фракции.

### **Газы (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, водяной пар, углеводороды)**

К газовым флюидным включениям относятся такие флюидные включения в минералах, в которых газовая фаза занимает больше 50% объема вакуоли. Это частицы захваченной газовой фазы, часто надкритических, малоплотных флюидов. Газовые флюидные включения можно подразделить на существенно-газовые (рис. 18), газоводные (рис. 19) и включения плотной углекислоты (рис. 20). Выделение включений с плотной углекислотой в отдельную группу связано с тем, что из всех встречающихся во флюидных включениях газов только фазу жидкой углекислоты можно увидеть при комнатной температуре. Если во флюидном включении присутствуют другие газы с высокой плотностью (метан, азот, углеводороды), то обнаружить их присутствие можно будет только путем охлаждения включений или спектральными методами анализа.

**Существенно-газовые флюидные включения** при комнатной температуре содержат только газовую фазу, без признаков других фаз (рис. 18).

**Газоводные флюидные включения** могут состоять: из газа и каймы жидкого водного раствора, в котором иногда могут присутствовать при комнатной температуре кристаллы (рис. 19).

**Углекислые флюидные включения** содержат газовую и жидкую углекислоту в разных соотношениях (рис. 20), а также могут быть заполнены только жидкой углекислотой, без газовой фазы и водного раствора.

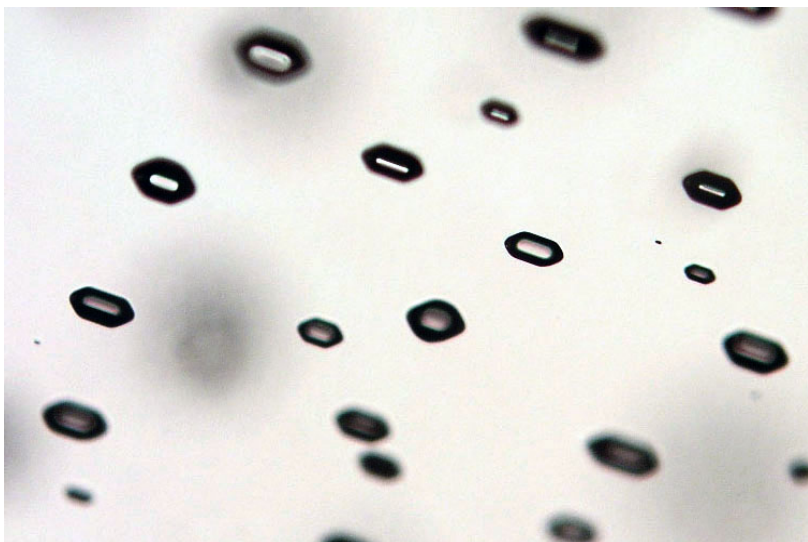


Рис. 18. Газовое включение в морионе из пегматитов  
Волыни (Украина)

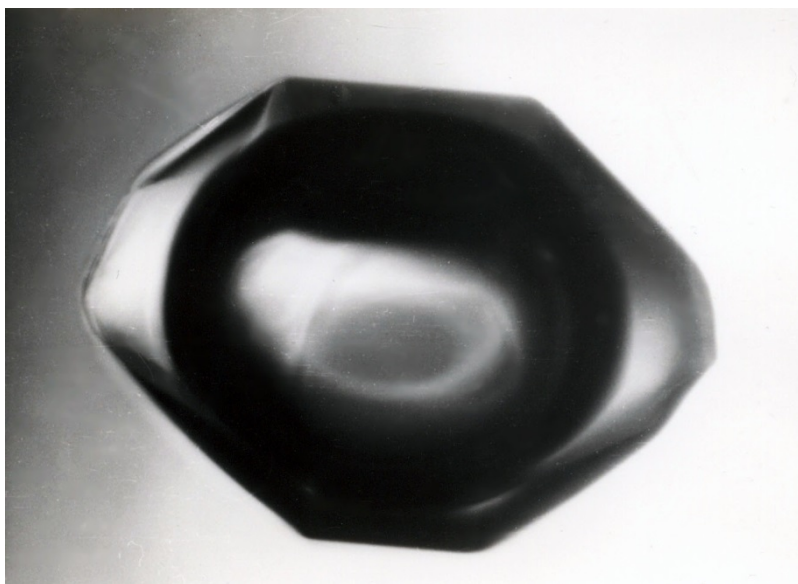


Рис. 19. Газоводное включение в кварце пегматитов  
Волыни (Украина)



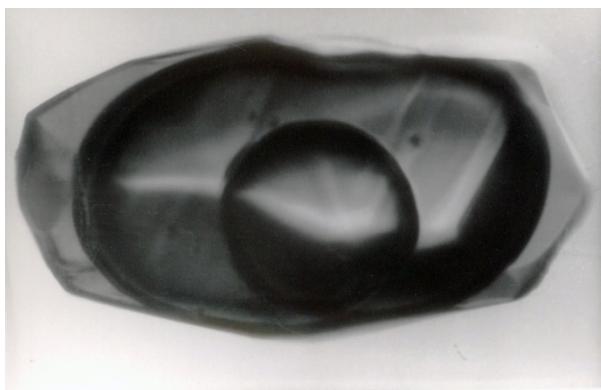


Рис. 20. Газовое включение с фазой жидкой углекислоты в кварце Березовского золоторудного месторождения (Урал)

**Коллоидно-водные флюидные включения** представляют отдельную группу флюидных включений. Как правило, такие флюидные включения встречаются в халцедоне и представляют собой реликты геля, который может расслоиться на водный раствор и аморфное вещество (рис. 21). Гель кремнезема отличается по физическим свойствам (вязкости и наличию мелкодисперсных частиц, на чем и основана его диагностика.

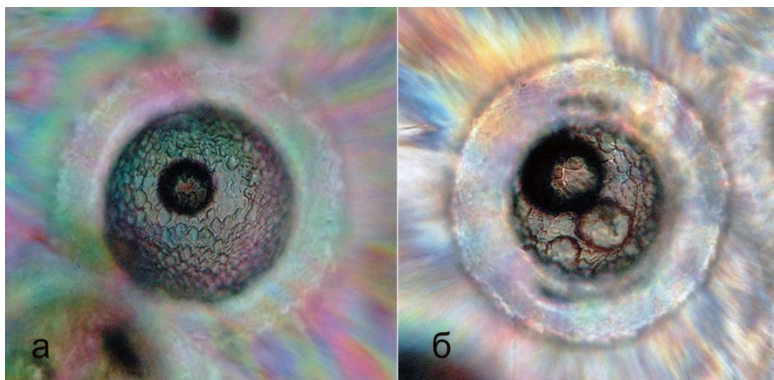


Рис. 21. Коллоидное флюидное включение в халцедоне из месторождения исландского шпата Гончак, Восточная Сибирь, Россия (Prokofiev et al., 2017)

### Флюидные включения гомогенного захвата

Помимо информации о химическом составе флюида, флюидные включения показывают его фазовое состояние и однородность. В этом отношении флюидные включения подразделяют на флюидные включения, захваченные из однородной (однофазной) минералообразующей среды (их принято называть включениями гомогенного захвата), и захваченные из неоднородной (гетерогенной) среды (водный раствор с пузырьками газов или углеводородов, расплав с каплями выделившегося флюида, кристаллическими фазами и т.п.), которые называют флюидные включения гетерогенного захвата. Отличительным признаком флюидных включений гомогенного захвата является одинаковое соотношение фаз во всех флюидных включениях в группе (рис. 22, 23).

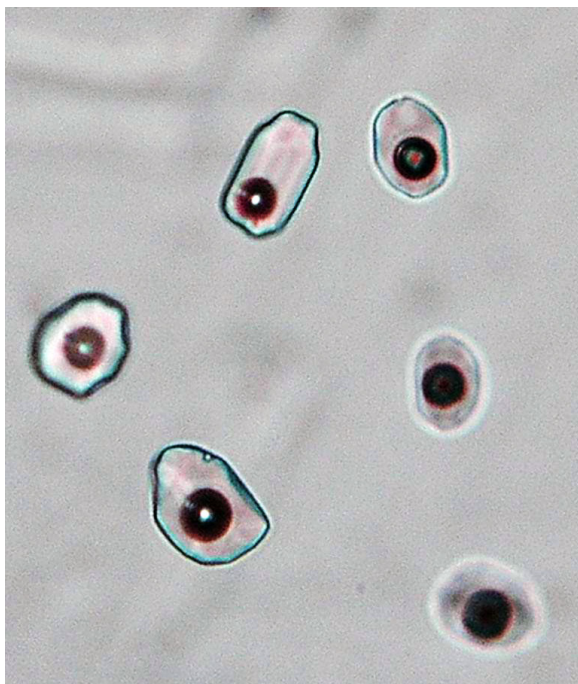


Рис. 22. Флюидные включения гомогенного захвата с одинаковыми фазовыми соотношениями во флюорите Таджикистана





Рис. 23. Флюидные включения гомогенного захвата с дочерними минералами в оптическом флюорите из кепрока соляного купола Нордвик (Таймыр, Россия). Мелкая круглая фаза – самородная сера (Prokofiev et al., 2006)

Такие флюидные включения в момент захвата или сразу после были однофазовыми, и содержимое включений разделилось на две или более фаз в процессе снижения температуры. Поэтому гомогенизация флюидных включений такого типа при нагревании позволяет оценивать минимальную температуру кристаллизации содержащего их минерала-хозяина. На этом допущении основаны все термометрические исследования посредством изучения флюидных включений.

### **Включения гетерогенного захвата**

Многочисленные фактические данные свидетельствуют о том, что минералообразующая среда бывает неоднородной. Наиболее часто в жидком растворе или расплаве фиксируется присутствие твердых частиц, которые образуются за счет разрушения вмещающих пород или рудных жил при тектонических деформациях. Также известны случаи самопроизвольно-

го образования зародышей кристаллов во флюиде или расплаве. Такие кристаллы или твердые частицы могут быть захвачены растущим минералом в виде твердых включений (вростков), и, естественно, могут попасть внутрь образующихся флюидных включений. Иногда их можно ошибочно принять за дочерние минералы, которые кристаллизуются после герметизации включений. Отличить эти твердые включения от дочерних минералов можно в основном также по повторяющимся фазовым соотношениям. Минерал, который встречается только в некоторых флюидных включениях, и количественные содержания которого относительно объема флюидных включений варьируют (особенно если этот минерал встречается также в виде твердых включений в кристалле-хозяине), вероятно, случайно попал внутрь вакуолей флюидных включений в твердом состоянии. Дочерние минералы, напротив, должны находиться во всех флюидных включениях в одинаковой объемной пропорции относительно жидкой фазы и газовых пузырьков (рис. 23).

Флюидные включения, несомненно, первичной природы нередко находятся в зонах минералов, содержащих твердые частицы, непосредственно примыкая к некоторым из них. Если твердая фаза представляет собой твердое включение минерала жильного выполнения или является дочерним минералом, то можно предполагать насыщение минералообразующего флюида относительно этой фазы. В случае же захвата обломков разрушенных вмещающих пород такой вывод будет неправомерен. Особенно часто примыкают к твердым включениям минералов включения силикатного расплава.

Во многих разных геологических процессах (магматических, метаморфических, гидротермальных, осадочных и др.) могут существовать несмешивающиеся флюидные (в том числе расплавные) фазы (две или более). Все эти фазы могут захватываться во включения. Наиболее часто в природе встречаются комбинации расплав – газ, водный раствор – газ и водный раствор – нефть. Однако встречаются и более редкие сочетания: силикатный расплав – силикатный расплав, силикат-

ный расплав – сульфидный расплав, силикатный расплав – металл, силикатный расплав – карбонатный расплав, силикатный расплав – солевой расплав, солевой флюид – высоконасыщенный солевой флюид, углеводород – углеводород, водный раствор – жидкая сера и другие. В некоторых случаях наблюдения над включениями позволяют получить доказательства существования трех несмешивающихся флюидов: силикатный расплав – сульфидный расплав – уголекислота, силикатный расплав – солевой расплав – газ или водный раствор – нефть – газ. Возможно, в определенных условиях может сосуществовать и большее количество несмешивающихся фаз.

Флюидные включения, которые захватываются кристаллом из гетерогенного флюида, в принципе должны содержать все фазы флюида (рис. 24). Однако бывает так, что в некоторых минералах преобладают флюидные включения одного типа. Это связано с особенностями взаимодействия флюидных фаз.

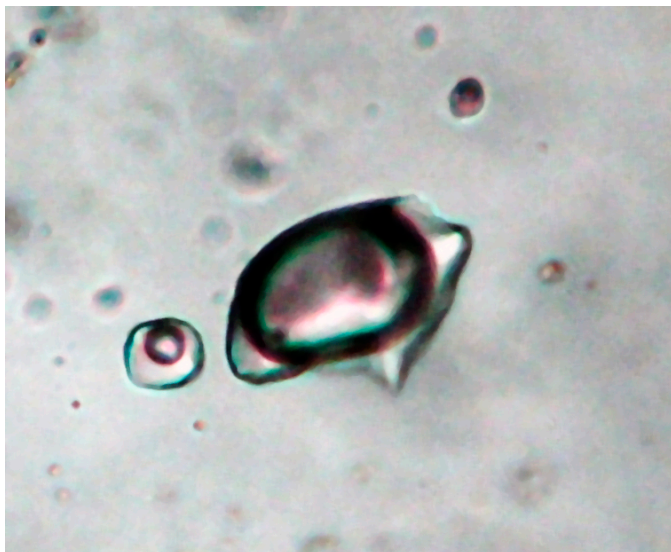


Рис. 24. Ассоциация флюидных включений гетерогенного захвата (сосуществующие водный раствор и газовая фаза) в рудном кварце месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье) (Prokofiev et al., 2010)

Существующие во флюидах пузырьки газов или капельки жидкости часто образуются на поверхности раздела жидкой и твердой фаз (рис. 25).

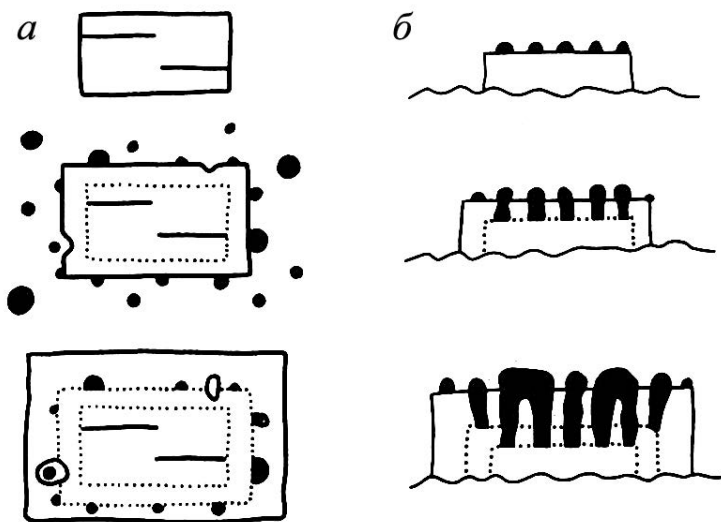


Рис. 25. Возникновение флюидных включений в результате образования новой дисперсной фазы в объеме минералообразующей среды (*а*) или на поверхности кристалла-хозяина (*б*) (Реддер, 1987)

Известно явление предпочтительного смачивания, когда газовые пузырьки или капли нефти покрывают кристаллы одного минерала и не образуются на другом. Крошечные пузырьки или капли органики изолируют контактирующий участок кристалла от минералообразующего флюида и захватываются во включения при нарастании вещества кристалла со всех сторон. Такой процесс может способствовать наличию в кристалле, растущем из раствора или расплава, большого числа первичных газовых включений. Такие кристаллы легко могут быть приняты за минералы, образовавшиеся из газовой фазы. Как правило, многие минералы легче смачиваются углекислотой, чем силикатным расплавом. В гидротермальных

системах отмечают захват органического вещества флюоритом, который смачивается нефтью лучше, чем водным раствором.

Все вышесказанное позволяет говорить о том, что соотношение флюидных включений, содержащих реликты различных фаз минералообразующей среды (например, газовой и жидкой) не дает представление об относительном количестве этих фаз в исходной гетерогенной системе, а зависят от многих факторов. Поэтому выводы о преобладании одной из фаз во флюиде нужно делать осторожно, предварительно изучив флюидные включения во всех прозрачных минералах ассоциации.

Гетерогенное равновесие типа жидкость – газ может образоваться в результате двух похожих, но все-таки разных процессах. Это «кипение» и «вскипание» (или явление несмесимости).

### *Кипение*

Если газовая фаза представляет собой испарившийся водный раствор, то это кипение. Газовая фаза возникла в результате истинного кипения водного раствора в ограниченной температурой и давлением области на физико-химической диаграмме (рис. 26).

### *Гетерогенное состояние флюида и несмесимость*

Если в растворе или расплаве растворено большое количество газов (для чего необходимо повышенное давление), то даже небольшие изменения физико-химических параметров (спад давления вследствие тектонических явлений, повышение температуры и др.) способны привести к появлению несмесимости и гетерогенизации (вскипанию), т.е. выделению летучих компонентов из жидкости в виде множества газовых пузырьков. Это легко наблюдать на практике, открыв бутылку газированной воды или шампанского. Такие явления приводят к захвату характерных ассоциаций флюидных включений (газовые флюидные включения + газовой-жидкие

флюидные включения) на линии равновесия газ – жидкость, которые можно использовать для оценок давлений и температур. Однако сначала необходимо найти доказательства того, что ассоциация флюидных включений образована именно гетерогенным флюидом, а не произошла гетерогенизация флюида в процессе преобразования включений изначально гомогенного флюида.

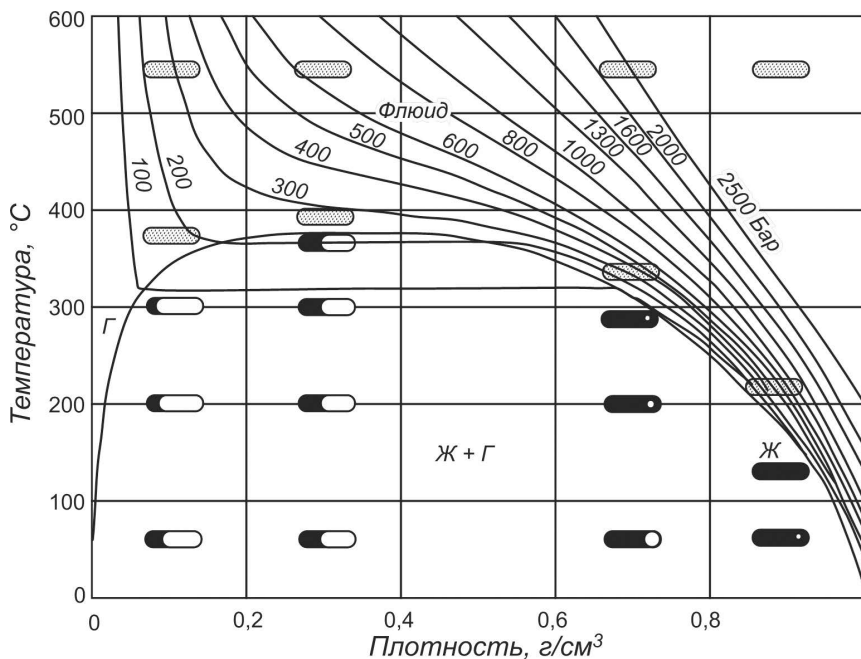


Рис. 26. Диаграмма соотношения температуры и плотности для водных растворов с областью кипения (Роддер, 1987)

### Комбинированные включения

С процессом захвата гетерогенных флюидов связано образование так называемых «комбинированных» флюидных включений. Это флюидные включения, захватившие не одну фазу флюида, а смесь фаз (твердое + жидкость, жидкость + газ, расплав + газ, расплав + кристалл). Т.е. это флюидные включения, содержимое которых изначально было гетероген-

ным, а не разделилось на разные фазы в процессе охлаждения флюидных включений. Критерием распознавания таких флюидных включений служат также повторяемость фазовых соотношений во флюидных включениях. В случае, если во флюидные включения захватывалось несколько фаз, их соотношения будут случайными, и не будет повторения одних и тех же соотношений фаз в разных флюидных включениях. В то же время при захвате однородной минералообразующей среды расслоение на фазы внутри флюидных включений при снижении температуры будет происходить одинаково во всех вакуолях, и соотношение фаз во всех включениях будет близким.

## ГЛАВА 2. ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ ВНУТРИ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИЯХ Т И Р

Флюидные включения после их изоляции внутри кристалла-хозяина начинают жить собственной жизнью, отличной от изменений минералообразующей среды вне флюидных включений. Большинство флюидных включений при изучении их в лабораторных условиях выглядят иначе, чем в момент их образования. Снижение температуры вызывает увеличение плотности флюида и приводит к фазовым изменениям в законсервированной внутри вакуоли порции минералообразующей среды.

Как правило, все эти изменения можно воспроизвести в обратном порядке, изменяя температуру в специальных приборах для исследования флюидных включений (микротермокамерах). Изучение фазовых переходов внутри флюидных включений позволяет получить ценные данные о температуре, давлении и составе минералообразующей среды, соответствующих моменту консервации изучаемого флюидного включения.

Обычно флюидные включения после их консервации состоят из одной фазы, соответствующей составу гомогенного флюида или одной однородной фазе гетерогенного флюида. При уменьшении температуры и давления во включении, представляющем собой миниатюрный автоклав, появляются новые фазы вследствие увеличения плотности гомогенного флюида или снижения растворимости отдельных его компонентов. Образующиеся во флюидном включении новые фазы принято называть дочерними фазами, а кристаллические фазы – дочерними кристаллами или дочерними минералами (в отечественной литературе их называют иногда минералами-узниками, но это приводит к недоразумениям при переводе – узники подразумевают захват, и их название переводят как «ксеногенные кристаллы»).

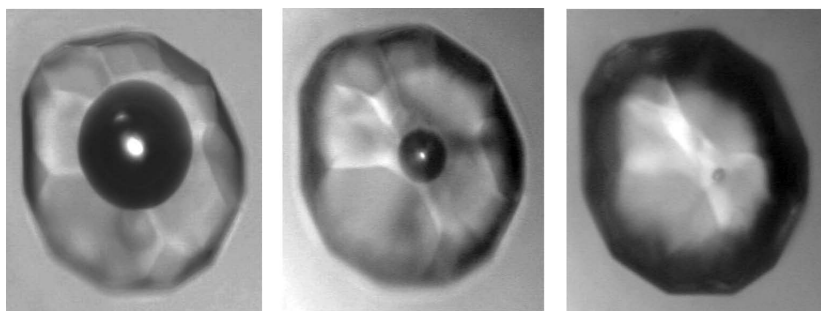


## **Образование газовых пузырьков**

Наиболее характерной дочерней фазой большинства флюидных включений является газовый пузырек. Обычно он появляется в результате охлаждения содержимого флюидных включений. Объемный коэффициент термического расширения почти всех флюидов (за исключением силикатных расплавов) на несколько порядков больше, чем у большинства минералов. Поэтому при уменьшении температуры от параметров консервации флюидных включений до комнатной объем вакуоли уменьшается гораздо меньше, чем объем находящихся в них флюидов. Когда давление во флюидных включениях опускается ниже давления насыщенного пара находящегося в них флюида (т.е. равновесный объем флюида становится меньше равновесного объема включения) – создаются условия для появления газового пузырька.

Однако газовая фаза появится во включении с некоторым запозданием – когда разница давлений превысит силу поверхностного натяжения жидкости. Т.е. для появления газового пузырька требуется переохлаждение флюидных включений, конкретная величина которого для каждого флюидного включения является индивидуальной. Обратный же процесс – исчезновение газовой фазы – происходит равновесно и не требует преодоления потенциальных барьеров такого рода. Поэтому температура гомогенизации флюидных включений одинакова для всех включений, захваченных одновременно. Именно она характеризует минимальную температуру захвата включений и используется для оценок температур.

Относительный размер газового пузырька во флюидном включении соответствует первоначальной плотности флюида. Чем больше доля газовой фазы относительно других фаз во включении – тем при более высокой температуре происходило формирование флюидного включения, и тем большая температура необходима для его гомогенизации.



+25°C

+243°C

+270°C

Рис. 27. Обратимые изменения в двухфазовом водно-солевом флюидном включении во флюорите при разных температурах (температура гомогенизации 271°C)

При охлаждении включений силикатного расплава облик затвердевших двухфазовых включений состава стекло + газ будет несколько иной, поскольку термический коэффициент изменения объема у силикатных расплавов меньше, чем у водных или газовых флюидов. Отчасти поэтому пузырек сжатия в расплавных включениях занимает относительно меньший объем, чем во флюидных включениях, несмотря на более высокую температуру захвата. Вторая причина, влияющая на это, связана с тем, что пузырек во включении силикатного расплава может увеличиваться только тогда, когда расплав является жидким и его вязкость относительно низкая. В процессе охлаждения расплав достаточно быстро превращается в стекло, объем которого практически постоянен.

Во флюидном же включении с водно-солевым раствором размер пузырька будет увеличиваться при охлаждении до комнатной температуры и даже ниже (вплоть до замерзания раствора). Некоторые флюиды (углекислота, органические жидкости) имеют значительно больший коэффициент термического расширения, чем вода, и поэтому размеры пузырьков при изменении температуры будут изменяться сильнее, чем во включениях с водным раствором. Эти свойства можно использовать для качественной оценки состава флюидной фазы.

## **Появление дочерних минералов**

Захваченные во включения флюиды (прежде всего высокосоленные) при охлаждении могут стать насыщенными относительно твердых фаз. В этом случае во включении образуются кристаллы, которые обычно называют дочерними кристаллами или дочерними минералами. Если отвлечься от кинетики, то теоретически при нагревании истинные дочерние кристаллы должны раствориться, и температура их растворения соответствует насыщению раствора веществом дочерней фазы. Если кристалл, похожий на дочернюю фазу, не растворяется – это может быть следствием изменения содержимого включений или доказательством того, что это не дочерняя фаза. Критерием отнесения кристаллической фазы внутри включения к дочерней фазе служит опять-таки повторяющееся объемное соотношение кристаллических фаз относительно раствора и газовой фазы в одновременно захваченных флюидных включениях. Для включений силикатного расплава этот критерий плохо работает главным образом из-за высокой вязкости остывающего расплава, часто препятствующего кристаллизации дочерних фаз.

Обычно водные флюидные включения с хорошо растворимыми дочерними фазами содержат только один кристалл каждого минерала. Это связано с явлением перекристаллизации в водном растворе дочерних фаз одного состава с образованием монокристалла как наиболее энергетически выгодного состояния системы.

Наиболее обычными дочерними минералами флюидных включений являются галит (рис. 28) и сильвин, хотя описаны в качестве дочерних фаз и многие другие кристаллические вещества – оксиды, карбонаты и бикарбонаты, силикаты, сульфаты и сульфиды, бораты.

## **Кристаллизация на стенках**

Кристаллизация из водного флюида на стенках вакуолей, как правило, почти незаметна. Тем не менее, этот процесс приводит к выделению главного «дочернего» минерала – минерала-хозяина.

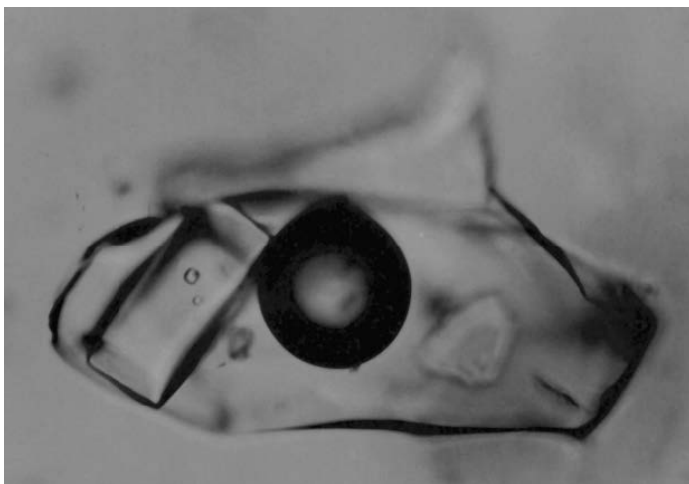


Рис. 28. Многофазное флюидное включение в морионе месторождения Кукурт. Виден дочерний кубический кристалл галита с двухфазовым флюидным включением

Растворимость большинства минералов увеличивается с ростом температуры. Поэтому вполне естественно, что при охлаждении флюидного включения до комнатной температуры должна происходить кристаллизация минерала-хозяина, поскольку флюид должен быть насыщен относительно него. Естественно, это вещество не будет образовывать самостоятельной фазы, поскольку стенки включения представляют собой множество центров кристаллизации. В литературе описаны случаи наблюдений «каймы родственного вещества» вокруг включения в минералах пегматитов (Ермаков, 1950 и др.) и магматических пород. Растворение этого слоя при нагревании может происходить очень медленно, и часто для достижения равновесия требуются многие часы, несмотря на малый размер включений.

Однако для обычных флюидных включений гидротермальных флюидов количество вещества, выкристаллизовавшегося на стенках, очень мало из-за малых концентраций минерала-хозяина в водном минералообразующем флюиде при низких и умеренных температурах. Визуально при этих усло-

виях можно наблюдать растворение стенок и увеличения размера вакуоли флюидных включения только в хорошо растворимых минералах типа галита.

Существенное увеличение объема флюидного включения при нагревании за счет растворения отложившегося на стенках минерала часто наблюдается для включений силикатных расплавов. По оценкам некоторых исследователей (Рейф, 1990 и др.), величина увеличения объема расплавных включений в ходе гомогенизации может достигать до 30-100 об. %.

### **Метастабильность**

Проявления метастабильности (или неравновесное состояние) во флюидных включениях выражается в отсутствии появления кристаллических или газовых фаз в условиях, когда они, казалось бы, должны были существовать. В литературе описаны гомогенные однофазовые включения размером менее 100 мкм, захваченные при температуре около 70°C и сохранившиеся в течение миллионов лет при достаточно высоком отрицательном давлении без образования газового пузырька. Только охлаждение таких включений до отрицательных температур приводит к появлению в них газовой фазы. Описаны также случаи существования во флюидных включениях пересыщенных растворов солей без возникновения фазы дочернего кристалла (он также возникает после замораживания раствора включений). Наблюдаются явления метастабильности и при проведении экспериментов с флюидными включениями (например, широко известно существование перегретого льда при положительных температурах вплоть до +6°C в отсутствие газовой фазы, т.е. не в тройной точке, а на кривой двухфазового равновесия).

## **ГЛАВА 3. НЕОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПОСЛЕ ЗАХВАТА**

Процессы преобразования после изоляции флюидных включений не ограничиваются изменениями внутри самих включений. Минерал живет собственной жизнью, и повышенные температуры и давления, сохраняющиеся длительное время после его формирования, способствуют различным изменениям в кристаллической структуре, затрагивающим и заключенные в кристалле флюидные включения. Можно сказать, что флюидные включения в минерале живут своей жизнью и по своим законам.

### **Изменение формы**

Многие флюидные включения на момент их изучения не обладают той формой, которую имели в момент образования. Особенно это касается флюидных включений удлиненной, плоской и неправильной формы, образовавшихся чаще всего при залечивании трещин. При первоначальном захвате некоторые включения имеют избыток площади поверхности, и впоследствии кристалл взаимодействует с раствором флюидных включений, стремясь уменьшить поверхностную энергию системы, что приводит к образованию флюидных включений равновесных форм (типа отрицательных кристаллов). Г.Г. Леммлейн экспериментально исследовал этот процесс на кристаллах растворимых солей и сумел его проследить во времени и сфотографировать. Конечным результатом такого процесса, получившего название «процесс расшнуровки», является образование на месте крупного включения неправильной формы нескольких более мелких включений, суммарно соответствующих объему изначального включения, но обладающих вместе меньшей поверхностной энергией. Иногда такие изменения слабо различимы и могут быть выявлены только тонкими оптическими методами. В то же время такие процессы, происходящие на фоне снижения температуры, иногда могут привести к изоляции появляющихся дочерних

фаз (рис. 29) и образованию аномальных флюидных включений, температуры гомогенизации которых не будут соответствовать условиям их захвата.

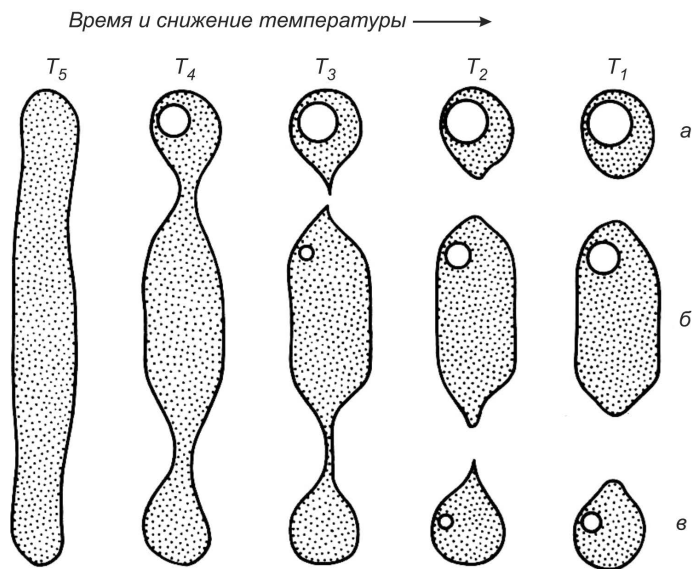


Рис. 29. Расшнуровывание удлиненного трубчатого флюидного включения (по Э. Реддеру, 1987) при уменьшении температуры, с изоляцией образующихся газовых пузырьков в отдельных вакуолях (а, б, в)

Процессы перекристаллизации вещества минерала-хозяина через раствор включений могут приводить также к перемещению включений в случае наличия градиентов температур, давлений или напряжений тектонических деформаций (стрессов).

### Изменение объема

Постоянный объем включения после его образования является основой геологической термометрии. И, конечно, в большинстве флюидных включений объем вакуоли практически не изменяется или изменяется обратимо. Однако встречаются и необратимые изменения объема.

К обратимым изменениям относят изменения, происходящие вследствие кристаллизации на стенках вещества минерала-хозяина, термического сжатия минерала-хозяина при остывании, изменения, связанные с расширением из-за уменьшения внешнего давления. При нагревании флюидных включений до температуры консервации теоретически эти изменения должны уменьшаться вплоть до исчезновения.

Помимо вышеописанных, существуют процессы, приводящие к необратимым изменениям объема флюидных включений. Наиболее распространенным является растрескивание кварца вокруг включений силикатного расплава при охлаждении кварца до температуры перехода высокотемпературной  $\beta$ -формы в низкотемпературную  $\alpha$ -форму и изменения при этом удельного объема минерала (рис. 30). Образующиеся трещины увеличивают объем вакуоли, и гомогенизация его содержимого при нагревании становится невозможной.



Рис. 30. Растрескивание кварца вокруг включений силикатного расплава в кварцевых вкрапленниках из риолитов Грузии при охлаждении кварца до температуры  $\alpha$ -  $\beta$ -перехода



В том случае, если внутри флюидного включения находится флюид под аномально большим давлением, превышающим прочность минерала-хозяина, то при спаде внешнего давления минерал-хозяин будет растрескиваться. Разность давлений, необходимая для разрушения минерала-хозяина, будет разной для различных минералов, и для вакуолей различных размеров. Чем меньше объем флюидного включения, тем более высокое избыточное давление они могут выдерживать без разрушения. Так, флюидные включения размером 35 мкм в кварце обычно растрескиваются при внутреннем давлении (точнее, при разности давлений) около 850 бар, а флюидные включения размером 1 мкм – около 6000 бар. Мелкие включения углекислоты в оливине могут выдерживать давление в 5000-7000 бар при температуре 1200°C (Реддер, 1987).

Если флюидное включение в результате растрескивания теряет содержимое, то оно легко распознается при визуальном изучении. Однако бывают случаи так называемой «частичной декрепитации» флюидных включений, когда возникают трещины, не выходящие за пределы кристалла. Увеличение объема флюидного включения вызывает уменьшение давления и плотности заключенного во включение флюида. Позднее возникшие трещины могут залечиваться, и возникают «ансамбли» включений, в которых центральное наиболее крупное флюидное включение окружено ореолом вторичных мелких флюидных включений, причем плотность флюида во всех вакуолях одинакова и имеет меньшую величину, чем плотность изначального флюида. Выявление таких ансамблей флюидных включений обычно не представляет трудностей, и они могут дать полезную информацию об изменениях термобарических условий во время существования минерала-хозяина.

### **Изменение содержания флюидных включений**

Кроме изменения содержания флюидных включений вследствие нарушения их герметичности, в литературе широко обсуждался вопрос о возможности утечки содержимого

включений через стенки (минерал-хозяин). Достоверных свидетельств такого рода для большинства флюидных включений не наблюдается. Многочисленные эксперименты по долговременному (в течение многих суток) выдерживанию при постоянной температуре гомогенных или даже перегретых выше температуры гомогенизации флюидных включений на первые градусы показали отсутствие утечки содержимого флюидных включений после их охлаждения и неизменной величине температуры гомогенизации. Надо отметить возможность миграции водорода через стенки включений силикатного расплава при высоких температурах, которая сопровождается связыванием высвободившегося при гидролизе воды кислорода с образованием магнетита по границам включений (рис. 31). В то же время известны минералы с проницаемой кристаллической решеткой (например, цеолиты), сквозь которую может происходить утечка водного или газообразного флюида.

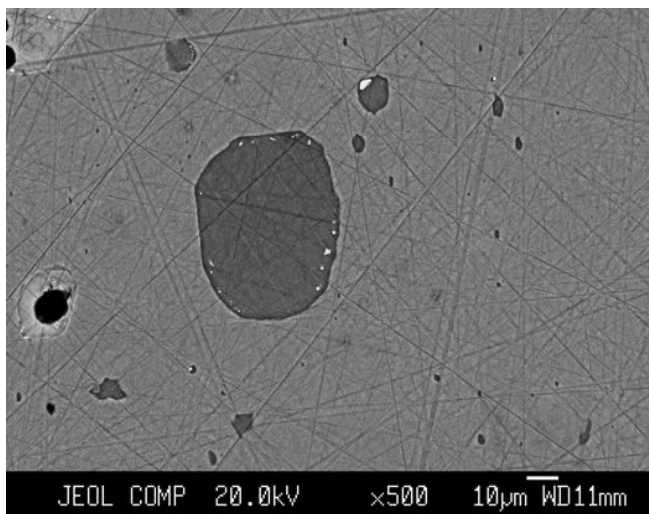


Рис. 31. Магнетит (светлое) по границам включений силикатного расплава в плагиоклазе базальтов, образовавшийся после прогрева препарата до температуры 1000°C вследствие диссоциации воды и утечки водорода сквозь стенки включения. BSE изображение

## ГЛАВА 4. ИНФОРМАТИВНОСТЬ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ – ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Флюидные включения в минералах интересны, прежде всего, тем, что позволяют реконструировать физико-химические параметры формирования этих минералов и получить информацию о фазовом и химическом составе минералообразующей среды. Термобарогеохимия – это комплекс методов для изучения, в конечном итоге, многих важных обстоятельств формирования геологических объектов. Как и все методики, он имеет свои сильные и слабые стороны, свои достоинства и недостатки, свои возможности и ограничения. Для получения максимально полной информации от флюидных включений необходимо знать геологические и физико-химические основы всех термобарогеохимических методик. С другой стороны, для исследования флюидных включений стараются применять все наиболее чувствительные оптические приборы, физические и химические методы анализа химического состава, имеющие максимальную чувствительность и локальность.

По меткому выражению Э. Реддера (1987), флюидные включения дают запутанные и отрывочные сведения о давно исчезнувших флюидах. Чтобы правильно расшифровать заключенную в них информацию, приходится прилагать большие усилия, и не всегда это полностью удается. Многие детали часто приходится домысливать, поэтому не все генетические интерпретации являются бесспорными. Но это общий недостаток геологии, связанный с изучением давно прошедших процессов. Поэтому при изложении результатов исследований гипотетические построения лучше четко отделять от экспериментальных данных в отдельные разделы для удобства восприятия информации.

Методы термобарогеохимии, как и любые другие методы познания, имеют свой круг возможностей и свои ограничения. Основным среди них является наличие пригодных для исследований (по величине и форме) флюидных включений.

К сожалению, далеко не во всех изучаемых образцах минералы содержат доступные для исследований флюидные включения. Если их нет, то нет и термобарогеохимических данных, а чем больше пробелов в исходной информации, тем сильнее неопределенность в интерпретации. Для повышения информативности исследований целесообразно увеличивать число изучаемых проб, чтобы даже в самом худшем случае получить достаточно полную информацию об условиях формирования основных минеральных ассоциаций изучаемого объекта.

Другое ограничение – размер флюидных включений. Большинство флюидных включений в минералах чрезвычайно мелкие: средний размер менее 10 мкм. Отдельное включение такого размера содержит обычно меньше  $10^{-10}$  г вещества, и анализ его состава представляет сложную научную задачу. Поэтому даже качественная информация, которую можно получить при визуальном изучении флюидных включений, имеет особую ценность.

Еще один важный момент – частая неясность генетического типа для многих флюидных включений в изучаемых образцах. Чтобы избежать этого затруднения, при изучении природных объектов обычно проводят массовые исследования флюидных включений во многих образцах, чтобы найти так называемые «реперные образцы» с флюидными включениями первичного типа в минералах разных генераций, представляющие разные этапы и стадии изучаемого процесса. Все остальные пробы с неясными по генезису флюидными включениями привязываются к этим «реперным образцам», чтобы понять их место в исследуемом процессе. Как правило, при достаточно большом объеме изучаемого материала можно по первичным флюидным включениям увязать кристаллизацию всех основных минеральных ассоциаций с соответствующими типами минералообразующих флюидов. Наконец, термобарогеохимические данные нередко требуют введения соответствующих поправок (Реддер, 1987 и др.). При описании отдельных методов обсуждается этот вопрос и оценивается сте-

пень соответствия полученных данных реальным физико-химическим условиям. В случае необходимости введения соответствующих поправок для перехода от результатов исследования флюидных включений к реальным параметрам минералообразования должны быть сделаны необходимые ссылки на соответствующие экспериментальные работы.

Какова же основная информация, получаемая при исследовании флюидных включений? Прежде всего, это основные термодинамические параметры среды, в которой происходило образование минералов: фазовый состав (газ, водный раствор или расплав), однородность среды минералообразования (т.е. наличие или отсутствие явлений гетерогенизации), температура, давление, плотность, химический состав и степень открытости системы (т.е. связь с атмосферой или изоляция от нее). Достаточно детальные термобарогеохимические исследования позволяют не только оценить граничные параметры, но и проследить их изменение в пространстве и во времени. Такие данные можно использовать как в практических целях (для локального и регионального прогноза, в поисковых работах и т.п.), так и для развития теории рудообразования, термодинамического моделирования рудоотложения, выявления источников рудных компонентов и изучения основы связей гидротермальной деятельности с различными геологическими процессами. Однако при этом необходимо помнить, что данные исследования флюидных включений соответствуют условиям осаждения минералов и мы получаем информацию об этом явлении. А процесс кристаллизации минералов, как правило, связан с нарушением физико-химического равновесия. О физико-химических параметрах и составе минералообразующих флюидов до начала образования минералов, как правило, мы можем только строить предположения. Наиболее близки по составу и параметрам к «изначальному» минералообразующему флюиду флюидные включения в наиболее ранних минералах. Зная их параметры и состав, а также аналогичные данные по более поздним флюидным включениям, можно понять основные тенденции

изменения и путем экстраполяции представить себе «изначальный флюид», существовавший до начала процесса минералообразования.

Еще один важный для правильной интерпретации данных момент: поскольку минерал, в котором изучаются включения, формировался не мгновенно, а в течение продолжительного времени, то для всех параметров мы получаем не одно значение, а интервал значений, иногда достаточно большой.

### **Реконструкция физико-химических параметров**

Наиболее доступной информацией, получаемой при изучении флюидных включений, является плотность и состав минералообразующей среды. Изучая фазовые переходы при экспериментах по нагреванию и охлаждению флюидных включений, можно получить информацию о температуре их образования. Иногда удается оценить давление во время этого процесса, особенно при захвате во флюидные включения всех фаз гетерогенного флюида (естественно, реликты каждой должны при этом содержаться в разных вакуолях). Часто реконструировать физико-химические условия и их изменения удается при комплексном использовании термобарогеохимических методов и данных изучения минеральных ассоциаций (так называемые «геотермометры»). Однако, прежде чем перейти к методам исследования флюидных включений, необходимо оговорить некоторые общетеоретические аспекты информативности термобарогеохимических методов, связанные со спецификой объектов их изучения.

### **Представительность состава флюидных включений**

Как уже обсуждалось выше, флюиды во включения могут захватываться как из гомогенной, так и из гетерогенной среды. Обычно для включений, захваченных из гомогенного флюида, допускается практически полное соответствие флюида включений валовому составу минералообразующей среды во время захвата минералообразующего флюида в ваку-

оли. Доказывается это соответствие, как уже было сказано выше, наличием одинаковых соотношений фаз во всех одновременно захваченных флюидных включениях.

Для гетерогенных флюидов это утверждение, очевидно, неверно. Материал, захваченный из гетерогенной флюидной системы, ни в одном из флюидных включений не будет соответствовать валовому составу минералообразующего флюида. Однако каждый тип включения будет представителем для состава одной из фаз минералообразующей среды.

Еще один аспект представительности – изменение минералообразующей среды в пространстве и во времени. Если производится исследование какого-либо достаточно протяженного в пространстве и во времени геологического процесса, то можно ожидать, что минералообразующая среда будет изменять свой состав и свойства, как в пространстве, так и во времени. Для полной характеристики минералообразующего флюида необходимо иметь данные о флюидных включениях как во всех минеральных ассоциациях, участвовавших в процессе, при этом нужно охватить весь диапазон пространственного распространения каждой минеральной ассоциации.

### **Влияние граничного слоя**

Некоторыми учеными выражаются сомнения в достоверности данных о составе флюида включений из-за эффектов, возникающих в граничном слое растущего кристалла. Действительно, многие физико-химические исследования показывают, что жидкость вблизи поверхности другой фазы будет отличаться от всего остального объема жидкости. При неравновесных условиях около быстро растущих граней кристаллов в концентрированных растворах были экспериментально установлены значительные градиенты концентраций веществ, входящих в структуру кристалла. По некоторым оценкам, этот эффект может сказываться на расстоянии до 500 мкм (Реддер, 1987). Однако в природных условиях, при малых скоростях роста кристаллов, высокой скорости диффузии, и низких величинах вязкости раствора и концентрациях

солей вряд ли можно ожидать значительных градиентов концентрации вблизи поверхностей кристаллов.

В то же время для включений магматических расплавов эффекты в граничном слое должны проявляться сильнее, поскольку силикатные расплавы более вязкие, и скорость диффузии в них меньше. Ширина зоны, в которой могут проявляться различия в химическом составе, увеличивается с возрастанием скорости кристаллизации и вязкости расплава. Включения, являющиеся слишком мелкими по сравнению с шириной этой зоны, будут иметь менее представительный состав (рис. 32). Однако исследование расплавных включений в кристаллах полевого шпата в базальтах показало, что для включений базальтового стекла размером 3 мкм различия в содержании главных компонентов составляют всего лишь несколько процентов по массе (Реддер, 1987). Т.е. даже для расплавных включений влияние этого фактора невелико.

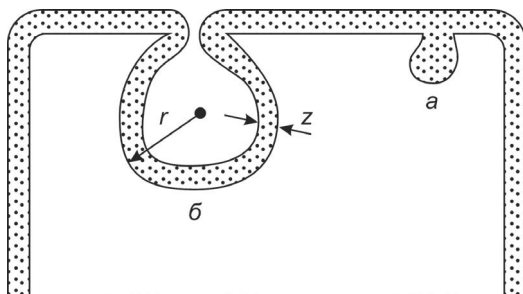


Рис. 32. Соотношение между радиусом включения  $R$ , шириной зоны существования градиентов состава вокруг растущего кристалла ( $z$ ) и относительным количеством флюида во флюидном включении (Реддер, 1987)

### Аномальные флюидные включения

В целом с точки зрения информативности методов термобарогеохимии можно сказать, что есть ряд флюидных включений, которые по разным причинам непригодны для реконструкции физико-химических условий минералообразования и химического состава минералообразующего флюида.



Это включения разгерметизированные, расшнурованные, комбинированные и т.п. Их обычно объединяют под названием «аномальные» включения. В противоположность таким флюидным включениям все остальные, пригодные для оценки условий формирования, называются «нормальные» включения. Основным критерий для отличия нормальных флюидных включений от аномальных единственный – одинаковые фазовые соотношения, по крайней мере, не менее чем в двух включениях, которые предполагают для них синхронное проявление фазовых переходов в них при изменениях температуры. Для случаев захвата гетерогенных флюидов такие одинаковые фазовые соотношения должны наблюдаться во флюидных включениях, представляющих каждую из фаз минералообразующего флюида.

## ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

К настоящему времени уже накоплен большой опыт в изучении флюидных включений и разработаны многочисленные методы, приемы и техника экспериментально-аналитических исследований флюидных включений.

Подготовка проб минералов, руд и пород для исследования флюидных включений с помощью различных методов имеет свои особенности. Отбор проб в изучаемом геологическом объекте, рудном теле или на месторождении определяется поставленной перед исследователем задачей. Целесообразно изучать отобранные пробы комплексом различных методов, чтобы получить как можно более полное представление о характере изучаемых минералообразующих процессов.

Для визуального наблюдения флюидных включений, а также термометрических и криометрических исследований из образца изготавливается двусторонне полированная пластинка толщиной от 0.3 до 1.0 мм или более, в зависимости от прозрачности исследуемого минерала. Размеры такой пластинки могут колебаться от нескольких квадратных сантиметров до нескольких квадратных миллиметров, в зависимости от количества флюидных включений в минералах.

Если имеются хорошо оформленные кристаллы, то кусочки для приготовления пластинок нужно брать с таким расчетом, чтобы были охвачены основание, вершина, средние и центральные части кристалла. При исследовании кристаллов или кристаллических выделений с хорошо развитыми зонами роста самые ранние и самые поздние участки должны попасть в пластинку или пластинки для изучения.

Часто приходится исследовать жильные минералы (кварц, флюорит), в которых нет выраженных зон роста и кристаллических форм. Пластины из таких минералов изготавливаются из разных минеральных ассоциаций или одной ассоциации, но в разных частях месторождения или рудного

тела (необходимо охватить как центральная часть, так и периферию объекта, а также по возможности разные горизонты). Иногда бывает целесообразно сделать пластинки по разрезу мощной жилы. Если имеются возможности изготовления, то необходимо к каждой пластинке делать шлиф и аншлиф для изучения состава и последовательности кристаллизации всех минералов.

Ниже приводится список минералов, в которых были обнаружены и исследованы флюидные включения минералообразующих растворов и расплавов (табл. 3).

Таблица 3

Минералы, в которых исследовались флюидные включения

Агвит	Гюбнерит	Нефелин	Сфалерит
Агат	Данбурит	Оливин	Сфен
Адуляр	Датолит	Олигоклаз	Танталит
Аквамарин	Диопсид	Опал	Топаз
Алмаз	Дистен	Ортоклаз	Триплит
Алунит	Золото	Пираргирит	Турмалин
Альбит	Изумруд	Пирит	Фенакит
Анальцим	Исландский шпат	Пироп	Ферберит
Ангидрид	Кальцит	Пирротин	Флогопит
Антимонит	Канкринит	Плагиоклаз	Флюорит
Апатит	Касситерит	Полевой шпат	Халцедон
Апофиллит	Кварц	Рисчоррит	Халькопирит
Арфредсонит	Киноварь	Родохрозит	Хризоберилл
Барит	Клапротит	Родонит	Цеолиты
Берил	Криолит	Рубин	Циркон
Биотит	Ксенотим	Сапфир	Чкаловит
Борацит	Лабрадор	Сера	Шеелит
Везувиан	Магнетит	Сидерит	Эвдиалит
Галенит	Молибденит	Сильвин	Эвколит
Галит	Монацит	Силлиманит	Эгирин
Гентгельвит	Муассанит	Скаполит	Энигматит
Гипс	Мусковит	Содалит	Эпидот
Гранат	Натролит	Сподумен	Янтарь

## Визуально-оптические методы исследования флюидных включений

Оптические методы позволяют изучать флюидные включения диаметром 6 мкм и более и получать информацию об имеющихся внутри них фазах. Визуальное изучение включений должно предварять применение всех других методик. На этом этапе выясняется наличие или отсутствие приемлемых по размеру флюидных включений в изучаемом минерале, выясняется их форма, генетический тип (т.е. связь с кристаллической структурой минерала), фазовый состав и степень наполнения (для оценки массы флюида включения), а также решается вопрос о «нормальности» или «аномальности» присутствующих флюидных включений. Оптические методы позволяют определить для жидких фаз их цвет (который может дать информацию о химическом составе), вязкость, особенности смачивания и показатель преломления. Для дочерних кристаллов обычно определяется форма, наличие анизотропии и качественно оценивается показатель преломления относительно минерала-хозяина.

### *Определение объема флюидных включений*

Объем флюидных включений – очень важная величина, которая используется для вычисления массы флюида во включениях. Для оценки массы, кроме объема, необходимо знать плотность захваченного флюида или коэффициент заполнения флюидного включения (объемные соотношения фаз). Масса же флюидных включений, в свою очередь, используется при расчетах концентрации химических элементов, определяемых разными методами химического анализа. Обычно при вычислении объема конкретного флюидного включения измеряют его длину, ширину и высоту в трех перпендикулярных осях с помощью столика Федорова. Объем рассчитывают, принимая форму вакуоли за эллипс, по формуле  $\frac{4}{3} \times \pi \times 0.5a \times 0.5b \times 0.5c$ , или после упрощения  $\pi \times a \times b \times c / 6$  (формула расчета объема эллипса). В некоторых минералах бывают флюидные включения правильной формы (например,

во флюорите – в форме параллелограмма). Объем таких флюидных включений легко вычислить по другим формулам вычисления объема правильных геометрических тел, измерив соответствующие параметры объект-микроскопом под микроскопом.

Некоторые исследователи вычисляют объем флюидных включений упрощенно, измеряя только длину и ширину вакуоли. Глубину или высоту включения определяют по перемещению объектива, который последовательно фокусируют на нижней и верхней поверхностях включения. Как показывает опыт такого рода оценок, такой метод нельзя считать достаточно точным. Даже если учитывать показатель преломления минерала, который будет уменьшать кажущуюся глубину расположения флюидного включения, все равно очень трудно достаточно точно навести объектив на резкость именно в крайних точках поверхности включений (т.е. максимально удаленных друг от друга). Ошибка всегда будет велика, поэтому для таких измерений лучше использовать Федоровский столик, иначе все труды по анализу химического состава содержимого флюидных включений могут пропасть даром.

Аналогичным способом измеряют и соотношения фаз во флюидных включениях. Газовый пузырек достаточно часто имеет форму шара, дочерние кристаллы хлоридов – кубическую форму. Чем правильнее форма флюидного включения и больше его размер, тем точнее можно вычислить соотношение фаз.

Для плоских включений можно вычислять соотношение фаз по отношениям площадей. Достаточно точно оценить фазовое соотношение можно по фотографии плоского включения, вырезав сначала все включение по контуру и взвесив его на аналитических весах, а потом вырезав из него и взвесив газовый пузырек. По трубчатым, длинным флюидным включениям можно вычислять соотношение жидкой и газовой фаз, измерив только длину их распространения внутри вакуоли.

### *Оценка показателей преломления фаз во флюидных включениях*

Важным свойством является показатель преломления различных фаз внутри флюидного включения. Обычно его сравнивают с показателем преломления минерала-хозяина. У водных растворов показатель преломления увеличивается при увеличении концентрации солей. Поэтому растворы низкой концентрации имеют показатель преломления, близкий к минералу криолиту (1.32-1.33). Часто в нем при комнатной температуре не видно границ вакуолей, а видно только круглые газовые пузырьки. При нагревании же этого минерала показатель раствора изменяется (возможно, в том числе и из-за растворения осевшего на стенках включений криолита), и границы флюидных включений как бы «проявляются».

Растворы же высоких концентраций, близких к насыщенным растворам хлорида натрия (около 26 мас. % при комнатной температуре), имеют показатель преломления, близкий к минералу флюориту. Т.е. если во флюорите имеется флюидное включение водного раствора с плохо видимыми границами, то можно уверенно сказать, что во включении находится рассол, даже в отсутствие во флюидном включении дочерних минералов.

У кристаллов галита (NaCl) показатель преломления близок к показателю преломления кварца по длинной оси, и это можно использовать для его диагностики. В местах соприкосновения кристалла галита со стенками флюидного включения (т.е. с минералом-хозяином кварцем) легко заметить близость показателей преломления находящихся в контакте дочернего галита и минерала-хозяина кварца (рис. 33). Для крупных включений с твердыми фазами показатель преломления дочерних минералов можно определить достаточно точно, вскрыв флюидное включение и последовательно заполнив его разными иммерсионными жидкостями. Однако флюидные включения подходящего размера встречаются крайне редко, поэтому такой метод трудно рекомендовать в качестве стандартного метода исследования флюидных включений.



Рис. 33. Флюидное включение с дочерним галитом в кварце гранодиорита из района месторождения золота Банска Штьявница, Словакия. Видна близость величин показателя преломления минерала-хозяина и дочернего минерала

### **Микротермометрические методы изучения флюидных включений**

После визуального изучения флюидные включения, как правило, подвергают микротермометрическим исследованиям, основанным на определении температур фазовых переходов флюидных фаз внутри вакуолей. Интерпретируя полученные данные по известным физико-химическим диаграммам, можно иногда осуществить как диагностику химического состава разных фаз (твердых, жидких и газообразных), так и определить плотность каждой фазы, общую плотность флюида во включении и физико-химические параметры в момент захвата флюидных включений. По техническим причинам этот процесс разделяют на два этапа: охлаждение ниже комнатной температуры (криометрия) и нагревание выше комнатной температуры (термометрия). Раньше конструировали отдельные камеры для нагрева (термокамеры) и для охлаждения (криокамеры). В настоящее время фирмой Linkam выпускаются термокриокамеры промышленного изготовления, работающие в темпера-

турном интервале от +600 до  $-196^{\circ}\text{C}$ , который пригоден для исследования большинства флюидных включений, связанных с гидротермальными процессами, и позволяющие производить как охлаждение, так и нагрев одного и того же флюидного включения, не вынимая препарата из-под микроскопа.

Температуры фазовых переходов определяются при нагревании флюидных включений, поскольку замораживание происходит в метастабильной области (Реддер, 1987 и др.), и растворы замерзают с большим переохлаждением, и температуры их замерзания не могут однозначно интерпретироваться. Обычно сначала изучаемое флюидное включение охлаждают, а потом нагревают, поскольку при нагревании флюидные включения нередко разгерметизируются, а в этом случае важная криометрическая информация может быть потеряна.

Обычно при микротермометрическом исследовании флюидных включений определяются температуры следующих фазовых переходов: температура полной гомогенизации флюида (т.е. во флюидном включении должна остаться одна фаза – газ или жидкость), температура эвтектики (или температура появления первых капель жидкости при оттаивании замерзшего водного раствора), температура плавления льда в растворе, температура растворения дочерних минералов, температура гомогенизации углекислоты в газовом пузырьке, температура плавления фазы углекислоты, температура гомогенизации низкокипящих газов (метана, азота и др.). Часть этих фазовых переходов, как легко догадаться, происходит в фазе водного раствора, а другая часть – в газовой фазе. В то же время для флюидных включений разных типов по фазовому составу определяется разный набор фазовых переходов, о чем будет сказано ниже.

#### *Типы гомогенизации флюидных включений и фазовые переходы при нагревании*

Метод гомогенизации флюидных включений состоит в том, что флюидное включение нагревается до тех пор, пока в нем не исчезнут фазовые границы. В этом случае говорят о



том, что включение стало гомогенным, а температуру исчезновения предпоследней фазы называют температурой гомогенизации. При этом температура гомогенизации включения принимается за минимальную температуру его консервации минералом-«хозяином», т.е. за температуру образования минерала или зоны минерала, в которой находится данное включение. Естественно, исходной посылкой для такого умозаключения является предположение о том, что исходный флюид захватился во включение гомогенным, и все фазовые границы возникли после консервации флюида, в процессе его охлаждения. То есть экспериментально мы запускаем процесс, обратный происходившему во флюидном включении при его охлаждении и описанный выше.

Поскольку флюидное включение может содержать много фаз различного состава (жидкости, кристаллы и газовые пузырьки), то они могут исчезать в различном порядке. Большое значение имеет тот факт, какая именно фаза осталась последней в гомогенном флюидном включении. В зависимости от общей плотности флюида возможны три типа гомогенизации флюидных включений (рис. 34). Это может быть жидкость (первый тип гомогенизации), т.е. при нагревании во флюидном включении газовый пузырек уменьшается вплоть до исчезновения (рис. 35).

В этом случае говорят о *гомогенизации в жидкую фазу* или первом типе гомогенизации. Такой тип гомогенизации характерен для флюидных включений, в которых большую часть объема занимает жидкая фаза, и свидетельствует об относительно высокой плотности исходного флюида и его жидком (как правило) состоянии. Иногда наблюдается разновидность гомогенизации флюидного включения с твердыми фазами, когда последней исчезает (растворяется) твердая фаза, а газовый пузырек исчезает раньше этого момента. Это тоже тип гомогенизации в жидкость, но характерный для флюидных включений насыщенных растворов. Иными словами, это флюидное включение становится гомогенным на кривой насыщения.

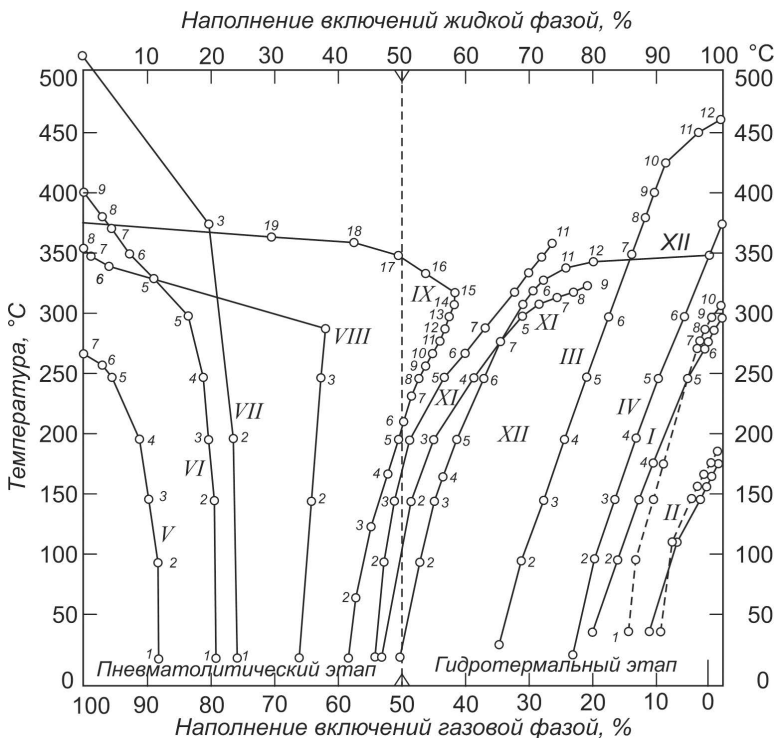


Рис. 34. Кривые трех разных типов гомогенизации (в жидкость, в газ, с критическими явлениями) флюидных включений в зависимости от общей плотности флюида (по Н.П. Ермакову, 1950)

По таким флюидным включениям можно оценить давление по разнице температур исчезновения газовой фазы и растворения кристалла (Реддер, 1987; Becker et al., 2008).

Второй тип гомогенизации – это *гомогенизация в газовую фазу*, когда газовая фаза во флюидном включении при нагревании увеличивается, а жидкая – уменьшается (испаряется), вплоть до полного исчезновения. Такая гомогенизация характерна для флюидных включений, захваченных из газового флюида, в которых преобладает газовая фаза, а жидкая присутствует в подчиненном состоянии.

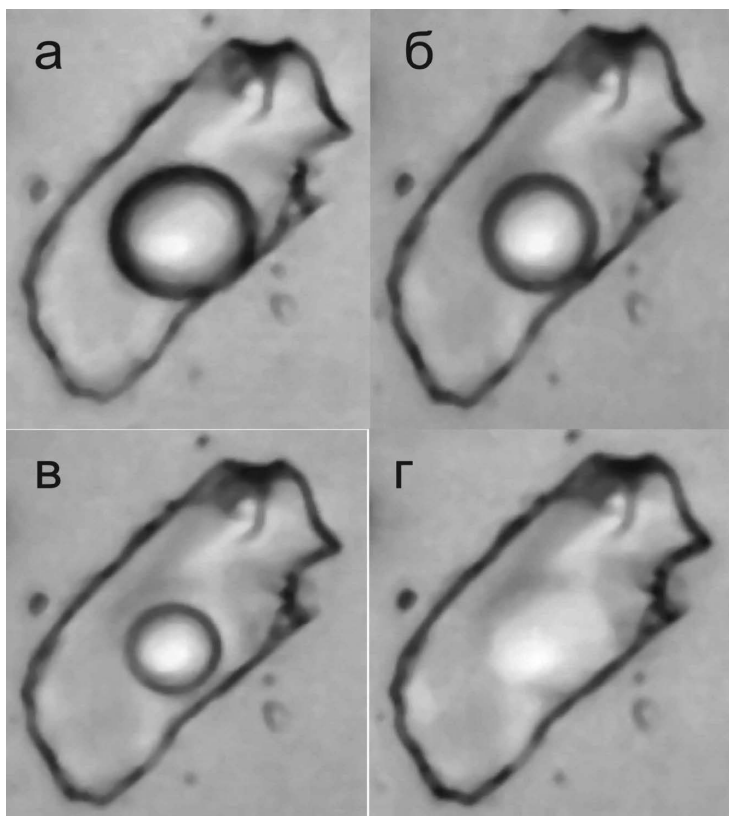


Рис. 35. Гомогенизация двухфазового включения в кварце рудных жил месторождения Дарасун: а – 20°C, б – 350°C, в – 370°C, г – 387°C

Наконец, возможен и третий тип гомогенизации, когда граница между жидкой и газовой фазой, оставаясь неподвижной, постепенно теряет четкость и исчезает. Такой тип гомогенизации встречается достаточно редко, и только во включениях с близкими соотношениями газовой и жидкой фаз. Это так называемая гомогенизация с критическими явлениями. Она характерна для флюидов, имеющих критическую плотность для растворов находящейся во включении солевой системы. По температуре такой гомогенизации можно судить, насколько содержащиеся во флюидном включении

растворы отличаются по физическим свойствам от чистой воды, критическая температура которой 374°C.

Установлено, что в условиях небольших глубин флюидные включения в минералах образуются без существенного влияния внешнего давления, так как внешнее давление не превышает упругости насыщенного пара водного флюида. Двухфазовые флюидные включения минералообразующих растворов, захваченные и изолированные в условиях невысокого внешнего давления, будут гомогенизироваться при температуре, практически соответствующей температуре их захвата.

Однако кристаллизация гипогенных минералов и захват ими порций минералообразующих растворов достаточно часто происходят на значительных глубинах, т.е. в условиях повышенных давлений. При захвате и изоляции флюида на глубине, где внешнее давление превышает давление насыщенного водяного пара, флюидное включение будет находиться в сжатом состоянии.

Температура гомогенизации такого двухфазового включения будет отличаться (она будет несколько ниже) от температуры его захвата, и в этом случае гомогенизация флюидного включения покажет заниженную температуру, которую обычно называют минимальной температурой кристаллизации минерала. Для получения истинной температуры захвата (кристаллизации) необходимо к температуре гомогенизации прибавить поправку на сжимающее действие внешнего давления.

Оценки влияния давления на температуру гомогенизации были выполнены путем исследования флюидных включений в синтетическом кварце, выращенном из раствора средних концентраций (12-15%) и при средних значениях температур и давлений ( $T = 316-330^{\circ}\text{C}$  и  $P = 230-600$  бар). Флюидные включения гомогенизировались, и величины полученных температур гомогенизации флюидных включений сравнивались со значениями температур кристаллизации кварца в опытах. На основании этих данных были составлены эмпирические кривые поправок на давление (рис. 36).

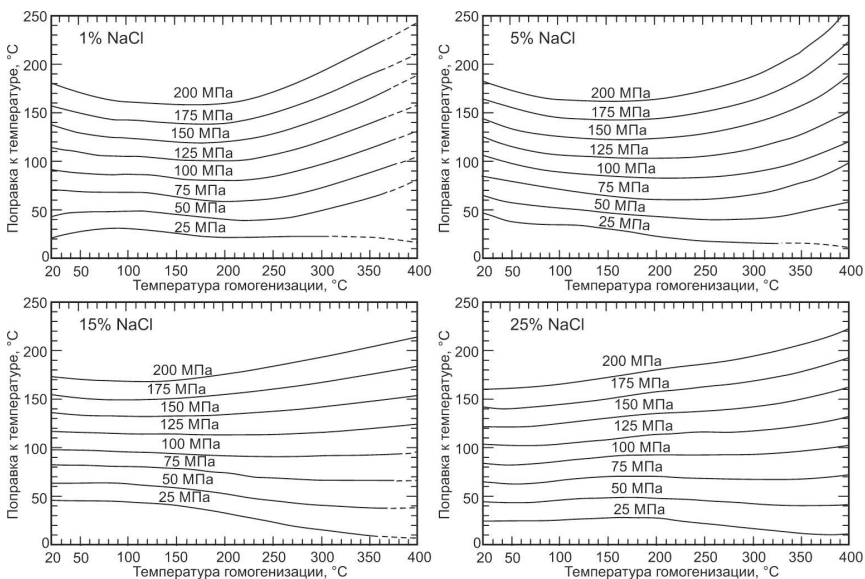


Рис. 36. Величины поправок к температурам гомогенизации включений в зависимости от давления и концентрации солей в растворе

Поправки к температуре гомогенизации флюидных включений для оценки истинных температур кристаллизации имеют только положительный знак и для давления 500 бар не превышают 40 °C. Для высоких значений давлений (до 1600 бар) и концентраций (до 30%), отвечающих многофазовым флюидным водно-солевым включениям (с одной или несколькими твердыми фазами), поправки на давление к температурам гомогенизации были экспериментально установлены П.В. Клевцовым, а позднее дополнены Р. Поттером (Potter, 1977). Таким образом, вводя поправки на давление к результатам измерений температур гомогенизации флюидных включений, можно приблизиться к определению истинных температур кристаллизации минералов в природных процессах. Следует не забывать о том, что ассоциации флюидных включений гетерогенного флюида захватываются на линии двухфазового равновесия и не требуют поправок на давление (Реддер, 1987). Поэтому находки таких ассоциаций включе-

ний представляют особенную ценность для познания параметров минералообразования.

Впервые классифицировал типы гомогенизации флюидных включений Н.П. Ермаков, который понял, что они являются отражением агрегатного состояния минералообразующей среды во время захвата включений.

Температуры гомогенизации флюидных включений можно использовать не только для построения графиков температурного режима образования отдельных кристаллов. С их помощью можно выявить температурную зональность рудных тел и месторождений. В образцах минералов, отобранных по сетке на разных горизонтах месторождения или в пределах рудного тела, определяется температура гомогенизации включений. Полученные температуры наносятся на вертикальный разрез или погоризонтный план месторождения, и затем строится схема изменения температур в пространстве. Однако такие схемы строятся для параметров флюидных включений в минералах одной и той же минеральной ассоциации, чтобы исключить временной фактор изменения температуры.

#### *Фазовые переходы при охлаждении флюидных включений*

*Криометрия* – метод исследования флюидных включений в области отрицательных температур, независимо от способа охлаждения препаратов (Мельников, 1968).

В земных условиях практически все минералы образуются в области положительных температур, и, казалось бы, необходимость привлечения отрицательных температур для исследования минералов не очевидна. Однако в химии имеется метод исследования состава водных растворов, называемый криоскопией, который дает полезную информацию об основных компонентах флюидов, даже при существовании более современных и чувствительных методов анализа химического состава. Такой подход полезен и при исследовании флюидных включений, которые являются замкнутыми мно-

гокомпонентными микросистемами, имеющими при разных температурах разное агрегатное состояние. Охлаждение флюидных включений ниже комнатной температуры вызывает разнообразные изменения внутри этих микросистем, исследования которых дают дополнительную информацию о минералообразующих растворах. По словам Н.П. Ермакова (1950), «опыты по замораживанию включений водных растворов и сжижению газовых включений расширяют возможности физико-химического исследования включений в сторону низких температур».

Процесс замораживания растворов во включении имеет сходство с кристаллизацией из пересыщенных растворов. Явление предельного пересыщения растворов тесно связано с их стабильностью в пересыщенном состоянии, которое определяется границей метастабильности. Вещество, находящееся в метастабильном состоянии, обладает ограниченной устойчивостью и переходит в другие более устойчивые состояния под влиянием даже слабых внешних воздействий. Граница метастабильности представляет собой совокупность предельных концентраций раствора, полученных при разных температурах, при достижении которых сразу же начинается спонтанная кристаллизация. Граница метастабильности как бы делит область пересыщенных растворов на две части. Растворы с концентрацией вещества выше предельной кристаллизуются моментально. В то же время пересыщенные растворы, концентрация которых не достигает предельного значения, какое-то время остаются без изменения, кристаллизации в них не происходит. Первая область пересыщенных растворов получила название лабильной, а вторая – метастабильной.

В отличие от растворимости предельная концентрация зависит не только от температуры и состава раствора. Образование зародышей в растворе происходит тем легче, чем больше его масса, выше концентрация и ниже температура. Следовательно, положение границы метастабильности будет изменяться не только с изменением концентрации и температуры, но и с изменением массы раствора.

Величина предельного пересыщения прежде всего зависит от природы растворимого вещества и растворителя. Но вместе с тем на нее влияют и другие факторы. К ним относятся температура, механические воздействия, скорость охлаждения раствора и т.д. Особенно сильное влияние на предельное пересыщение оказывают примеси. В зависимости от многих факторов положение границы метастабильности неопределенное.

Предельная концентрация не относится к разряду физических констант, таких, как растворимость, плотность, температура плавления и др. Но это вовсе не означает, что понятие о границе метастабильности не имеет смысла. Его лишь нужно применять к конкретным условиям кристаллизации. Относительно природы границы метастабильности и предельных пересыщений растворов высказывались различные предположения. Способность веществ образовывать пересыщенные растворы обуславливается взаимодействием молекул в растворе и образованием химических связей между ними.

В метастабильной области в чистом растворе есть избыток вещества, необходимый для перехода его в новое состояние, но флуктуации не настолько велики, чтобы образовать зародыш.

Определенную трудность в применении вышеизложенных рассуждений к флюидным включениям представляет то обстоятельство, что флюид включений является многокомпонентной замкнутой системой, а минералообразующий раствор, законсервированный в вакуоли, является водным раствором нескольких солей. С другой стороны, исследования многокомпонентных растворов в замкнутых системах при отрицательных температурах могут дать новые данные о переходах вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Рассмотрим поведение разных фаз в растворе солей при отрицательных температурах на примере диаграммы состояния растворов солевой системы  $H_2O-NaCl$  (рис. 37), которую часто используют для интерпретации данных исследования включений.



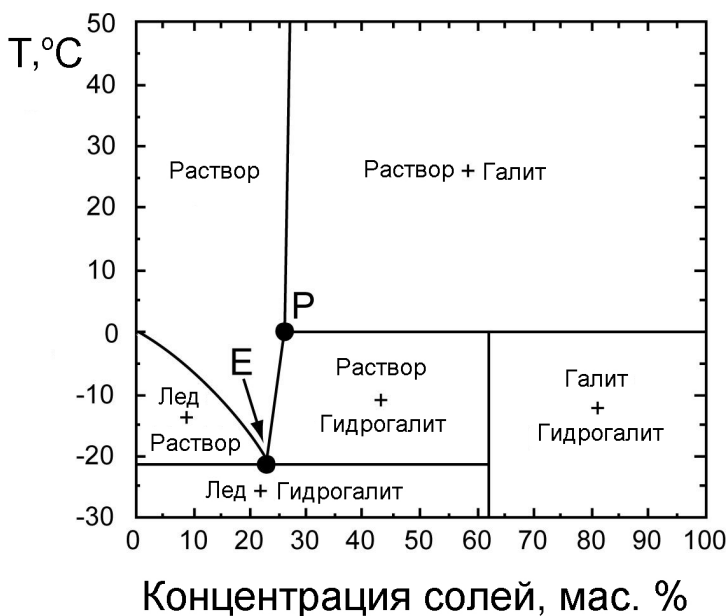


Рис. 37. Диаграмма состояния системы NaCl – H<sub>2</sub>O

Диаграмма эта имеет один минимум температур, в котором находится жидкая фаза раствора, которому соответствует определенная концентрация солей. Этот температурный минимум называется температурой эвтектики, а соответствующая концентрация солей называется эвтектической. При концентрациях ниже эвтектической в области двухфазового равновесия сосуществуют фазы льда и раствора, а выше – гидрогалита (или галита) и раствора. Согласно этой диаграмме, при охлаждении раствора ниже 0°C в нем, казалось бы, при определенной температуре в соответствии с концентрацией раствора должны образовываться кристаллики льда и устанавливаться динамическое равновесие между льдом и раствором.

В действительности все происходит по-другому. При охлаждении флюидных включений в растворе не образуются отдельные кристаллики льда, а при понижении температуры существенно ниже эвтектической температуры системы на

несколько десятков градусов (переохлаждении) раствор во включении замерзает быстро и полностью (рис. 38), т.е. происходит спонтанная кристаллизация всей массы раствора.

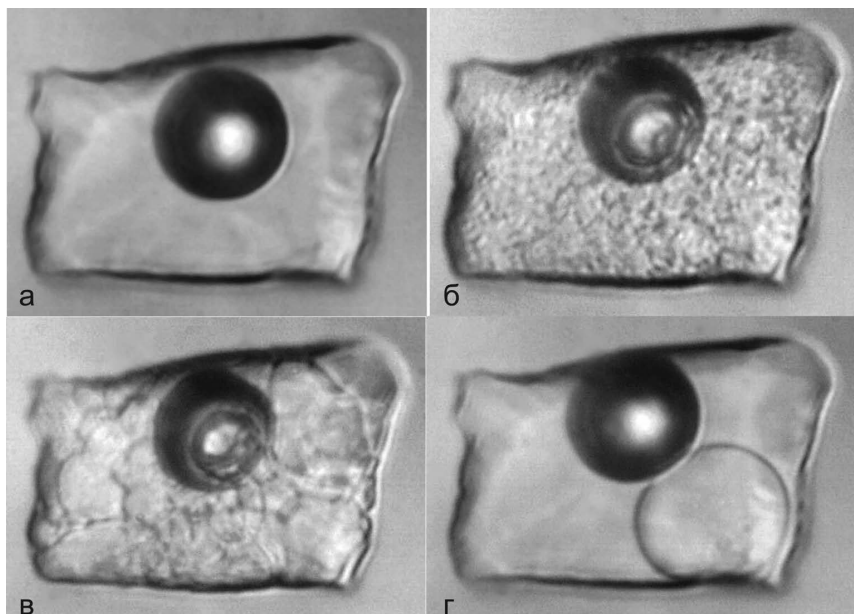


Рис. 38. Фазовые переходы при криометрическом исследовании двухфазовых флюидных включений во флюорите месторождения Тырныауз: а – 20°C, б – минус 50°C, в – минус 25°C, г – минус 4.1°C

Можно сделать вывод о том, что замораживание жидкостей – процесс неравновесный. Напротив, при повышении температуры оттаивание раствора происходит постепенно, в равновесных условиях. При достижении температуры эвтектики солевой системы, соответствующей раствору во включении, появляются первые капли жидкости (заметными под микроскопом они могут стать с запозданием, когда их объем будет достаточно большим). После этого все происходящее во флюидном включении фазовые превращения будут происходить на линии двухфазового равновесия раствор – лед (при концентрации солей ниже эвтектической) либо на линии равновесия гид-

рогалит (галит) – раствор. Лед при нагревании флюидных включений после замораживания сначала перекристаллизуется в одну фазу, которая исчезнет (рис. 38). Концентрацию солей в растворе определяют по температуре плавления этой последней льдинки (для концентраций меньше эвтектической) или по температуре растворения кристалла гидрогалита (ниже 0°C) либо галита (выше 0°C). Естественно, все температуры фазовых переходов при отрицательных температурах определяют при малой скорости нагрева (1.0-0.3°C/сек.), чтобы температура во флюидном включении успевала прийти в равновесие с температурой датчика, ее измеряющего.

Двухкомпонентная система NaCl-H<sub>2</sub>O часто используется для оценки концентрации солей в растворах флюидных включений при сравнении между собой различных криометрических данных. Принято писать, что концентрация солей в растворах флюидных включений выражена в мас. %-экв. NaCl. В то же время при наличии точных данных о составе раствора включений можно подобрать и более близкую солевую систему, оговорив при этом, какая именно солевая система использовалась для оценки концентраций. Особенно актуально это бывает в том случае, если лед во флюидном включении тает при температурах ниже -21°C, когда использование солевой системы H<sub>2</sub>O-NaCl просто невозможно. Следует отметить, что качественную информацию о концентрации солей в растворе включений можно получить по прозрачности льда замерзшего раствора: если лед светлый, то концентрация солей низкая, а чем темнее лед, тем выше концентрация солей.

Обычно определяют температуру эвтектики по появлению первых капель воды при повышении температуры. Это бывает трудно заметить точно вследствие малого объема жидкой фазы, и температура эвтектики определяется с малой точностью из-за запаздывания фиксации этого момента. В этом случае говорят об определении температуры начала плавления льда, чтобы подчеркнуть не очень высокую точность этого параметра. А.С. Борисенко (1977) предложил бо-

лее точный способ определения температуры эвтектики водно-солевых растворов во флюидных включениях. Вкратце суть его сводится к тому, чтобы возможно более точно определить температуру появления первых порций водного раствора при размораживании. Поскольку растворы флюидных включений почти всегда содержат множество растворенных солей, для этого приходится проводить фракционную кристаллизацию всех фаз. Чтобы добиться этого, включение неоднократно замораживают и оттаивают до тех пор, пока не выпадут из раствора все возможные фазы, и останется только один кристаллик или какой-либо соли. Потом включение охлаждают, чтобы кристаллик вырос до максимально возможного размера, а остаточный раствор замерз. В случае выпадения из раствора кристаллов другого типа операцию повторяют до тех пор, пока замороженный раствор не будет таять почти мгновенно. Это и будет эвтектический раствор, и температура его протаивания и будет соответствовать температуре эвтектики солевой системы. Температура эвтектики позволяет установить главные солевые компоненты раствора (табл. 4 (Борисенко, 1977)).

После появления эвтектического раствора, при дальнейшем нагревании образца, все твердые фазы постепенно растворяются. Температура их исчезновения может служить важным диагностическим признаком их состава, а также используется при оценке концентраций (при известной солевой системе). Наиболее часто при оттаивании присутствует фаза льда, который имеет высокий температурный коэффициент растворимости и существует ниже 0 С. Кроме того, для водных растворов характерно заметное увеличение объема при замерзании, при этом газовый пузырек во включении оказывается сдавленным, уменьшается в объеме и изменяет форму. Это согласуется с тем фактом, что плотность льда всегда меньше плотности воды при той же температуре.

Могут присутствовать во флюидном включении и другие дочерние фазы, диагностические признаки которых приведены в табл. 5.

Таблица 4

Фазовый состав и температуры эвтектики  
некоторых водно-солевых систем  
(по (Борисенко, 1977), с дополнениями)

Компонентный состав водно-солевых систем	Температура эвтектики, °С	Фазовый состав эвтектической смеси
CaBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-83.0	CaBr <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
LiCl-H <sub>2</sub> O	-74.8	LiCl×H <sub>2</sub> O
LiCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-78.0	LiCl×5H <sub>2</sub> O + двойная соль + лед
LiCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-78.0	LiCl×5H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
LiCl-NaCl-H <sub>2</sub> O	-77.0	LiCl×5H <sub>2</sub> O + NaCl×2H <sub>2</sub> O + лед
LiCl-KCl-H <sub>2</sub> O	-78.0	LiCl×5H <sub>2</sub> O + KCl + лед
CaCl <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O	-55.0	CaCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + NaCl×2H <sub>2</sub> O + лед
CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-52.2	CaCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> ×12H <sub>2</sub> O + лед
CaCl <sub>2</sub> -KCl-H <sub>2</sub> O	-50.5	CaCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + KCl×4H <sub>2</sub> O + лед
CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-49.8	CaCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
MgCl <sub>2</sub> -KCl-H <sub>2</sub> O	-37.8	MgCl <sub>2</sub> ×12H <sub>2</sub> O + KCl×4H <sub>2</sub> O + лед
MgCl <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O	-35.0	MgCl <sub>2</sub> ×12H <sub>2</sub> O + NaCl×2H <sub>2</sub> O + лед
MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-33.6	MgCl <sub>2</sub> ×12H <sub>2</sub> O + лед
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-37.0	(Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-FeCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-37.0	NaCl×2H <sub>2</sub> O + FeCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
FeCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-35.5	FeCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O + лед
FeCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-36.5	FeCl <sub>3</sub> ×10H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O	-23.5	NaCl×2H <sub>2</sub> O + KCl×4H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-Na <sub>2</sub> B <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O	-22.7	NaCl×2H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> B <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ×10H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-21.7	NaCl×2H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×5H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-KF-H <sub>2</sub> O	-21.7	NaCl×2H <sub>2</sub> O + KF×4H <sub>2</sub> O + лед
KF-H <sub>2</sub> O	-21.5	KF×4H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-NaHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-21.8	NaCl×2H <sub>2</sub> O + NaHCO <sub>3</sub> + лед
NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-21.4	NaCl×2H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×10H <sub>2</sub> O + лед
NaCl-NaF-H <sub>2</sub> O	-21.2	NaCl×2H <sub>2</sub> O + NaF + лед
NaCl-H <sub>2</sub> O	-21.2	NaCl×2H <sub>2</sub> O + лед
KCl-H <sub>2</sub> O	-10.6	KCl×4H <sub>2</sub> O + лед
KHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-6.0	KHCO <sub>3</sub> + лед
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-5.0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O + MgSO <sub>4</sub> ×12H <sub>2</sub> O + лед
MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-4.8	MgSO <sub>4</sub> ×12H <sub>2</sub> O + лед
NaF-H <sub>2</sub> O	-3.5	NaF + лед
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-3.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×10H <sub>2</sub> O + NaHCO <sub>3</sub> + лед
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-3.1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O + NaHCO <sub>3</sub> + лед
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-3.0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + лед
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-2.7	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ×9H <sub>2</sub> O + лед
NaHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-2.3	NaHCO <sub>3</sub> + лед
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-2.1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O + лед
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-1.6	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + лед
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-1.2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O + лед
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-0.76	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + лед

Таблица 5

Диагностические свойства дочерних твердых фаз  
(по (Борисенко, 1977), с дополнениями)

Соль	Ng-Np	Ng	Nm	Np	Форма кристаллов	Температурный коэффициент растворимости	Температурный интервал существования
Галит (NaCl)	-	-	1.544	-	Куб	0.015	$\leq 0$
Сильвин (KCl)	-	-	1.490	-	- <sup>4</sup>	0.16	$\geq -6.3$
Кароббит (KF)	-	-	1.362	-	- <sup>4</sup>	0.013	$\leq +4.0$
Вилломит (NaF)	-	-	1.328	-	- <sup>4</sup>	0.007-0.015	-
Лед (H <sub>2</sub> O)	0.001	1.310	-	1.309	Гексагональные пластинки	Очень высокий	$\leq 0$
Гидрогалит (NaCl×2H <sub>2</sub> O)	0.005	1.461	-	-	То же	0.14	0
Мирабилит (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ×10H <sub>2</sub> O)	0.004	1.398	1.396	1.394	Изометричные кристаллы моноклинной сингонии	1.6	+33
Сульфат калия (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.004	1.497	1.495	1.493	То же	0.13	-
MgCl <sub>2</sub> ×12H <sub>2</sub> O	0.009	1.432	1.427	1.423	Кристаллы моноклинной сингонии	2.2	$\leq -33 \div -16$
Бура (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ×10H <sub>2</sub> O)	0.025	1.472	1.470	1.447	Короткопризматические кристаллы	0.2- 0.5	$\leq +60$
Бишофит (MgCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O)	0.034	1.528	-	1.494	То же	0.2	+3 $\div$ +116
Сода (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×10H <sub>2</sub> O)	0.035	1.440	1.425	1.405	Ромбовидные пластинки	1.7	-21 $\div$ +32
Трона (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ×NaHCO <sub>3</sub> )	0.128	1.540	-	1.412	Изометричные кристаллы	0.14	$\geq +21.8$
Нахколит (NaHCO <sub>3</sub> )	0.206	1.538	1.502	1.477	Игольчатые кристаллы	0.14	-
Сассолин (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0.119	1.462	1.461	1.337	Игольчатые или таблитчатые псевдогексагональные кристаллы, удлиненные пластинки	0.10	-12 $\div$ +170

Для обычных двухфазовых флюидных включений, т.е. включений без дочерних минералов, содержащих водный раствор солей слабой или умеренной концентрации, в газовой фазе которых при охлаждении не появляется признаков низкокипящих газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.), определяют три температуры: температуру эвтектики (температуру начала плавления льда для мелких включений), температуру полного плавления льда и температуру гомогенизации. И вычисляют величины концентрации солей и плотности водно-солевого флюида.

Часто во флюидных включениях, содержащих только водный раствор, т.е. однофазовых при комнатной температуре, захваченных при относительно низких температурах, лед после замораживания не исчезает даже при положительных (до первых градусов выше  $0^\circ\text{C}$ ) температурах, т.е. проявляется эффект метастабильности. Такие явления связаны с тем, что кривая равновесия жидкость-твердое имеет наклон вверх, и концентрацию солей по температуре плавления льда в отсутствие газовой фазы определять нельзя.

Иногда получается обойти эту трудность, подогрев такие включения до частичной разгерметизации (т.е. чтобы образовался газовый пузырек из-за образования внутренних трещин, но содержимое флюидного включения не должно уйти через трещины наружу пробы). После этого можно спокойно определять температуру плавления льда при трехфазовом равновесии и использовать это значение для оценки концентрации солей в таком растворе.

### *Особенности термометрии включений расплавов*

Включения магматических расплавов имеют свои индивидуальные особенности, которые должны учитываться при проведении микротермометрических исследований. Силикатные магматические расплавы захватываются во включения при высоких температурах, которые существенно превышают температуры захвата большинства флюидных включений растворов или газов.

Поэтому для экспериментов с такими включениями были сконструированы специальные высокотемпературные термокамеры, позволяющие производить нагрев до температуры 1500°C и наблюдать за фазовыми превращениями через длиннофокусные объективы со специально сконструированной системой предохраняющего охлаждения. Как правило, такие термокамеры имеют возможность нагрева препаратов в атмосфере аргона, чтобы избежать потемнения минерала-хозяина вследствие окисления железа.

Силикатные расплавы имеют более высокую вязкость, чем водные растворы или газы. Это используется при гомогенизации включений расплавов кислого состава, вязкость которых наиболее высокая. В.Б. Наумовым (1969) был разработан метод закалки включений расплава в специально сконструированном муфеле, позволяющем выдерживать препараты с включениями много часов при постоянной температуре. Этот метод предполагает долгие (1-3 часа) выдержки препаратов (без постоянного наблюдения) при стабильной температуре для достижения равновесного состояния силикатного расплава с минералом-хозяином, закалку на воздухе и последующее наблюдение при комнатной температуре результатов после каждого нагрева. Увеличение температуры происходит путем «ступенчатого» повышения. Величина «ступеньки» (т.е. увеличения температуры между опытами) при приближении к фазовым переходам сокращается, что позволяет с достаточной степенью точности определить не только температуру гомогенизации включений, но и температуру начала плавления силикатных фаз. Такой метод позволяет наблюдать результаты нагрева включений при комнатной температуре и пользоваться короткофокусными объективами, позволяющими достичь максимального увеличения. Однако невозможность наблюдения за ходом нагрева иногда может быть существенным недостатком, особенно при экспериментах с расплавами малой вязкости.

Дело в том, что силикатные расплавы могут содержать значительные количества летучих компонентов, создающих повышенные давления внутри включения. Поэтому при



нагревании их выше 500°C включения силикатного расплава с высокими концентрациями H<sub>2</sub>O нередко интенсивно разгерметизируются, так что до гомогенизации удастся довести только отдельные наиболее мелкие включения. Поэтому для таких включений, особенно с видимой флюидной фазой необходимо предварительно производить криометрические исследования. При замораживании можно понять, является ли флюид водным (по уменьшению пузырька), углекислотным (по его замерзанию) или иным. В водном флюиде необходимо определить концентрацию солей во флюиде и объемные соотношения фаз во включении, чтобы иметь возможность оценить концентрацию воды в расплаве. Для углекислоты и других газов оценивается их плотность и относительный объем во включении.

Как правило, целью исследования включений силикатного расплава является не только оценка температур их захвата, но и получение данных о составе расплава, что достигается путем анализа гомогенных закаленных включений, выведенных механическим способом наружу, на рентгено-спектральном микроанализаторе или ионном зонде. При этом нужно учитывать, что растворимость минерала-хозяина в силикатном расплаве достаточно велика, и небольшой перегрев включения приведет к заметному искажению состава расплава. Существуют методики выявления таких искажений и пересчета результатов анализов (Danyushevsky et al., 2000 и др.).

Включения солевых, карбонатных и сульфидных расплавов также часто разгерметизируются при нагревании из-за высокого внутреннего давления, поэтому их необходимо сначала исследовать при отрицательных температурах, конечно, если имеются подходящие фазы, и только потом нагревать.

### *Особенности термометрии включений рассолов*

Флюидные включения растворов с высокими концентрациями солей – рассолов – также имеют свои особенности. Они, как правило, содержат дочерние минералы и замерзают при очень низких температурах. Нередко флюидные включе-

ния рассолов не замерзают даже при охлаждении препарата до температуры жидкого азота (-196°C). Нередко флюидные включения рассолов могут замерзнуть (сразу или постепенно) при их нагревании после сильного переохлаждения. В этом случае они все равно замерзают при температуре существенно более низкой, чем температура эвтектики содержащегося в них раствора. При дальнейшем нагревании после такого замерзания раствора появление первых порций жидкости также будет соответствовать температуре эвтектики, только с раствором будут в равновесии кристаллогидраты растворенных солей. Кристалл галита во флюидном включении рассола после появления первых порций жидкости при оттаивании начинает преобразовываться в анизотропный гидрогалит. Обратный переход гидрогалита в галит происходит около нулевой температуры, иногда несколько ниже. Скорее всего, это зависит от состава водного флюида.

При нагревании выше комнатной температуры кристаллы во флюидном включении рассола начинают уменьшаться (рис. 39).

Концентрация солей в растворе при этом увеличивается, и изменяется показатель преломления раствора, находящегося во флюидном включении. Иногда показатель преломления раствора может сравниться с показателем преломления минерала-хозяина, и тогда границы вакуоли могут быть не видны (рис. 39в). Мелкие труднорастворимые дочерние фазы могут растворяться при более высоких температурах, чем сильвин и галит. После прекращения нагрева и охлаждения пузырек во включении рассола появляется. Иногда появляется несколько пузырьков, которые потом сливаются в один. Это происходит из-за повышенной вязкости рассолов, в отличие от водно-солевых растворов умеренной солености. Кристаллы солей тоже появляются при охлаждении. Как правило, они имеют иную конфигурацию, чем первоначальная. Чтобы флюидное включение вернулось к прежнему облику, может потребоваться длительное время (от 1 до 40 суток, в зависимости от солевой системы).

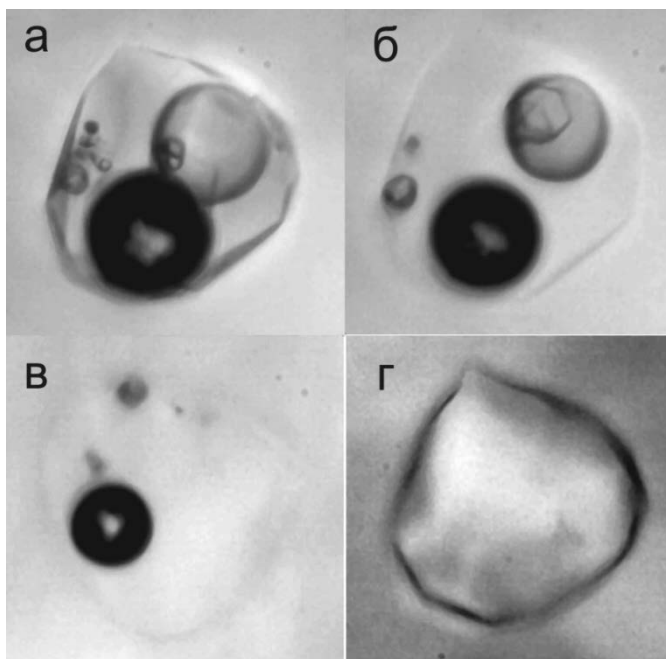


Рис. 39. Гомогенизация включения с дочерними кристаллами во флюорите месторождения Тырныауз: а – 20°C, б – 251°C, в – 346°C, г – 366°C

Для флюидных включений солевых рассолов также определяют три температурных параметра: температуру исчезновения газового пузырька (может исчезнуть как до растворения кристаллов, так и после), температуру эвтектики и температуру плавления кристалла (если их несколько, то температуру плавления каждого). И вычисляют величины концентрации солей и плотности флюида.

Бывают случаи, когда в двухфазовых при комнатной температуре включениях после охлаждения появляется кристалл галита. Это – также проявление метастабильности, т.е. в переохлажденных растворах флюидных включений не произошло образование  $\text{NaCl}$ , поскольку не было центров кристаллизации. После экспериментов по замораживанию таких включений в каждой вакуоли образуется дочерний кристалл.

### *Особенности термометрии флюидных включений газонасыщенных растворов*

При изучении флюидных включений водных растворов с высокими концентрациями растворенных газов (т.е. в газовой фазе этих включений наблюдаются границы другой жидкости при комнатной температуре либо при охлаждении включений, или наблюдается образование газгидратов) определяются шесть температурных точек. Это упоминавшиеся ранее температура гомогенизации, температура эвтектики, температура плавления льда.

Кроме того, для таких включений определяются температура плавления  $\text{CO}_2$  (или другого газа) в газовом пузырьке, температура гомогенизации  $\text{CO}_2$  (или другого газа) в газовом пузырьке, температура плавления газгидратов. Газгидраты – это кристаллогидраты некоторых газов, образующие соединения с водой, которые вырастают от газовой фазы в ходе оттаивания раствора включений после замораживания при небольшом охлаждении в интервале температур  $+10 - +5^\circ\text{C}$ , иногда выше – для метана и сероводорода. Для определения верхней температурной границы существования газгидратов в изучаемом включении применяют ступенчатое повышение температуры на  $0.2-0.4^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением через равные промежутки повышения температуры. После исчезновения зародышей этих соединений небольшое ( $5-8^\circ\text{C}$ ) охлаждение не приводит к появлению газгидрата, поскольку для этого необходимо сильное переохлаждение (с замораживанием раствора флюидных включений). Температуре растворения газгидрата соответствует середина интервала между последним охлаждением с образованием газгидрата и первым – без образования газгидрата.

Во флюидных включениях с жидкой углекислотой нельзя определять концентрацию солей по температуре плавления льда, поскольку часть воды связывается в газгидрат, и концентрация солей в оставшемся растворе возрастает. Поэтому для корректной оценки концентраций солей в таких флюидных включениях используют температуру плавления газгид-

рата (Darling, 1991). Однако необходимо помнить, что природные системы более сложные, и в фазе жидкой углекислоты может присутствовать значительное количество метана или другого газа, температурный интервал существования газгидратов которого шире в области положительных температур. Поэтому использование температуры плавления газгидрата без оценки температуры плавления углекислоты может привести к ошибочным результатам.

В то же время, как показывают эксперименты с углекислотными включениями (рис. 40), даже при полном выращивании газгидрата дальнейшее охлаждение такого включения приводит к замерзанию углекислоты внутри кристалла газгидрата, т.е. далеко не вся углекислота связывается в кристаллогидрат и влияние этого процесса на концентрацию оставшегося после вырастания газгидратов раствора флюидных включений завышено.

Поэтому мы рекомендуем все-таки использовать для оценки концентраций температуру плавления льда, но распространять ее на водную часть раствора включений. Чтобы рассчитать концентрацию солей во флюиде, нужно учесть долю углекислоты во включении, поскольку в ней нет солевых компонентов. Соотношения масс раствора можно оценить по их плотностям, которые вычисляются на основании данных криометрических исследований.

#### *Микротермометрия флюидных включений с плотными газами*

При охлаждении существенно газовых флюидных включений нередко наблюдается конденсация новой жидкости. При дальнейшем охлаждении эта жидкость может замерзнуть. То есть при криометрическом исследовании таких флюидных включений можно наблюдать последовательную смену разных агрегатных состояний, через которые проходит вещество: при охлаждении достаточно плотный газ сначала конденсируется, превращаясь в жидкость, которая при дальнейшем охлаждении может перейти в твердую фазу.

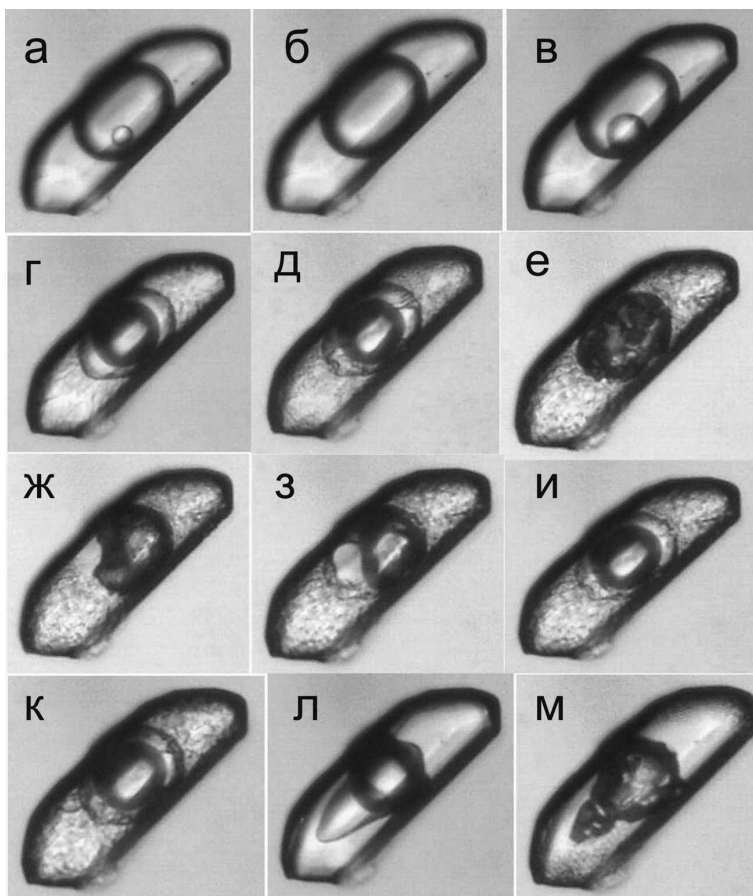


Рис. 40. Фазовые переходы при криометрическом исследовании углекислотно-водных флюидных включений в кварце Березовского месторождения (Урал): а – +28°С, б – +29.8°С, в – +22°С, г – минус 36°С, д – минус 41°С, е – минус 100°С, ж – минус 64.6°С, з – минус 59.1°С, и – минус 59.0°С, к – минус 20.4°С, л – +1.2°С, м – минус 100°С

Из школьного курса физики можно узнать, что в газообразном состоянии атомы и молекулы, совершающие беспорядочные движения, свободно перемещаются в пространстве и заполняют весь доступный объем. В жидкой фазе они еще имеют некоторую свободу движения, но плотность жидкости

больше, а объем ограничен. Наконец, в твердом кристаллическом состоянии каждый атом имеет фиксированное положение, и все атомы расположены в определенном порядке.

Криометрический метод позволяет обнаруживать и определять газовые компоненты флюидных включений. Чистые вещества характеризуются строго определенными температурными точками тройного фазового равновесия (одновременного существования газовой, жидкой и твердой фазы). Кроме того, каждое вещество имеет критическую температуру, выше которой оно может находиться только в газовой фазе. Эти температуры для наиболее важных в геологических процессах летучих компонентов приведены в табл. 6.

*Таблица 6*

Важные температурные точки и молекулярный вес различных газов (Мельник, 1978)

Газ	Температура, °С			Молекулярный вес, г/моль
	Критическая	Кипения*	Тройная	
N <sub>2</sub>	-146.9	-195.8	-204.0	28.013
CH <sub>4</sub>	-82.55	-161.55	-182.5	16.043
CO <sub>2</sub>	31.05	-78.5	-56.6	44.01
H <sub>2</sub> O	374.13	100.0	0.0	18.015
H <sub>2</sub> S	100.3	-60.2	-83.05	34.080
NH <sub>3</sub>	132.45	-33.4	-77.7	17.031

*Примечание.* \* – при нормальном атмосферном давлении.

Поэтому при исследовании встречающихся в минералах существенно газовых флюидных включений их обязательно необходимо подвергнуть охлаждению до максимально низкой температуры для обнаружения в них плотных газов. При положительном результате (т.е. появлении фазовых границ и замерзании жидкой фазы) необходимо зафиксировать температуру плавления и температуру гомогенизации, которые могут использоваться в качестве диагностических признаков химического состава, а также необходимы для определения плотности флюида. При наличии каймы водного раствора определяют температуру плавления газгидратов, температу-

ры эвтектики и плавления льда (если размеры фазы водного раствора позволяют это), и температуру полной гомогенизации флюидного включения в газовую фазу.

Наиболее часто в газовых флюидных включениях в природных минералах встречается углекислота, реже наблюдаются метан, азот и сероводород. Чистая углекислота плавится в тройной точке (т.е. точке существования твердой, жидкой и газовой фаз) при температуре  $-56.6^{\circ}\text{C}$ , ее критическая температура  $31.05^{\circ}\text{C}$  (Вукалович, Алтунин, 1965). Поведение углекислоты при криометрических исследованиях используется для ее диагностики, поскольку оно отличается от поведения других газов (рис. 41).

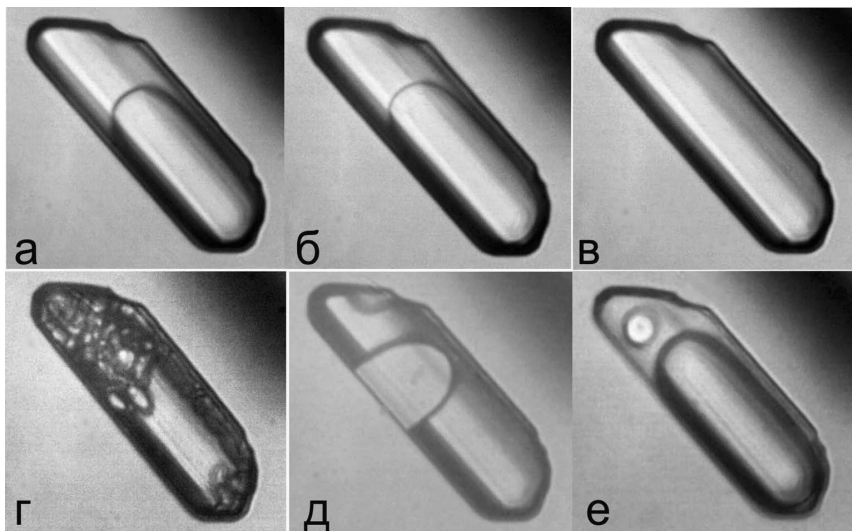


Рис. 41. Поведение жидкой углекислоты при криометрических исследованиях: а –  $+22.8^{\circ}\text{C}$ , б –  $+28.4^{\circ}\text{C}$ , в –  $+29.5^{\circ}\text{C}$ , г – минус  $108^{\circ}\text{C}$ , д – минус  $68^{\circ}\text{C}$ , е – минус  $58.4^{\circ}\text{C}$  (существенно газовое включение в кварце из руд Мангазейского рудного поля, Якутия)

При сильном охлаждении (около  $-100^{\circ}\text{C}$ ) углекислота замерзает с образованием множества очень мелких кристалликов, так что флюидное включение темнеет. Сразу после



этого начинается перекристаллизация этих кристалликов, так что одни укрупняются, а другие исчезают. Если не происходит быстрого нагревания флюидных включений, то в итоге внутри каждой вакуоли остается один кристалл твердой углекислоты, который и будет плавиться вблизи температуры тройной точки  $-56.6^{\circ}\text{C}$ . Если углекислота содержит мало примесей, то переход из твердого состояния в жидкость в присутствии газовой фазы происходит очень быстро (почти мгновенно). Если же фаза углекислоты содержит примеси других газов, то плавление углекислоты будет достаточно медленным (растянутым во времени).

При наличии примесей других газов температура плавления углекислоты понижается, иногда значительно. Если при этом повышается (выше  $+10^{\circ}\text{C}$ ) температура плавления газгидратов, то, скорее всего, в качестве примеси присутствует метан. Однако такие эффекты могут быть характерны и для сероводорода, который, кроме того, повышает критическую температуру выше  $+31.05^{\circ}\text{C}$ . Если температура плавления жидкой углекислоты понижается, а газгидраты исчезают выше  $+10^{\circ}\text{C}$ , то понижение температуры плавления углекислоты связано с примесью азота. Иногда наблюдаются фазовые переходы газ-твердое (т.е. возгонка углекислоты), что свидетельствует о низкой плотности  $\text{CO}_2$ . По температуре гомогенизации углекислоты оценивают ее плотность, если она достаточно чистая. Если же получена информация о примеси значительного количества других газов, то для оценки плотности используются соответствующие диаграммы двух- или многокомпонентных систем.

Метан плавится при  $-182.5^{\circ}\text{C}$ , однако он редко замерзает при охлаждении в криокамере, поскольку это происходит вблизи предельных температур охлаждения жидким азотом при атмосферном давлении. Кроме того, замерзание жидкого метана плохо различимо в мелких фазах флюидных включений, поскольку оно не сопровождается заметным изменением объема. Критическая температура метана  $-82.6^{\circ}\text{C}$  (Варгафтик, 1972). Твердый азот плавится при температуре –

204°C, однако это явление возможно наблюдать во флюидных включениях только при охлаждении препаратов в жидком гелии, что требует специальной аппаратуры. Критическая температура чистого азота –146.9°C. Плотный сероводород в газовых включениях встречается редко и характерен только для обстановок высокой активности сульфидной серы. Температура плавления сероводорода составляет –83.05°C, а критическая температура +100.3°C (Мельник, 1978).

### *Микротермометрия флюидных включений с углеводородами*

Флюидные включения жидких и газообразных углеводородов, битумов и антраксолитов в эндогенных минералах еще не изучены надлежащим образом. Геохимическая подвижность углеводородов почти исключает возможность их сохранения и визуального наблюдения в геологических объектах даже в твердом состоянии, не говоря уже о жидком или газообразном. Поэтому большинство геологов, изучающие рудные месторождения или другие объекты, пренебрегают специальными и тонкими битуминологическими исследованиями.

В то же время во флюидных включениях углеводороды часто сохраняются. Работы некоторых исследователей выявили включения углеводородных соединений в ряде минералов. Э. Реддер описал флюидные включения с углеводородами в кварце из метаморфических пород юго-западной Африки. Ф.П. Мельников совместно с Е.Г. Осадчим обнаружили в кристаллах кварца из карбонатных толщ Донецко-Макеевского района флюидные включения газово-жидких углеводородов, гомогенизирующиеся в газовую фазу при  $T = 53^\circ\text{C}$ .

Жидкие углеводороды имеют значительно больший коэффициент термического расширения, чем водные растворы. Поэтому включения с жидкими углеводородами, имеющими газовый пузырек, занимающий около половины объема вакуоли, могут гомогенизироваться в жидкость при 120-150°C. При охлаждении углеводороды часто медленно застывают

(увеличивается вязкость) без видимого фазового перехода. В водных растворах углеводороды растворяются плохо, давление в таких флюидных включениях быстро растет вплоть до их разгерметизации.

### **Микроминералогия дочерних фаз флюидных включений**

Микросистемы многофазовых флюидных включений могут содержать внутри каждой вакуоли большое количество твердых фаз, свидетельствующих о сложном составе минералообразующих флюидов. В литературе описаны случаи нахождения во включении до 27 дочерних твердых фаз, выделившихся после герметизации этих включений. Как уже говорилось выше, эти фазы обычно называют дочерними минералами. Н.П. Ермаков называл такие кристаллы минералами-узниками (Ермаков, 1972). Точная диагностика кристаллических фаз во флюидных включениях весьма затруднительна из-за их незначительных размеров, однако она необходима для изучения генезиса минералов и может существенно расширить число новых минералов.

При изучении состава микроминералов одновременно выявляются и важные особенности состава минералообразующих растворов. Еще в середине XIX века Д. Брюстер и Г. Сорби наблюдали во флюидных включениях различные твердые фазы и проводили с ними эксперименты. В СССР первые исследования в области ультрамикроминералогии были организованы Н.П. Ермаковым в конце 40-х годов в лаборатории термометрического анализа Львовского университета. В начале эти исследования основывались на микрокристаллооптике и включали следующие стадии: 1) предварительное изучение под микроскопом формы, окраски, рельефа, изотропии и анизотропии этих минералов; 2) извлечение (через два очень тонких отверстия) маточного раствора и инъекции во включение иммерсионной жидкости; 3) определение показателя преломления минерала-узника. Эти исследования в дальнейшем были дополнены и усовершенствованы В.А. Калюжным и Ю.В. Ляховым. Первоначальные результаты изучения и диа-

гностики дочерних минералов были получены для флюидных включений в кварцах Памира, топазах и морионах Волыни, в кварце и флюорите из пегматитов Казахстана. Достаточно надежно определены следующие дочерние минералы: пирит, гематит, гидрогетит, гетит, магнетит, рутил, ставролит, сфен, циркон, мусковит, серицит, биотит, ортохлорит (пеннин?), кварц, халцедон, опал, альбит, галит, сильвин, кальцит, нахколит, калицитинит, сассолин.

Другие минералы, такие, как танталит, фенакит, турмалин, караколит, риннеит и нортупит, прозопит, гемафибрит, типлеит, несквегонит, еще нуждаются в серьезной идентификации, так как они определены в основном лишь по кристаллооптическим константам (Ермаков, 1972).

Были исследованы многофазовые флюидные включения во флюорите из Тырнаузского месторождения. Они содержат от 3-5 до 10-15 минералов-узников, среди которых встречаются и рудные минералы. Много таких включений было вскрыто, из них были извлечены отдельные микроминералы и проведен рентгенографический анализ этих микроминералов. Впервые во флюидных включениях были определены такие рудные минералы, как сфалерит, кубанит, пирротин, арсенопирит, тунгстенит. В современных исследованиях минералов во флюидных включениях широко используют раман-микрoанализ (Pintea et al., 2019; и др.).

### **Основы интерпретации микротермометрических данных**

Интерпретация данных исследования флюидных включений в природных минералах основана на сопоставлении визуальных наблюдений и микротермометрических данных с результатами экспериментов по изучению простых флюидных систем, включающих наиболее распространенные в природе компоненты, к которым относятся вода, углекислота, метан, азот, хлориды натрия и калия и ряд других менее обычных веществ. Большинство таких систем хорошо изучено в широком интервале температур и давлений, и данные о них можно найти в справочниках и специальной литературе.

Некоторые сведения о наиболее распространенных флюидных системах можно найти в тексте учебника.

### *Общие принципы*

Основной принцип получения достоверных микротермометрических данных – эти данные должны быть получены на ассоциации из двух или большем числе флюидных включений, захваченных одновременно и имеющих одинаковые соотношения фаз и близкие температуры фазовых переходов. Только так можно уберечься от ошибок, связанных с аномальными флюидными включениями. Нельзя полагаться на единичное флюидное включение, поскольку оно может быть аномальным, а именно содержать захваченные при кристаллизации минерала частицы разных фаз в произвольных соотношениях, а не являться реликтом гомогенной флюидной фазы. Поэтому разумно принимать во внимание только результаты измерений фазовых переходов, полученные по группам сингенетических флюидных включений, а данные исследования единичных флюидных включений отбрасывать, если они не согласуются с результатами исследования ассоциаций флюидных включений.

Второй принцип интерпретации – все фазовые переходы во флюидных включениях должны повторяться при одинаковых температурах. Например, если двухфазовое флюидное включение повторно гомогенизируется при более высокой температуре, то герметичность его нарушена и имеет место утечка содержимого флюидного включения. Соответственно, и первое значение температуры гомогенизации использовать нельзя, поскольку утечка содержимого включения могла начаться до достижения температуры гомогенизации. В то же время для кристаллических дочерних фаз в многофазовых включениях или во включениях магматических расплавов растворение или кристаллизация твердых фаз может происходить в течение достаточно долгого времени, поэтому не всегда удается достичь точного воспроизведения кристаллизации этих фаз.

### *Температура*

Для получения информации о температурах обычно используют метод гомогенизации. Он основан на допущении того, что захваченный во включение флюид существовал как отдельная гомогенная фаза. В дальнейшем, по мере снижения температуры, его плотностные характеристики и растворимость различных компонентов изменялись, и во флюидном включении образовывался усадочный газовый пузырек, а также могли кристаллизоваться дочерние минералы или нарастать на стенках слой минерала-хозяина. Если флюидное включение нагревать, то можно добиться исчезновения всех вновь появившихся фаз, и эта температура, называемая температурой гомогенизации, будет достаточно близка к температуре захвата флюида во включение. Из всех факторов (подробнее о них можно прочитать в книге (Реддер, 1987)), влияющих на разницу между этими двумя температурами, как уже было сказано выше, наиболее сильно влияет давление. При известной величине давления, солевой системе и концентрации солей в растворе можно ввести поправку на давление и оценить истинную температуру кристаллизации минерала.

### *Состав*

Состав главных компонентов водных растворов обычно оценивают по температуре эвтектики (Борисенко, 1977). Температуры эвтектик наиболее важных для изучения природных флюидов солевых систем приведены в табл. 4.

Состав газовых компонентов определяют по температурам существования конденсирующихся фаз, используя данные по критическим температурам и температурам тройных точек чистых газов, приведенных выше. Поскольку температурные интервалы между критическими температурами и температурами тройной точки для большинства газов не перекрываются, то их можно использовать для диагностики фаз, появляющихся в исследуемых природных флюидных включениях.

### *Плотность*

Плотность растворов солей известной концентрации при известной температуре гомогенизации можно определить, используя экспериментальные данные по соответствующим водно-солевым системам. Плотностные характеристики растворов хлорида натрия в широком диапазоне температур и концентраций солей можно найти в справочнике.

Плотность газов оценивается по экспериментальным данным по соответствующим газовым системам. Существует большое количество справочников, в которых имеются данные по плотности наиболее часто встречающихся в природе газов на кривой двухфазового равновесия.

### *Концентрация*

Для определения концентрации солей в растворе флюидных включений необходимо знать солевую систему (ее диагностика производится по температурам эвтектики, как описано выше). Большинство данных по растворам флюидных включений обычно привязываются к системе  $H_2O-NaCl$  (рис. 37), и для оценок концентраций солей во флюиде по температурам фазовых переходов (плавлению льда или растворению дочернего кристалла) можно пользоваться работой (Vodnar, Vityk, 1994). Концентрации ниже эвтектической (табл. 7) оцениваются по температуре плавления льда (исчезновения последней льдинки), но при этом необходимо обязательно указывать, что оцененная концентрация выражена в эквивалентных концентрациях  $NaCl$ , поскольку природные растворы, как правило, имеют сложный состав.

Концентрации выше эвтектической оценивают по температуре растворения кристалла галита (табл. 8).

Бывают случаи, когда лед растворяется при температуре, более низкой, чем температура эвтектики раствора  $NaCl$ . Как правило, температуры эвтектики таких растворов во включениях тоже достаточно низки и соответствуют системам с хлоридами кальция ( $-50 \div -55^\circ C$ ) или лития ( $-70 \div -77^\circ C$ ). В этом

случае следует пользоваться экспериментальными данными по этим системам, которые можно найти в справочниках по растворимости.

Таблица 7

Концентрация солей (мас. %) в зависимости от температуры плавления льда для системы  $H_2O-NaCl$  (Bodnar, Vityk, 1994)

Температура плавления льда, °С	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0.	0.00	0.18	0.35	0.53	0.71	0.88	1.05	1.23	1.40	1.57
-1.	1.74	1.91	2.07	2.24	2.41	2.57	2.74	2.90	3.06	3.23
-2.	3.39	3.55	3.71	3.87	4.03	4.18	4.34	4.49	4.65	4.80
-3.	4.96	5.11	5.26	5.41	5.56	5.71	5.86	6.01	6.16	6.30
-4.	6.45	6.59	6.74	6.88	7.02	7.17	7.31	7.45	7.59	7.73
-5.	7.86	8.00	8.14	8.28	8.41	8.55	8.68	8.81	8.95	9.08
-6.	9.21	9.34	9.47	9.60	9.73	9.86	9.98	10.11	10.24	10.36
-7.	10.49	10.61	10.73	10.86	10.98	11.10	11.22	11.34	11.46	11.58
-8.	11.70	11.81	11.93	12.05	12.16	12.28	12.39	12.51	12.62	12.73
-9.	12.85	12.96	13.07	13.18	13.29	13.40	13.51	13.62	13.72	13.83
-10.	13.94	14.04	14.15	14.25	14.36	14.46	14.57	14.67	14.77	14.87
-11.	14.97	15.07	15.17	15.27	15.37	15.47	15.57	15.67	15.76	15.86
-12.	15.96	16.05	16.15	16.24	16.34	16.43	16.53	16.62	16.71	16.80
-13.	16.89	16.99	17.08	17.17	17.26	17.34	17.43	17.52	17.61	17.70
-14.	17.79	17.87	17.96	18.04	18.13	18.22	18.30	18.38	18.47	18.55
-15.	18.63	18.72	18.80	18.88	18.96	19.05	19.13	19.21	19.29	19.37
-16.	19.45	19.53	19.60	19.68	19.76	19.84	19.92	19.99	20.07	20.15
-17.	20.22	20.30	20.37	20.45	20.52	20.60	20.67	20.75	20.82	20.89
-18.	20.97	21.04	21.11	21.19	21.26	21.33	21.40	21.47	21.54	21.61
-19.	21.68	21.75	21.82	21.89	21.96	22.03	22.10	22.17	22.24	22.31
-20.	22.38	22.44	22.51	22.58	22.65	22.71	22.78	22.85	22.91	22.98
-21.	23.05	23.11	23.18							

Как уже говорилось выше, для включений с жидкой углекислотой в газовом пузырьке нельзя оценивать концентрацию солей по температуре плавления льда, поскольку в этом температурном диапазоне часть воды связывается в газгидраты и остаточный раствор становится более концентрированным.



ным. Однако, если CO<sub>2</sub> чистая, то концентрацию солей в растворе можно приближенно оценить по температуре плавления газгидрата (Darling, 1991).

*Таблица 8*

Концентрация раствора в зависимости от температуры растворения галита для системы H<sub>2</sub>O-NaCl (Bodnar, Vityk, 1994)

Температура растворения галита, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	26.2	26.3	26.4	26.5	26.7	26.8	27.0	27.2	27.4	27.7
100	28.0	28.3	28.6	28.9	29.3	29.7	30.1	30.5	30.9	31.4
200	31.9	32.4	32.9	33.5	34.1	34.7	35.3	36.0	36.7	37.4
300	38.2	38.9	39.8	40.6	41.5	42.4	43.3	44.3	45.3	46.4
400	47.4	48.5	49.7	50.8	52.0	53.3	54.5	55.8	57.1	58.4
500	59.8	61.1	62.5	63.9	65.3	66.8	68.2	69.6	71.1	72.5
600	74.0	75.4	76.9	78.3	79.7	81.1	82.5	83.9	85.3	86.6
700	87.9	89.2	90.5	91.8	93.0	94.2	95.4	96.6	97.7	98.9
800	100.0									

### *Давление*

Флюидные включения в минералах во многих ситуациях являются единственным источником количественной информации о давлении. К сожалению, определение давления по включениям возможно не всегда, поскольку для этого пригодны не все типы включений (Наумов, 1982; Реддер, 1987). Наиболее широко используются два метода оценки давлений: по ассоциациям сингенетических существенно газовых и газовой-жидких флюидных включений, захваченным в моменты гетерогенного состояния минералообразующего флюида (Калюжный, 1982; Реддер, 1987 и др.), и по флюидным включениям насыщенных растворов, в которых кристалл NaCl растворяется после исчезновения газового пузырька (Becker et al., 2008 и др.).

В первом случае давление определяется, исходя из плотности газовой фазы, захваченной в существенно газовые

флюидные включения. По этим данным строится изохора газа в осях температура – давление. Температура оценивается по температуре гомогенизации включений, захвативших водный флюид. При этом вводить поправку на давление не следует (Реддер, 1987 и др.), поскольку флюид находился на кривой двухфазового равновесия. Если в существенно газовых флюидных включениях нет плотных газов, то давление оценивается по кривой кипения для системы NaCl-H<sub>2</sub>O. Однако такая ситуация характерна для малоглубинных обстановок. Давление больше 1300 бар препятствует гетерогенизации чисто водного флюида даже при температурах выше 700°C. Для оценок давления паров воды можно использовать экспериментальные данные по системе H<sub>2</sub>O-NaCl (Sourirajan, Kennedy, 1962; Driesner, Heinrich, 2007 и др.).

Однако нередко в газовой фазе гетерогенного флюида присутствуют плотные газы, наличие которых можно выявить при криометрических исследованиях. В общем случае давление рассчитывается как сумма парциальных давлений насыщенного пара воды и легкокипящих газов, которые рассчитываются независимо. При наличии плотных газов в системе (т.е. при обнаружении в существенно газовых флюидных включениях фазовых переходов, характерных для углекислоты, метана, азота, сероводорода) давление газов для чистых систем определяется по пересечению изохоры, которая строится по результатам криометрии с использованием плотностных данных для чистых систем: CO<sub>2</sub> – (Вукалович, Алтунин, 1965), CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub> – (Варгафтик, 1972), H<sub>2</sub>S – (Малков, 1973; Справочник..., 1969), наклон изохор можно взять в работах (Вукалович, Алтунин, 1965; Мельник, 1978), и изотермы (по температуре гомогенизации включений водного раствора). Во многих статьях приводятся уравнения для расчета изохор разных газов (Brown, Lamb, 1989 и др.).

Для оценки плотностей отдельных компонентов в газовых смесях можно использовать следующие работы: (Справочник..., 1969; Svanenberg, 1979; Kerkhof, Thiery, 1994). Далее можно рассчитать парциальные давления отдельных ком-

понентов и суммировать те, которые вносят заметный вклад в величину общего давления в системе.

Во втором способе для оценки давления используются флюидные включения насыщенных растворов, в которых дочерний кристалл растворяется после исчезновения газового пузырька. Для оценки давления строится изохора в интервале между исчезновением газового пузырька и растворением кристалла галита, используя данные по системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (Наумов, 1982). Однако этот метод имеет серьезный недостаток – при постепенном растворении дочернего кристалла хлорида натрия плотность раствора во включении будет изменяться, поэтому изменение давления во включении не будет соответствовать изохоре. Имеется публикация (Becker et al., 2008), в которой дается усовершенствованное уравнение для расчета давлений по таким флюидным включениям.

Для облегчения расчетов физико-химических параметров существует множество компьютерных программ, позволяющих рассчитывать концентрацию солей, плотность флюидов, строить изохоры и оценивать давление. Очень удобна в работе программа FLINCOR (Brown, 1989). К сожалению, с некоторых пор эти программы выпускаются в версии MacFLINCOR и работают только на компьютерах фирмы “Apple”.

В сети «Интернет» есть набор полезных программ для расчетов различных параметров при исследовании флюидных включений (Bakker, 2003).

### **Общие принципы расчета концентраций летучих**

Летучие компоненты – понятие относительное. Под летучими компонентами в гидротермальных системах подразумевают газы – углекислоту, метан, азот и др. В то же время при обсуждении магматических систем в число летучих включают воду, которая в магматических процессах находится в газообразном состоянии. Изучение флюидных и расплавленных включений позволяет оценить относительное количество

летучих компонентов в минералообразующей среде и рассчитать их концентрации.

Флюидные включения водных растворов с плотными газами позволяют непосредственно по ним оценить концентрации этих газов в воде. Для этого по флюидным включениям правильной формы определяется соотношение объемов жидкой и газовой фаз. Для оценки концентраций газов необходимо знать плотности всех фаз и долю в них разных газов. Диагностика газов по температурам фазовых переходов описана выше. Плотностные характеристики для чистых газов можно получить по температурам их гомогенизации, и рассчитать массу этих газов во включении. Концентрацию солей в растворе флюидных включений можно оценить грубо по температуре плавления льда, отдавая себе отчет в возможном ее завышении. Однако, если не производится специальное выращивание кристаллов газгидратов, то объем газгидратов, существующих во время плавления последней льдинки, не велик (по нашим оценкам, менее 10% объема от максимально возможного). Проводилось (Савельева и др., 1988) сопоставление таких оценок с данными ионной хроматографии (по пробам с одним типом флюидных включений), которое показало хорошую сходимость в пределах точности метода ( $\pm 20\%$ , не превышая погрешность определения соотношения объемов газового пузырька и общего объема вакуоли), что подтверждает допустимость такой оценки концентраций солей. Плотность растворов солей разных концентраций при комнатной температуре (при которой измеряются соотношения объемов фаз) приведена в табл. 9. Растворимость углекислоты в растворах с разной концентрацией солей хорошо изучена (Малинин, Куровская, 1975), а растворимость других газов можно оценить по соотношению их растворимости с углекислотой, воспользовавшись, например, справочником (Наумов и др., 1971). После вычисления массы включения и массы газа во всех фазах легко перейти к оценке плотности флюида и концентрации в нем газов.

Плотность водных растворов NaCl разных концентраций  
при +20°C

C <sub>NaCl</sub> , мас. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	C <sub>NaCl</sub> , мас. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	C <sub>NaCl</sub> , мас. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
0	1.0000	10.0	1.0707	20.0	1.1478
1.0	1.0053	11.0	1.0782	21.0	1.1559
2.0	1.0125	12.0	1.0857	22.0	1.1640
3.0	1.01965	13.0	1.0933	23.0	1.1722
4.0	1.0268	14.0	1.1009	23.225	1.174045
5.0	1.03405	15.0	1.10855	24.0	1.1804
6.0	1.0413	16.0	1.1162	25.0	1.1888
7.0	1.0486	17.0	1.12405	26.0	1.1972
8.0	1.0559	18.0	1.1319	26.3	1.1997
9.0	1.0633	19.0	1.13985		

Для включений, содержащих смесь CO<sub>2</sub> с CH<sub>4</sub>, плотность углекислоты можно оценить, используя работу (Svanenberg, 1979) и введя поправку на влияние метана, вычисляемую из температуры плавления CO<sub>2</sub>. Плотность метана оценивается по его парциальному давлению, на основе использования уравнения состояния газа, по формуле

$$d_{\text{CH}_4} = \gamma \times P_{\text{CH}_4} \times M / R \times T,$$

где  $d_{\text{CH}_4}$  – плотность метана в газовой фазе;  $\gamma$  – коэффициент летучести метана при температуре плавления газгидрата, который можно с достаточной точностью принять равным 0.85;  $P_{\text{CH}_4}$  – парциальное давление метана при температуре плавления газгидрата;  $M$  – молекулярный вес метана (16.04);  $R$  – универсальная газовая постоянная (0.08205 л×атм/к×моль);  $T$  – температура плавления газгидрата метана.

Парциальное давление метана можно определить по температуре плавления газгидрата метана (Claypool, Kaplan, 1974) – только для случаев плавления газгидрата выше +10°C, т.е. за пределами области существования газгидратов CO<sub>2</sub>. Растворимости газов и концентрации солей вычисляются аналогично, после чего можно переходить к оценкам концентраций газов во флюиде.

Аналогичным образом можно произвести оценку концентраций летучих в магматических расплавах (Наумов, 1979). При наличии фазы летучих в расплавных включениях нужно определить объемные соотношения фаз и плотности летучих (водного раствора, углекислоты или других газов) во включении. Потом рассчитываются массы фаз, вычисляется концентрация того или иного летучего компонента. Если во включении имеется силикатное стекло, то при расчетах необходимо учитывать растворимость в нем воды. Плотность стекла обычно принимают равной величине  $2.3 \text{ г/см}^3$ .

### **Инструментальные методы исследования индивидуальных флюидных включений**

После изучения флюидного включения микротермометрическими методами его можно исследовать высокочувствительными методами исследования химического состава, если размер отдельных фаз во флюидном включении соответствует требованиям метода. В настоящее время имеется множество локальных методов анализа состава вещества, пригодных для изучения очень малых количеств материала, и с каждым годом число таких методов растет. Здесь мы рассмотрим наиболее употребительные методы анализа, пригодные для термобарогеохимических исследований.

Химический состав растворов, газов и микроминералов во флюидных включениях дает важную информацию об особенностях геохимических процессов. Методы определения химического состава растворов во флюидных включениях можно разделить на два основных вида: микроанализ отдельных (индивидуальных) включений и валовый микроанализ порций флюидов, извлеченных из многих включений в одной пробе. Основным преимуществом определения состава и концентрации растворов в отдельных включениях является то, что этот способ позволяет производить исследования в генетически однотипных флюидных включениях. Но использовать этот способ можно лишь в случае, когда в изучаемых минералах имеются сравнительно крупные включения, кото-

рые четко наблюдаются под микроскопом в процессе вскрытия и отбора их содержимого для анализа.

Одним из первых исследовал состав отдельных включений выдающийся русский ученый академик Л.П. Карпинский. Ему удалось проанализировать содержимое отдельных включений в аметисте Урала и установить, что «весьма подвижная жидкость» в них является жидкой углекислотой.

Значительный интерес представляют исследования крупных макровключений в кварце, проведенные А.И. Захарченко. Раствор из флюидных включений извлекался через тонкие, искусственно создаваемые трещинки. Осторожно собранная в сосуд жидкость предварительно проверялась лакмусом на степень насыщения водородными ионами. Наличие катионов определялось спектральным анализом.

Более совершенная методика определения состава и концентрации жидких растворов в макровключениях была применена сотрудниками ГЕОХИ РАН. Для вскрытия флюидных включений ими была сконструирована и изготовлена специальная плексигласовая камера. В установке также было предусмотрено весовое определение воды и  $\text{CO}_2$ . Растворимые соли анализировались обычными микроанализами после выщелачивания их дистиллированной водой из полости включения.

Значительно сложнее определить состав и концентрацию жидких растворов в отдельных микровключениях, имеющих объем в среднем  $0.000001-0.001 \text{ мм}^3$ . Безусловно, что для изучения состава растворов во включениях таких малых размеров могут быть применены лишь микро- и ультрамикрометоды. Анализировать такие малые количества вещества можно методом ультрамикрoхимического анализа, разработанным И.П. Алимариным и М.Н. Петриковой. Этот метод был усовершенствован и применен для исследования состава жидкого раствора флюидных включений И.Н. Масловой (1965). Большинство операций проводилось под микроскопом. В качестве химической посуды использовались капиллярные микрососуды конусообразной формы. При использовании капилляров следует учитывать значительную скорость

испарения в них жидкости. Для уменьшения испарения раствора реакции проводят во влажной камере.

Ультрамикрхимическим методом могут определяться Na, Ca, K, Mg, Al, Fe, Cl, F, сульфаты, карбонаты, бикарбонаты, силикаты. Количественное определение указанных компонентов проводится либо объемным, либо колориметрическим методом.

*Волюмометрический метод* используется для анализа состава газов в индивидуальных включениях. Определение состава газа во включениях необходимо проводить в следующей последовательности: 1) подготовка образца минерала с включением, 2) извлечение газа из включения, 3) химический анализ.

Для извлечения газа используется приспособление, сконструированное В.Г. Славянским и Е.Н. Крестниковой. Оно состоит из двух плоских металлических пластинок, расстояние между которыми регулируется винтами. В пластинки вмонтированы две стеклянные линзы, имеющие одна выпуклую поверхность, другая – вогнутую. Исследуемый препарат с газовым включением помещают между стеклянными линзами и, наблюдая за включением, сдвигают линзы до тех пор, пока в препарате не образуются трещины, проходящие через исследуемое включение. Так как газ во включении находится, как правило, под давлением, то газовый пузырь быстро высвобождается, после чего можно приступить к его анализу.

При химическом анализе очень малых газовых пузырей применяется трехосный препаратоводитель ММ-1 с капиллярной пипеткой, которой газовый пузырек высасывается из столбика жидкости между линзами и переносится поочередно в кюветы, наполненные соответствующим поглотителем. Для разных газов используются разные поглотители: для  $H_2S$  – раствор кристаллического уксуснокислого кадмия; для  $CO_2$  – раствор едкого кали; для  $NO$  – концентрированный раствор сернокислого закисного железа, подкисленного несколькими каплями воды; для  $O_2$  – щелочный раствор пирогаллола; для  $CO$  – раствор однохлористой меди; для  $H$  – раствор коллоид-



ного палладия в едком натре, нейтрализованный пикриновой кислотой.

Важен также выбор затворных (индифферентных) жидкостей, в качестве которых применяют очищенную ртуть, насыщенные водные растворы солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ . В большинстве случаев газовые пузырьки вскрываются в химически чистом безводном глицерине. И.А. Шугурова (1968) при вскрытии включений в качестве индифферентной среды опробовала силиконовые, камфарные, вазелиновые и касторовые масла. Из них наилучшими свойствами обладает касторовое масло. Оно позволяет при вскрытии включения разделять и исследовать газовую и жидкую фазы в отдельности.

Во время анализа необходимо непрерывно наблюдать за газовым пузырьком и кончиком микропипетки в поле зрения микроскопа. Количественное определение газов во включениях основано на измерении диаметров пузырей до и после поглощения и последующем расчете количеств газа по уравнению:

$$C = \frac{D_0^3 - D_1^3}{D_0^3} \cdot 100\%,$$

где  $D_0$  – диаметр газового пузырька до поглощения;  $D_1$  – диаметр пузырька после поглощения;  $C$  – концентрация, %.

Точность этого метода зависит, прежде всего, от точности измерения диаметра пузырька и от искажения сферической формы пузырьков. Некоторые исследователи применяют способ валового изучения состава газовых компонентов в минералах и породах. Для извлечения газов в этом случае используются шаровые вакуумные мельницы, обрабатывающие значительные навески минерала, что позволяет получить объемы газов, достаточные для прямых химических анализов.

#### *Люминесцентная микроскопия*

Некоторые органические жидкости при ультрафиолетовом освещении флюоресцируют. Если минерал-хозяин яв-

ляется прозрачным, то такой метод является достаточно эффективным для их выявления. Существуют работы по изучению различий в цвете флюоресценции разных углеводородных фаз, которые можно использовать для изучения их миграции.

Для исследования включений углеводородов в эндогенных минералах может быть использован отечественный микроскоп МЛ-2 или другие микроскопы, которые позволяют наблюдать и фотографировать люминесценцию содержимого флюидных включений. Принцип действия таких микроскопов основан на явлении люминесценции, возникающей под действием ультрафиолетовых лучей.

### *ИК-спектроскопия*

Одним из существенных недостатков обычной оптической микроскопии флюидных включений является невозможность их обнаружения в непрозрачных (рудных) минералах. Поэтому изучение флюидных включений в рудных минералах обычно ограничивается оптически прозрачными минералами: светлым сфалеритом, киноварью, реальгаром, касситеритом, маложелезистым вольфрамитом и шеелитом.

С использованием длинноволновых инфракрасных лучей для непрозрачных минералов, характеризующихся небольшим их поглощением, была обеспечена техника видения с помощью инфракрасного микроскопа. В Институте металлургии АН под руководством П.К. Оценкова были разработаны инфракрасные микроскопы МИК-1 и МИК-4, которые выпускаются серийно. Еще до их конструирования Н.П. Ермаковым, П.К. Оценковым и Ю.А. Долговым была испытана на рудных минералах инфрамикронасадка ИМН-1 к обычному оптическому микроскопу.

Таким образом, появилась возможность исследования флюидных включений в следующих минералах, прозрачных в ближней области инфракрасного спектра: антимоните, бурноните, молибдените, стефаните, тетраэдрите, теннантите, ферберите, хромите, пирите. Для исследования рудных мине-

ралов в проходящем инфракрасном свете изготавливаются препараты уплощенно-клиновидной формы, имеющие оптимальную для каждого минерала из-за разной степени поглощения инфракрасных лучей толщину (как правило, меньше 100 мкм), что устанавливается перемещением клиновидного препарата в горизонтальном направлении. На прозрачность минералов в инфракрасном свете влияют различные примеси в минералах. Особенно важно, что инфракрасная микроскопия дает возможность не только различать форму вакуолей и фазовые границы внутри включений, но и производить микротермометрические исследования этих флюидных включений (не выше 400°C).

Кроме того, использование преобразователей Фурье в ИК-микроскопии позволяет получать хорошие спектры при апертуре до 5 мкм. Использование такой техники иногда позволяет производить диагностику состава фаз флюидных включений путем их сопоставления с эталонными спектрами. В частности, был исследован (Прокофьев и др., 2005; Балицкий и др., 2007) состав разных органических фаз флюидных включений (рис. 42) в синтетическом кварце, выращенном В.С. Балицким в автоклаве в Институте экспериментальной минералогии РАН при температурах 330-350°C и давлениях насыщенного пара в растворе 7% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0.5% NaOH с добавлением 2.9 об. % нефти Гавриловского месторождения из водного раствора.

Состав органического вещества во флюидных включениях был проанализирован в демонстрационной лаборатории ELECTRON Corporation/ NICOLET с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet Nexus и ИК микроскопа Continuum (аналитик – Т.Б. Кимстач). Спектры регистрировались на ИК микроскопе методом пропускания в диапазоне 7000-2000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Минимальный размер апертуры ИК микроскопа 5 мкм. На ИК-микроскопе были изучены три фазы, видимые на рис. 42: газ в газовом пузырьке, водный раствор и капля жидких углеводородов. Спектры этих фаз приведены на рис. 43.

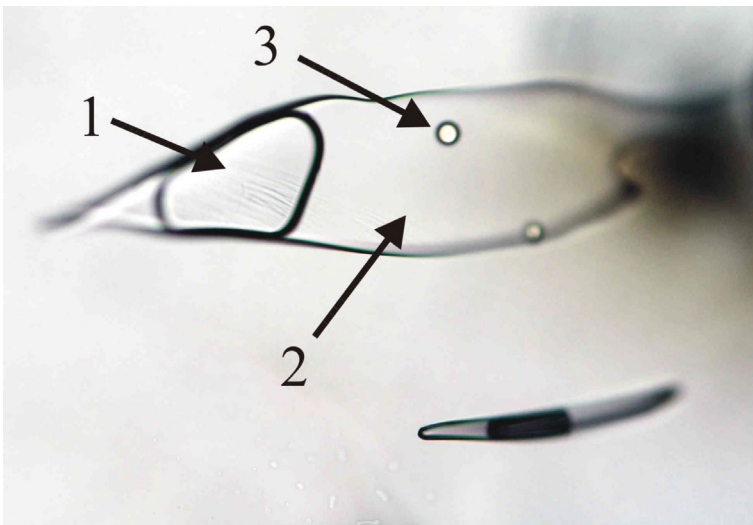


Рис. 42. Флюидное включение в синтетическом кварце, выращенном из водного раствора с нефтью. Фазы: 1 – газ, 2 – водный раствор, 3 – жидкие углеводороды

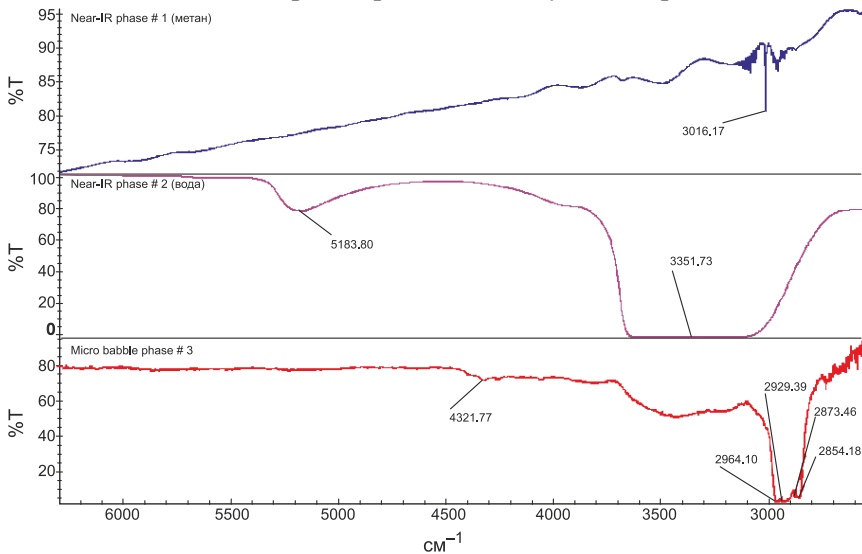


Рис. 43. ИК-спектры фаз во включении, изображенном на рис. 42. Вверху спектр газовой фазы с минимумом  $3016\text{ см}^{-1}$ , совпадающего с эталонным спектром метана, в середине спектр фазы водного раствора, внизу спектр фазы углеводородов

ИК-спектроскопия газовой фазы (1) показала наличие спектра поглощения с минимумом  $3016\text{ см}^{-1}$ , совпадающего с эталонным спектром метана (рис. 44). Поскольку криометрические исследования не выявили метана в газовой фазе – можно сделать вывод, что ИК-спектроскопия имеет более высокую чувствительность на метан, превышающую возможности криометрического изучения флюидных включений.

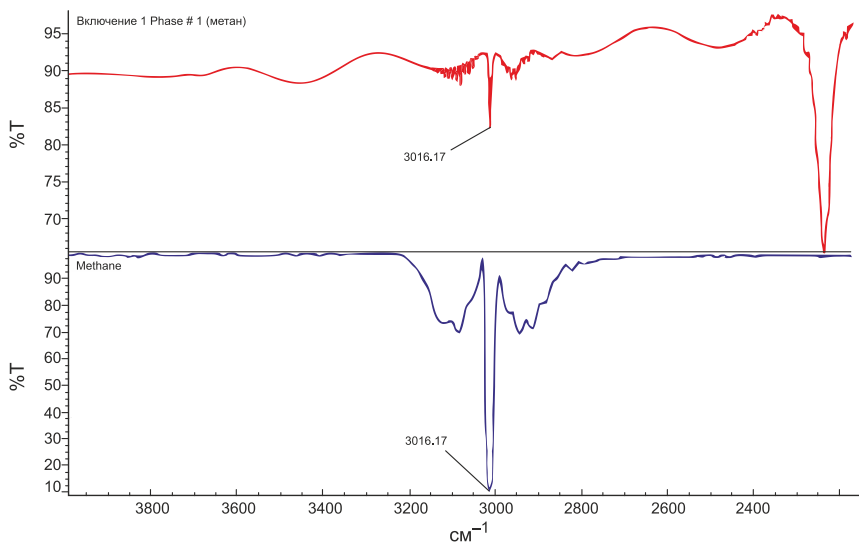


Рис. 44. Сопоставление ИК-спектра газовой фазы (вверху) с эталонным спектром метана (внизу)

Спектр фазы раствора (2) показывает главным образом широкую полосу поглощения воды. Спектр фазы углеводородов (3) показал наличие полос поглощения с частотами  $2964, 2929, 2873, 2854\text{ см}^{-1}$ , характерных для предельных углеводородов. Он оказался близок к эталонному спектру керосина (рис. 45). Если учесть, что к керосинам относят фракции нефти, кипящие при температурах  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ , то результаты исследования ИК-спектров углеводородов хорошо согласуются с испарением углеводородных фаз во включении при

249-266°С, выявленном при микротермометрических исследованиях (Балицкий и др., 2007). Полученные результаты свидетельствуют о высокой информативности ИК-спектроскопии для изучения флюидных включений с жидкими и газообразными углеводородами и необходимости ее применения при изучении различных процессов.

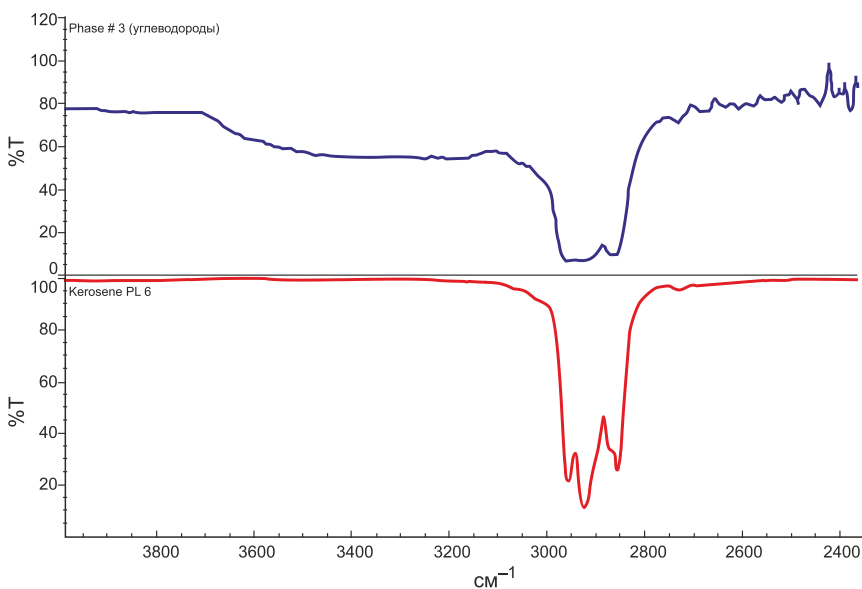


Рис. 45. Часть ИК-спектра фазы углеводородов (вверху) и эталонный спектр керосина (внизу)

### *КР-спектроскопия*

Метод КР-спектроскопии (или раман-спектроскопии) может использоваться для анализа и диагностики определенных компонентов в газовой, твердой и жидкой фазах флюидных включений без их вскрытия. Создание лазеров дало возможность разработки микроанализаторов, использующих анализ спектров комбинационного рассеяния. Уже разработаны методы, позволяющие исследовать спектры микроскопических объектов. Французским ученым М. Делайе и его сотрудниками сконструирован новый прибор, представляющий

собой соединение микроскопа и спектрометра комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). Этот новый метод можно назвать методом микроскопической спектрометрии комбинационного рассеяния.

Микроспектрометр комбинационного рассеяния может использоваться как микрозонд. В этом случае луч лазера фокусируется на какой-либо участок кристаллика. Рассеянное этим участком излучение направляется в спектрометр, и обычным методом записывается весь спектр комбинационного рассеяния. По спектру можно идентифицировать рассеивающую среду, т.е. установить ее химический состав и кристаллическую структуру. В принципе можно обследовать весь кристаллик и установить его однородность и характер посторонних включений в нем.

В газовой фазе КР-спектроскопия позволяет определять углекислоту, метан, сероводород, азот, углеводороды и кислород (последний возникает при радиолизе воды радиоактивными элементами внутри включения и является диагностическим признаком ураноносных флюидов).

В водном растворе хорошие спектры дают сложные соединения типа  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  и др. В то же время наиболее распространенные в гидротермальных растворах ионы (K, Na, Mg, Ca, Cl) дают относительно слабые пики, которые, как правило, не удается зафиксировать при изучении включений обычного размера (20-50 мкм). Надо отметить, что при замораживании пики многих ионов в водном растворе усиливаются, при этом появляются пики гидратированных соединений.

Имеются определенные ограничения и при диагностике дочерних кристаллических фаз. Хорошо определяются минералы, в структуру которых входят комплексы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . С помощью КР-спектроскопии во включениях были диагностированы многие минералы, в том числе, апатит, кальцит, сидерит, криолит, виллиомит, эльпасолит, селенит, сассолин и серосодержащий парафин. К этим дочерним микроминералам можно добавить еще два надежно установленных, но не

имеющих названий: водный хлорид двухвалентного железа и хлорид алюминия и цинка.

Много полезной информации о методе раман-микроскопии можно найти в статье (Frezzotti et al., 2012).

### *Атомно-эмиссионный метод с лазерным вскрытием включений*

Количественный анализ концентрации некоторых элементов (Be, B, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Mg, Al, Ag, Sn, W, Mo) индивидуальных флюидных включений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным вскрытием был разработан в ГИН СО РАН (Ишков, Рейф, 1990). Используемая методика атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным вскрытием флюидных включений детально охарактеризована в монографии (Ишков, Рейф, 1990), поэтому отметим только ее главные особенности. Флюидное включение, расположенное на глубине  $\leq 20$  мкм, нагревается до растворения газового пузыря и подвергается воздействию лазерного импульса, мощность которого недостаточна для испарения прозрачного минерала-хозяина, но настолько повышает давление во флюидном включении, что оно разгерметизируется (декрепитирует) с образованием выкола сложной формы, в целом напоминающего перевернутый конус. Содержимое флюидного включения выбрасывается в межэлектродную зону и возбуждается искровым разрядом, спектр формируется спектрографом PGS-2 и регистрируется на фотопленку. Для калибровки используются растворы с известной концентрацией интересующего элемента, которые после диспергации в подготовленной эпоксидной композиции образуют в затвердевшем полимере многочисленные включения сферической формы. Под действием лазерного импульса они, как и природные флюидные включения, вскрываются с образованием выкола сложной, неповторяющейся формы. Вследствие этого степень извлечения содержимого флюидных включений может изменяться в определенных пределах. Для расчета концентраций определяемых элементов предварительно (до анализа) должна быть рассчитана масса



флюида во включении. Пределы обнаружения абсолютного количества элементов составляют (г): Mn –  $4 \times 10^{-10}$ , Be –  $3 \times 10^{-12}$ , B –  $3 \times 10^{-11}$ , Cu –  $7 \times 10^{-11}$ , Zn –  $5 \times 10^{-10}$ , Fe и Al –  $3 \times 10^{-10}$ . Относительная ошибка определения концентраций элементов в растворе включений составляет около 30%.

### *Сканирующая электронная микроскопия*

Исследования в области электронной микроскопии флюидных включений в минералах стали проводиться в 60-е годы. Этим методом невозможно изучать подвижные газожидкие фазы флюидных включений. Электронная микроскопия предоставляет исследователям следующие возможности: 1) обнаружение вскрытых флюидных включений, подсчет их количества и выявление характера распределения ультрамелких (размером менее 2 мкм) флюидных включений в теле кристалла-хозяина; 2) изучение рельефа стенок вакуолей, возникшего в результате выделения на них родственного вещества в процессе охлаждения микропорций растворов до комнатной температуры; 3) изучение внешней очень тонкой микрокристалломорфологии дочерних минералов; 4) изучение состава твердых фаз дочерних минералов и сухого остатка растворов флюидных включений после их вскрытия.

Важные успехи в электронно-микроскопических исследованиях были достигнуты во Франции. Дейша и Селла обнаружили полости размером от 1000 мкм до нескольких микрон (рис. 46). По подсчетам авторов, количество раскрытых полостей в жильном кварце, которые делают его молочно-белым, достигает  $1 \text{ млрд/мм}^3$ .

С помощью метода угольных реплик впервые в СССР С.А. Куршев и В.Н. Труфанов изучили флюидные включения на свежих сколах кварца и флюорита. Они установили сложный внутренний рельеф вакуолей, связанный с кристаллизацией и отложением родственного вещества на стенках до и после вскрытия флюидных включений. Была показана возможность выявления разнообразных форм вакуолей ультрамикроскопических размеров.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет установить присутствие отдельных элементов в дочерних минералах, если количество определяемого элемента в изучаемой фазе составляет более 10%. Этим методом также можно анализировать сухой остаток после испарения воды включений для определения качественного состава раствора включений.

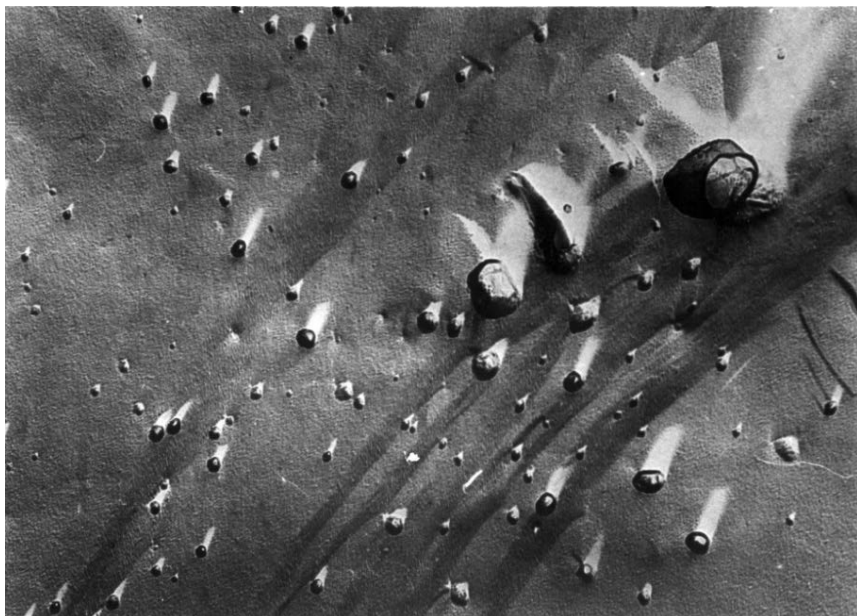


Рис. 46. Ультрамикроскопические полости вскрытых флюидных включений в жильном кварце (по Дейша). Увеличение 30000

#### *Рентгеноспектральный микроанализ*

Электронный микроанализатор используют главным образом для анализов состава стекла во включениях магматического силикатного расплава. Этим методом можно получать силикатные анализы стекла гомогенизированных и негомогенных включений, выведенных на поверхность образца и отполированных. Современные рентгеноспектральные микроанализаторы имеют детекторы легких элементов и позво-

ляют определять концентрации в расплаве В, F и Cl. Однако воду в стекле этим методом определять нельзя, только оценивать по сумме компонентов, если она заметно отличается от 100%. Предельная локальность анализа составляет около 1.5 мкм. Однако многие элементы в ходе анализа выгорают под пучком электронов, поэтому в большинстве случаев целесообразно анализировать стекла широким пучком площадью 5×5 или 10×10 мкм.

### *Ионный зонд*

Ионный анализатор пока еще достаточно редко используется для анализа состава включений ввиду высокой стоимости и сложности метода. Суть его состоит в использовании сфокусированного пучка тяжело заряженных ионов, которые выбивают из поверхности анализируемого образца отдельные атомы или группы атомов, которые анализируются с помощью масс-спектрометра. Преимущество анализа этим методом в том, что он позволяет определять концентрацию любых элементов, вплоть до водорода. Однако при анализе водных включений количественный анализ может производиться только относительно интенсивности сигнала Na. Этот метод активно используется для анализа стекла магматических включений с определением легких элементов (воды, бора, лития) или микроэлементов (редкие земли, иттрий, гафний, ниобий и др.). Ограничивает такое использование только размер включений, который не должен быть меньше 30 мкм.

### *Протонный зонд (PIXE)*

При анализе на протонном зонде (proton-induced X-ray emission) пучок протонов высокой энергии возбуждает в изучаемом образце характеристическое рентгеновское излучение. С его помощью можно получать во флюидном включении картину распределения различных химических элементов по площади и смотреть их распределение по разным фазам флюидного включения (рис. 47).

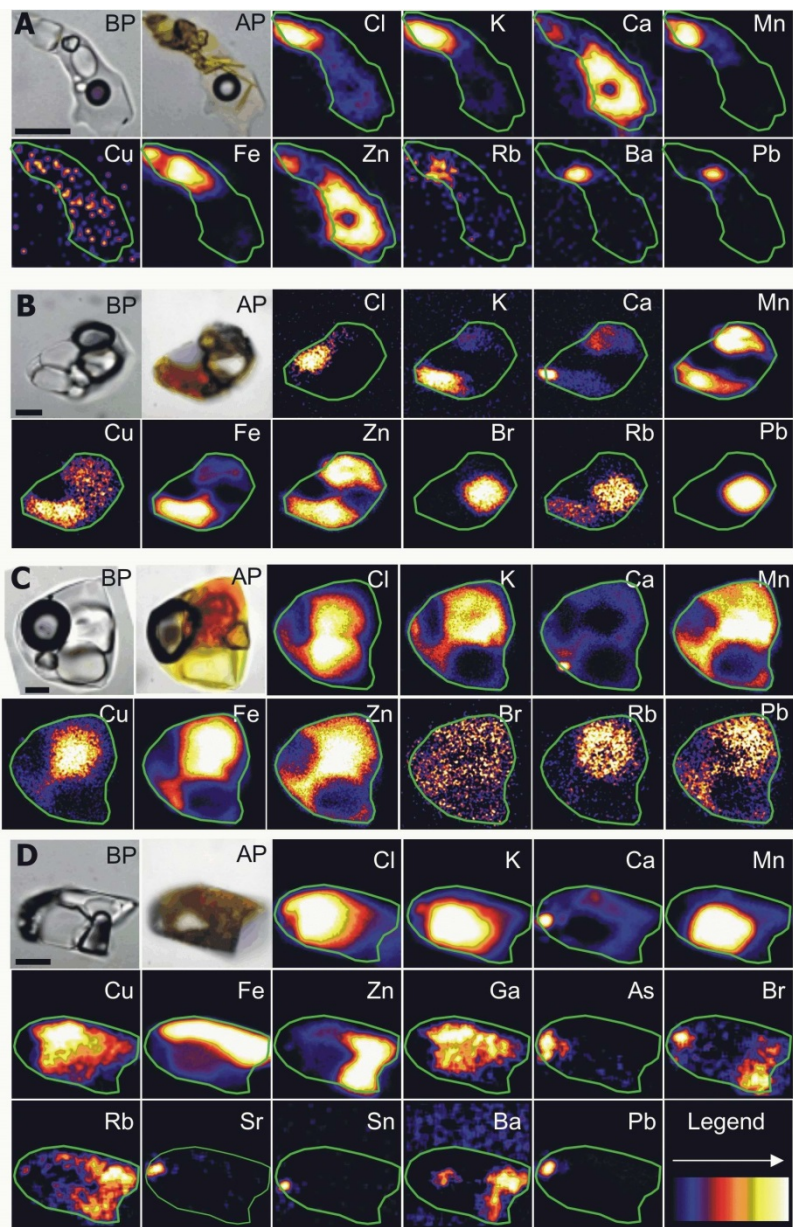


Рис. 47. Изображение флюидных включений в характеристическом рентгеновском излучении при протонном микроанализе (по (Kamenetsky et al., 2002))

Возможен также и количественный анализ, при наличии параллельного опыта с соответствующим эталоном. Метод этот также пока мало применяется для изучения флюидных включений из-за малой доступности и высокой стоимости.

### *LA ICP MS*

Методика лазерной абляции с последующим анализом содержимого флюидных включений методом индуктивно связанной плазмы (LA ICP MS) была разработана в Цюрихе (Audetat et al., 2000) для анализа состава флюида индивидуального включения методом ICP MS и позволяет одновременно определять концентрации многих элементов в растворе единичного флюидного включения. Эта методика заключается в медленном испарении минерала-хозяина над вакуолью флюидного включения, вскрытии включения и анализе его содержимого высокочувствительным методом масс-спектрометрии с возбуждением анализируемого вещества индуктивно связанной плазмой. В России эта методика, приспособленная для исследования состава флюидных включений, работает пока только в Институте геологии СО РАН, г. Новосибирск. Основные преимущества этого быстро развивающегося метода анализа заключаются в его высокой (до  $10^{-12}$  %) чувствительности, большом (до 9 порядков величины) линейном динамическом диапазоне, возможности одновременного определения до 70 химических элементов и изотопных отношений в самых разнообразных объектах. Для анализов в ИГ СО РАН используется прибор ELEMENT фирмы FINNIGAN MAT (Germany), который является масс-спектрометром высокого разрешения с магнитным сектором и двойной фокусировкой.

Этим методом был проанализирован состав многофазовых включений во флюорите месторождения Тырнауз (Прокофьев и др., 2005). Концентрация солей во флюидных включениях оценивалась по температуре растворения последнего кристалла хлорида натрия. Раствор флюидных включений замерзал после глубокого переохлаждения (до  $-120^{\circ}\text{C}$ ) при по-

вышении температуры в диапазоне около  $-60^{\circ}\text{C}$ . Протаивание эвтектики происходило при температурах около  $-4^{\circ}\text{C}$ , что близко к солевой системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$ . Переход гидрогалита в галит около  $0^{\circ}\text{C}$  наблюдался у маленькой изотропной фазы, растворение которой происходило при  $117^{\circ}\text{C}$ . Перед этим при температуре  $26-27^{\circ}\text{C}$  наблюдалось исчезновение неизвестной легкорастворимой слабоанизотропной фазы, появившейся после замораживания флюидного включения. Растворение одной из больших изотропных фаз происходило при  $206-197^{\circ}\text{C}$ , а самой крупной – при  $475-469^{\circ}\text{C}$  (концентрация солей соответствует 57 мас. % для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ). После этого при  $620-613^{\circ}\text{C}$  растворялся магнетит, а полная гомогенизация флюидных включений наблюдалась при  $630-624^{\circ}\text{C}$  (исчезал газовый пузырек). Следует отметить, что не все флюидные включения удавалось гомогенизировать. Во многих флюидных включениях вблизи  $600^{\circ}\text{C}$  наблюдалось увеличение газового пузырька, который постепенно занимал весь объем вакуоли (т.е. происходила утечка содержимого флюидных включений вследствие их разгерметизации). Очевидно, при этих температурах давление внутри вакуоли часто превышало прочность минерала-хозяина. Семь первичных однотипных многофазовых флюидных включений размером более 100 мкм во флюорите были проанализированы методом LA ICP MS на широкий спектр элементов. Вскрытие включений осуществлялось при минимальных режимах абляции (диаметр лазерного луча 50 мкм, энергия 0.001 Дж) абляцией по площади. Сначала производилась абляция чистого минерала (один слой), затем абляция (несколько слоев в глубину) участка минерала, содержащего флюидное включение. Такой метод вскрытия флюидного включения позволял получать сигнал от чистого минерала, на фоне которого достаточно отчетливо выделялся сигнал от флюидного включения, и удавалось дистанцироваться от характерного всплеска интенсивности сигнала, спонтанно возникающего в первые моменты лазерной абляции, и часто, при вскрытии включения точечным методом, совпадающего с сигналом от самого флюидного

включения по многим элементам, увеличивая аналитический сигнал в 2-3 раза. Обработка спектров заключалась в определении интенсивности аналитического сигнала относительно эталонов (Borisenko et al., 2004). Интенсивность сигнала по некоторым элементам в момент излияния раствора и вскрытия самого флюидного включения отличалась почти на порядок. В частности, наибольшая интенсивность аналитического сигнала от K, Zn, Cu, Cs и As наблюдалась при истечении раствора из еще не вскрытого флюидного включения, а наибольший сигнал от Na, Mn, Fe, Sb, La и Ce наблюдался в момент вскрытия вакуоли флюидного включения с твердыми фазами. В принципе, это может служить основанием для предположения о преимущественном содержании этих элементов в составе раствора или твердых фаз или об относительной растворимости солей, в состав которых входят эти элементы. В результате исследований установлено, что высокотемпературный хлоридный рассол флюидных включений содержал (г/кг р-ра) Na (140), K (76), Fe (2), Mn (7.7), Co (0.02), Cu (0.5), Zn (29), As (0.4), Rb (12), Sr (13), Zr (0.0003), Mo (0.2), Ag (0.2), Sn (0.1), Sb (1.0), Cs (12), Ba (8), W (2), Pb (22.7), Bi (0.3), Hf (0.001), La (0.08), Ce (0.07), Pr (0.004), Nd (0.01), Sm (0.002), Eu (0.0003), Gd (0.002).

### **Валовые методы исследования флюидных включений**

Валовые методы анализа флюидных включений основаны на том, что анализируется большое количество флюидных включений в навеске образца (как правило, мономинерально-го). Достоинства такого подхода в том, что можно существенно увеличить количество флюида для анализа. Но есть и недостаток – в анализ попадают все флюидные включения, содержащиеся в образце, что затрудняет интерпретацию результатов, особенно при наличии включений разных генераций в сопоставимом количестве. Большие трудности возникают и в отделении полезного сигнала из флюидных включений от шума, создаваемого минералом-хозяином.

### *Декрепитация (звуковая и вакуумная)*

Метод *термозвукового анализа (декрепитации)* минералов был предложен в 1948 г. Скоттом. С помощью стетоскопа он на слух определял растрескивание гидротермальных минералов при нагревании. По наблюдениям Скотта, растрескивание минерала наступало после гомогенизации содержащихся в нем флюидных включений. В этом случае температура начала растрескивания должна быть близка к температуре гомогенизации флюидных включений. Такой подход давал возможность автоматизировать процесс определения температур гомогенизации. В 1949 г. метод был усовершенствован с помощью специальной установки, автоматически записывающей звуки растрескивания при нагревании.

Таким образом, метод декрепитации представляет собой особый вид фиксации температуры перехода флюидного включения из гетерогенного состояния в гомогенное. В основе метода декрепитации лежит предположение Г. Сорби о том, что флюид или жидкий раствор, захватываемый минералом в процессе роста, представлен одной фазой, и что при остывании замкнутого во флюидном включении раствора происходит понижение температуры и давления с обособлением фаз: жидкой, газообразной, образующей пузырек, иногда твердой в виде микрокристалликов. Температура, при которой восстанавливается однородная фаза при нагревании минерала, принимается в методе гомогенизации за минимальную температуру образования минерала. При декрепитации температура, при которой начинается массовый разрыв флюидных включений (увеличивается частота растрескивания), принимается за температуру образования изучаемого минерала. Однако последующие работы и наблюдения внесли ряд ограничений в возможности использования этого метода для установления температур образования минералов.

Для установления причин декрепитации было проделано значительное количество экспериментов по нагреванию кварца с целью наблюдения за гомогенизацией и декрепитацией включений. В общем, основной причиной растрескива-



ния минерала при нагревании являются неоднородные напряжения, возникающие в решетке минерала при его равномерном нагревании. Возникновение неоднородных напряжений в решетке минерала при его нагревании обусловлено не только разгерметизацией флюидных включений, а различными причинами: 1) вскрытие флюидных включений в минералах, 2) растрескивание минерала вокруг твердых включений, 3) дефекты решетки кристаллов, 4) спайность минералов, 5) трещиноватость, 6) прочностные свойства минералов. Неопределенность источника декрепитации часто не позволяет отождествить перегибы на диаграммах именно с температурой гомогенизации флюидных включений.

Этот недостаток попытались решить, создав приборы с другим принципом регистрации взрывов включений. В них регистрируются не звуки, а мгновенные изменения давления при разгерметизации флюидных включений в вакууме. Этот способ регистрации взрывов флюидных включений был назван термовакuumным, или термобарическим. Преимущество термовакuumных приборов над термозвуковыми заключается в нечувствительности их к звуковым эффектам, связанным с растрескиванием минералов при нагревании по плоскостям спайности, с разрывами за счет закалочных напряжений и механических примесей. Вакуумная декрепитация позволяет зафиксировать вскрытие единичного флюидного включения (рис. 48).

Однако использование метода декрепитации, пусть даже вакуумной, для оценки температур гомогенизации флюидных включений не имеет смысла по другим причинам. Как показали исследования флюидных включений в природных минералах, нередко разгерметизация (декрепитация) флюидных включений происходит задолго до гомогенизации. Величина температуры вскрытия зависит от давления внутри флюидных включений, прочности минерала, глубины включения, наличия спайности и многих других причин. Большое число факторов, влияющих на этот параметр, не позволяет однозначно интерпретировать полученные результаты.

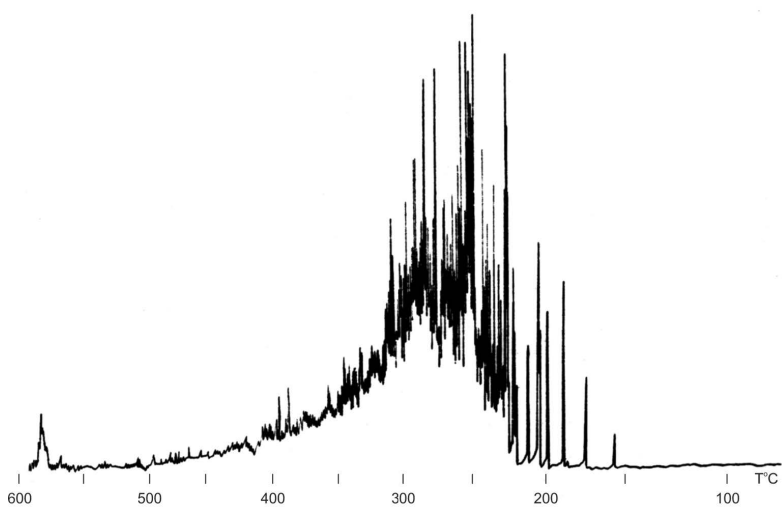


Рис. 48. Пример вакуумной декрептограммы пробы кварца из золоторудного месторождения (Наумов и др., 1983)

Однако этот метод нашел применение для других целей. Во-первых, он позволяет проследить динамику газовыделения при нагревании проб, что полезно для анализа газовой составляющей флюида включений разными методами. Кроме этого, вакуумная декрепитация позволяет достаточно быстро оценивать суммарное количество флюида во флюидных включениях, которое может быть связано с условиями кристаллизации минералов. Экспрессность такого анализа позволяет использовать эти данные для поисково-разведочных работ.

*Декрептометрический анализ минералов, руд и пород.* Декрептометрический анализ пород и минералов проводится с целью выявления их декрептометрической активности. Для анализа пробы отбираются с поверхности по определенной сетке или по профилям вкрест простирания рудного тела либо минерализованной зоны, пробы могут быть также отобраны со стенок горных выработок (шурфов, штолен) и из керна скважин. Каждая отобранная проба дробится до фракции 0.5-0.25 мм и в количестве 1 см<sup>3</sup> помещается в кварцевую трубку нагревателя вакуумного декрепитографа. Проба

нагревается до 700°C со скоростью 20°C в мин. По результатам анализа проб, взятых с определенной площади, может быть построена декрептометрическая карта флюидонасыщенности. Особо выделяются аномальные участки, которые могут быть связаны с рудными телами. Следует отметить, что эти аномалии еще слабо изучены. Необходимо исследовать их природу, морфологические и структурные особенности. На примере камерных пегматитов Казахстана, слюдоносных пегматитов Забайкалья и некоторых рудных месторождений разных генетических типов было показано, что аномалии флюидонасыщенности пород могут быть связаны с рудными телами или минерализованными зонами.

### *Газовая хроматография*

Одним из экспрессных и чувствительных методов анализа газов является метод газовой хроматографии. Суть метода состоит в том, что компоненты разделяемой смеси газов перемещаются с потоком инертного газа (газ-носителя) по колонке с сорбентом. Разделение возникает из-за разницы в сорбируемости или в кинетике сорбции и десорбции компонентов газовой смеси. Разделенные газовые компоненты в разное время выходят из хроматографической колонки и попадают в детектор, который реагирует на присутствие в газ-носителе компонентов исследуемой смеси и выдает сигналы, интенсивность которых пропорциональные их количеству. Сигнал записывается потенциометром в виде кривой, состоящей из ряда пиков и называемой хроматограммой. При неизменных условиях анализа (температура колонки, сорбционные свойства наполнителя, газ-носитель и его скорость и др.) время удержания компонента в колонке является основным признаком, по которому в хроматографическом анализе дается качественный состав смеси в сравнении с эталонной хроматограммой. Основой для количественного расчета компонентов служит площадь пиков хроматограммы в сравнении с площадью эталонных пиков. При анализе методом газовой хроматографии определяются вода, углекислота, метан, азот,

иногда окись углерода. Можно рассчитать концентрации газов в растворе включений, используя данные о количестве воды в анализе и предполагая, что вся она поступила из флюидных включений.

На характер хроматограмм, а соответственно и на точность определения газовых компонентов большое влияние оказывает способ ввода газа в хроматограф. При анализе флюидных включений используются три способа ввода газа. В первом способе после вскрытия включений газы собираются в какой-либо емкости, откуда отбираются шприцем и вводятся в испаритель хроматографа. Во втором способе ячейка для вскрытия флюидных включений входит составной частью в хроматографическую схему, переключением кранов осуществляется продувка ее газом-носителем до вскрытия включений и после, что обеспечивает перевод выделившихся газов в хроматографическую колонку. И, наконец, в третьем способе флюидные включения вскрываются путем нагрева образца в предварительно откаченной стеклянной ампуле, а в хроматографическую систему включено устройство для разбивания ампул и перевода газов в колонку током газоносителя.

### *Водные вытяжки*

Преимущество метода водной вытяжки заключается в том, что он применим к флюидным включениям любого размера. Но следует иметь в виду, что результат анализа химического состава водной вытяжки из минерала представляет собой усредненный химический состав всех флюидных включений, содержащихся в исследованном образце. Такой «статистический» характер результатов анализа водных вытяжек является главным недостатком этого метода. Анализ флюидных включений методом водных вытяжек не слишком сложен в исполнении, но полученные данные нужно интерпретировать с большой осторожностью, учитывая данные исследования индивидуальных флюидных включений. Этот метод требует тщательной подготовки минерала для анализа, и

при интерпретации полученных результатов следует учитывать возможные ошибки, возникающие при вскрытии флюидных включений, за счет добавления адсорбированных ионов из минерала-хозяина, искажений в процессе проведения анализа, при определении количества воды. Все исследователи единодушны в том, что следует выработать единую общую схему анализа обработки аналитических результатов водных вытяжек для их сопоставления.

Состав водных вытяжек может изучаться с применением различных методов химического анализа. Чем более чувствительные методы используются, тем меньше необходима навеска исследуемой пробы, тем лучше можно подобрать материал для изучения.

### *Ионная хроматография*

Одним из самых подходящих методов для анализа анионов в растворе флюидных включений является метод ионной хроматографии (Савельева и др., 1988). Он обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными по набору определяемых анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , анионы карбоновых кислот и др.), объему пробы (0.01-0.1 мл), чувствительности ( $10^{-3}$  мкг/мл), экспрессности определения, высокой воспроизводимости, возможности одновременного определения в растворе как микро-, так и макрокомпонентов, высокой селективности и возможности одновременного определения неорганических и органических ионов. Однако используемый при анализе элюент исключает возможность определения бикарбонат-иона. Перед проведением анализа монофракции кальцита, сфалерита и кварца (размер зерен 1.0-0.5 и 0.5-0.25 мм) весом от 0.3 до 0.6 г многократно промывают горячей дистиллированной водой (пробы кварца – предварительно разбавленной горячей  $\text{HNO}_3$ ) и высушивают при температуре около  $80^\circ\text{C}$ . Вскрывают включения термическим способом (Савельева, Наумов, 1980) с нагревом до  $380^\circ\text{C}$ . Декрепитация проб производится в кварцевых вкладышах на вакуумной установке с жидкост-

ным манометром (Наумов и др., 1983), и по возрастанию давления в вакуумной системе рассчитывается суммарный объем газов и воды, выделившихся при вскрытии флюидных включений, после чего производится поглощение воды  $P_2O_5$  и по падению давления определяется объем газов. Декрепитированная навеска в том же кварцевом вкладыше заливается бидистиллированной водой в соотношении 1:1 и перемешивается около 10 минут для полного растворения солевых компонентов, выброшенных из флюидных включений при их вскрытии. Затем вытяжка декантируется и методом ионной хроматографии анализируется ее анионный состав. Концентрации анионов в растворе рассчитываются на воду, определенную из той же навески методом газовой хроматографии, что улучшает достоверность их оценки. Результаты параллельных определений должны показывать хорошую воспроизводимость анализа.

### *Масс-спектрометрия*

Применение метода масс-спектрометрии для изучения газов из флюидных включений позволяет решать две задачи – анализ химического состава газов и определение изотопных соотношений элементов в этих газах. Методы масс-спектрометрии особенно эффективны при анализе благородных газов. Выделение газов из флюидных включений для такого анализа должно производиться в вакууме механическим методом, поскольку нагревание ведет к изменению изотопных соотношений в выделяющихся газах.

Масс-спектрометрический метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять большой спектр разных газов. Помимо традиционных  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , этот метод позволяет установить фтор, углеводороды, разнообразные соединения серы, Ar и другие инертные газы. Среди определяемых изотопных соотношений наибольший интерес у исследователей рудных месторождений обычно вызывают изотопный состав водорода, кислорода, углерода, азота и серы.

## *ICP MS*

Для получения дополнительных сведений о составе растворов флюидных включений одним из наиболее перспективных является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS). Его достоинствами являются чрезвычайно высокая чувствительность, причем по большинству элементов – рекордная (табл. 10), многоэлементность, высокая производительность.

Поскольку метод ICP MS позволяет быстро получить очень подробную информацию о составе растворов водных вытяжек из минералов, перспективы его для изучения состава рудообразующих флюидов весьма многообещающи. В последние годы появляется все больше публикаций, в которых используются такие данные. Однако специальных методических работ в этой области пока не публиковалось, и разные исследователи используют для анализа различные навески, разные фракции кварца и априори полагают, что все элементы, полученные при анализе после вычета фоновых концентраций, связаны с раствором флюидных включений. В то же время интерпретация данных анализа водных вытяжек методом ICP MS имеет свои особенности, связанные как с высокой чувствительностью метода, так и со способом извлечения содержимого включений. Основная проблема методики та же, что и у всех остальных аналитических методов: выделить полезный сигнал (т.е. информацию о составе флюида включений) на фоне шума (создаваемого минералом-хозяином).

В изотопной лаборатории ЦНИГРИ разработана унифицированная методика валового анализа содержимого флюидных включений для получения сопоставимых между собой данных. В качестве стандартных методов анализа выбран комплекс высокочувствительных методов, включающий газовую и ионную хроматографии, а также ICP MS. Этот комплекс можно рекомендовать в качестве стандартного для валового анализа заключенной в кварце флюидной фазы из малых навесок (0.5-1.0 г), с количественным определением широкого спектра компонентов.

Таблица 10

Пределы обнаружения элементов, достигаемые при  
использовании различных методов анализа, мкг/л  
(по данным фирмы Перкин-Элмер)

Элемент	АА пл.	АА ЭТА	ICP EM	ICP MS	Элемент	АА пл.	АА ЭТА	ICP EM	ICP MS
Ag	1.5	0.02	0.9	0.003	Nb	1500	-	10	0.0009
Al	45	0.1	2	0.006	Nd	1500	-	2	0.002
As	150	0.2	30	0.006	Ni	6	0.3	3	0.005
Au	9	0.15	8	0.001	Os	120	-	6	0.0005
B	1000	20	0.8	0.09	P	75000	130	10	0.3
Ba	15	0.35	0.09	0.002	Pb	15	0.06	5	0.001
Be	1.5	0.008	0.03	0.02	Pd	30	0.8	3	0.003
Bi	30	0.25	30	0.0005	Pr	7500	-	2	0.0004
Br	-	-	-	0.2	Pt	60	2	10	0.002
Ca	1.5	0.01	0.02	0.05	Rb	3	0.03	30	0.003
Cd	0.8	0.008	0.7	0.003	Re	750	-	3	0.0006
Ce	-	-	5	0.0004	Rh	6	-	5	0.0005
Co	9	0.15	1	0.0009	Ru	100	1	6	0.002
Cr	3	0.03	1.5	0.02	Sb	45	0.15	9	0.001
Cs	15	-	-	0.0005	Sc	30	-	0.05	0.03
Cu	1.5	0.1	0.4	0.003	Se	100	0.3	30	0.06
Dy	50	-	1	0.001	Si	90	1	3	0.7
Er	60	-	1	0.0008	Sm	3000	-	2	0.001
Eu	30	-	0.2	0.0007	Sn	150	0.2	60	0.002
Fe	5	0.1	1	0.005	Sr	3	0.025	0.03	0.0008
Ga	75	-	4	0.001	Ta	1500	-	10	0.0006
Gd	1800	-	-	0.002	Tb	900	-	2	0.0005
Ge	300	10	20	0.003	Te	30	0.4	10	0.01
Hf	300	-	4	0.0006	Th	-	-	-	0.0003
Hg	300	0.6	1	0.004	Ti	75	0.35	0.3	0.006
Ho	60	-	0.4	0.0005	Tl	15	0.15	30	0.0003
I	-	-	-	0.008	Tm	15	-	0.6	0.0003
In	30	-	9	0.0005	U	15000	-	15	0.0002
Ir	900	3	5	0.0006	V	60	0.1	0.5	0.002
K	3	0.008	14	0.015	W	1500	-	5	0.001
La	3000	-	0.6	0.0005	Y	75	-	0.1	0.0009
Li	0.8	0.06	0.1	0.0001	Yb	8	-	0.09	0.001
Lu	1000	-	0.2	0.0005	Zn	1.5	0.1	0.1	0.003
Mg	0.15	0.004	0.06	0.007	Zr	450	-	0.3	0.004
Mn	1.5	0.035	0.3	0.002	Tc	-	-	-	0.0003
Mo	45	0.08	2	0.003	Np	-	-	-	0.0001
Na	0.3	0.02	3	0.003	Pu	-	-	-	0.0001

Примечание. Методы анализа даны аббревиатурами. АА пл. – атомная абсорбция с атомизацией в пламени; АА ЭТА – атомная абсорбция с электро-термической атомизацией; ICP EM – атомная эмиссия с индуктивно-связанной плазмой; ICP MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.



Такой подход сближает валовый анализ содержимого флюидных включений с анализом индивидуальных флюидных включений, поскольку небольшой вес пробы позволяет отобрать для анализа зерна кварца одной генерации, содержащие преимущественно один тип включений. Это повышает ценность получаемых данных, обеспечивает достоверность их генетической интерпретации и дает возможность получения результатов независимо от размеров флюидных включений. При разработке предлагаемой методики был использован накопленный опыт разных методов анализа (Методы и аппаратура ..., 1980, и др.). Возможности и особенности применения данной методики продемонстрированы на примере исследования химического состава водных вытяжек из флюидных включений в кварце из руд широко известного гидротермального месторождения золота Дарасун (Кряжев и др., 2006).

Для анализа химического состава растворов флюидных включений пригодны мономинеральные пробы кварца, в котором преобладает один тип флюидных включений. В случае наличия различных генераций флюидных включений интерпретация результатов химического анализа водных вытяжек неоднозначна. Поэтому при выборе проб необходимо предварительное изучение индивидуальных флюидных включений.

Принципиальная схема валового анализа химического состава флюидных включений включает очистку пробы, вскрытие флюидных включений и определение состава выделенных компонентов последовательно разными методами (рис. 49). Для анализа отбирается мономинеральная фракция кварца размером 0.25-0.5 мм в количестве 0.5-1.0 г. Очистка проб осуществляется сначала раствором  $\text{HNO}_3$  (1:1), затем электролитически в потоке воды (Реддер, 1987). Для ускорения процесса система очистки погружается в ультразвуковую ванну, что позволяет за 3 часа практически полностью удалить поверхностное загрязнение образцов. Высушенная проба помещается в стеклянный одноразовый реактор, который вакуумируется при  $110^\circ\text{C}$  и заполняется гелием. Установка позволя-

ет проводить вскрытие флюидных включений механическим или термическим способом в зависимости от решаемой задачи. При термическом вскрытии пробу нагревают до 400°C. Механическое вскрытие флюидных включений осуществляют при помощи корундовых шариков и вибратора при 120°C для подавления сорбции газов и количественного анализа H<sub>2</sub>O.

Выделившиеся газы при помощи крана-дозатора вводятся в газовый хроматограф (использовался ЦВЕТ-100), снабженный делителем потока для одновременного определения H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др. газов.

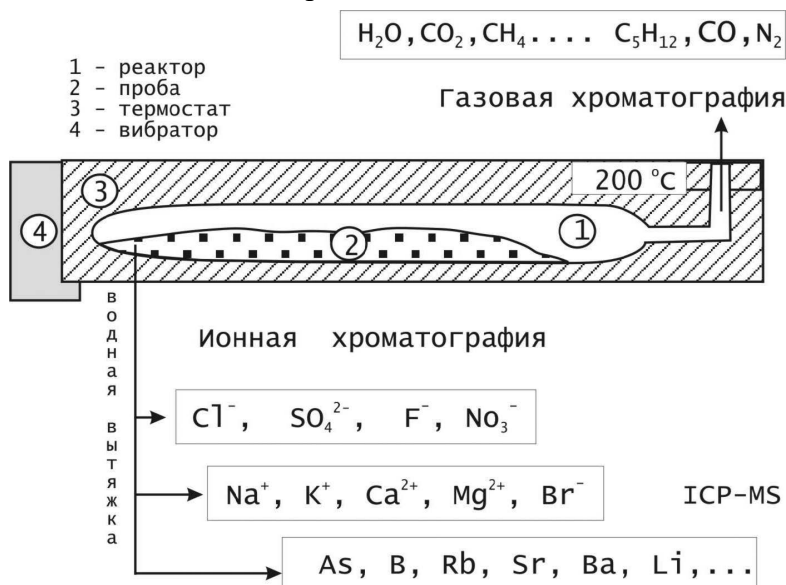


Рис. 49. Принципиальная схема проведения валового анализа включений комплексом методов. 1 – реактор, 2 – проба, 3 – термостат, 4 – вибратор

Реактор с раздробленной (или декрепитированной) пробой заливается деионизированной водой (7 мл) и на 15 минут помещается в ультразвуковую ванну. Раствор вытяжки отделяется путем центрифугирования и анализируется ионной хроматографией (использовался жидкостный хроматограф ЦВЕТ-3006 для определения Cl, F, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, чув-

ствительность 0.01 мг/л, аналитик) и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS, масс-спектрометр Elan6100 для анализа остальных компонентов). Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  оценивается расчетным путем, исходя из баланса катионов и анионов в растворе.

Таким образом, при проведении анализа газы, соли и растворитель (вода) извлекаются из флюидных включений одновременно, что позволяет вполне обоснованно проводить расчеты концентраций разных элементов в растворах. Минимизация количества операций снижает вероятность загрязнения пробы посторонними примесями в процессе анализа. Стандартизация процесса обеспечивает максимальную компенсацию ошибок и повышает достоверность выявленных отличий состава флюидных включений в серии изучаемых образцов. Из полученных результатов вычитаются данные «холостых» вытяжек (Методы и аппаратура ..., 1980). Остаточный полезный сигнал с большой долей вероятности связан с содержимым флюидных включений.

Нужно отметить, что оптимальный способ вскрытия флюидных включений принципиально важен, что неоднократно обсуждалось в литературе. Большинство исследователей отдают предпочтение механическому способу вскрытия флюидных включений для экстракции их содержимого. Причинами значительных погрешностей термического способа являются: 1) избыточное количество воды, выделяющееся из дефект-каналов кварца при повышенной температуре, и 2) неполнота извлечения солей из флюидных включений из-за плотного закрывания возникших при нагревании трещин. Нами использовался в основном механический способ вскрытия, однако для сравнения проводились исследования и с термическим вскрытием флюидных включений.

Обычная практика исследования состава растворов флюидных включений валовыми методами включает получение и анализ вытяжки, фонового раствора (который теоретически содержит информацию об элементах, выщелоченных из минерала-хозяина) и вычитание фонового раствора из вытяж-

ки для получения информации о составе растворов флюидных включений. Теоретически вычитание данных по «холостой» пробе из результатов анализа вытяжки должно снимать фон, обусловленный влиянием минеральной матрицы. Однако при анализе микроколичеств вещества методами высокой чувствительности реально все получается сложнее. Концентрации элементов в холостом опыте могут быть занижены в связи с изменением свойств поверхности минерала в процессе приготовления вытяжки, полным растворением твердых включений в минерале-хозяине, следы которых не обнаруживаются затем в холостом опыте, и по другим причинам.

В идеальном случае две параллельные пробы должны отличаться только количеством флюидных включений и, соответственно, уровнями концентраций элементов в вытяжке. Представляется очевидным, что концентрации элементов, выщелачиваемых из флюидных включений, должны находиться в прямой зависимости от количества выделившейся воды и других компонентов флюида – газов и анионов. Если же такой зависимости не обнаруживается, то мы имеем дело с веществами, имеющими другой источник. Следовательно, полезный сигнал может быть выделен путем корреляционного анализа результатов изучения серии параллельных вытяжек из флюидных включений в однотипном кварце.

Прежде чем выявлять сигнал, обусловленный веществом флюидных включений, необходимо статистически обосновать предел его обнаружения для каждого элемента. Для предлагаемой методики предел обнаружения метода (не путать с чувствительностью прибора) – это среднее значение плюс вероятная случайная погрешность анализа (граница доверительного интервала), вычисленные по результатам анализа серии холостых вытяжек. Если превышение концентраций в вытяжках выше, чем статистические вариации содержания элемента в холостых опытах – есть основание предполагать, что оно обусловлено добавкой вещества из флюидных включений. Расчеты границы доверительного интервала производился по формуле  $e = t \times S / n^{0.5}$  (Алексеев, 1972).

Часть фигурирующих в анализе элементов находится в кварце в форме рассеянных примесей, а также микровключений минеральных фаз. Некоторые из них генетически связаны с раствором флюидных включений (сопутствующие и дочерние фазы), другие являются ксеноморфными (реликты вмещающих пород, продукты наложенных процессов и др.). Элементы, поступающие в вытяжку вследствие растворения твердых фаз, представляют несомненный интерес в качестве типоморфной геохимической характеристики минерала-хозяина. Однако этот аспект проблемы заслуживает специального рассмотрения и является темой отдельного исследования.

Подводя итоги сказанному выше, для достоверного определения состава минералообразующих растворов по результатам анализов водных вытяжек методом ICP MS и их корректной интерпретации можно рекомендовать следующие необходимые действия:

1. Установить элементы, содержания которых в вытяжках статистически выше, чем в «холостых» опытах.
2. Выявить элементы, которые в серии опытов обнаруживают корреляцию с флюидными компонентами, определенными независимо (вода, газы, анионы).
3. Рассчитать концентрацию элементов в растворах флюидных включений.
4. Сопоставить полученные результаты с данными исследования индивидуальных флюидных включений и с данными, полученными с применением другого метода вскрытия.

Для демонстрации возможностей методики ниже приводятся результаты детального изучения пробы кварца из руд месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье). Подробное описание условий формирования рудных жил и состава рудообразующих флюидов были опубликованы ранее (Прокофьев, 2000 и др.). Изучался образец кварца из жилы Пирротиновая (гор. 435, любезно предоставлен для исследований Н.Н. Кривицкой, кафедра минералогии МГУ). Предва-

рительное визуальное изучение под микроскопом показало наличие в кварце трех видов флюидных включений (рис. 50). Основное количество (т.е. около 80% от общего количества флюидных включений) составляют первичные двухфазовые флюидные включения размером 18-3 мкм с газовым пузырьком, занимающим приблизительно 32-23 об. % (рис. 50а, б). Кроме них встречаются малоплотные существенно газовые флюидные включения (около 5% от общего количества флюидных включений) (рис. 50в) и вторичные двухфазовые газо-жидкие флюидные включения (примерно 15% общего количества флюидных включений) с небольшим газовым пузырьком (12-15 об. %) (рис. 50г). Термометрические исследования показали, что первичные двухфазовые флюидные включения гомогенизируются в жидкость при 384-332 (среднее 345)°С и содержат раствор с температурой эвтектики – 34/–31°С, лед в котором плавится при температурах –5.2/–3.8, что соответствует концентрации солей 8.1-6.2 мас. %-экв. NaCl. При охлаждении флюидных включений этого типа ниже –100°С в газовой фазе вымораживалось небольшое количество углекислоты, плавившееся при температуре –57.3°С либо возгонявшееся при нагревании в интервале температур –60/–80°С. Это свидетельствует о наличии CO<sub>2</sub> в растворе флюидных включений, причем ее концентрация может достигать при комнатной температуре величин 43-39 г/кг воды (Малинин, Куровская, 1975). В существенно газовых флюидных включениях при охлаждении фазовых переходов не видно, гомогенизация включений в газ происходит при 385-378°С. Вторичные флюидные включения гомогенизируются в жидкость при 258-202°С и содержат менее концентрированный раствор (Т пл. льда –4.1/–3.2°С, концентрация солей 6.6-5.3 мас. %-экв. NaCl).

После изучения индивидуальных флюидных включений из кварца были выполнены химические анализы параллельных водных вытяжек для 8 навесок из одной и той же пробы (фракция 0.5-0.25 мм, вес 1.0 г) и корреляционный анализ полученных результатов.

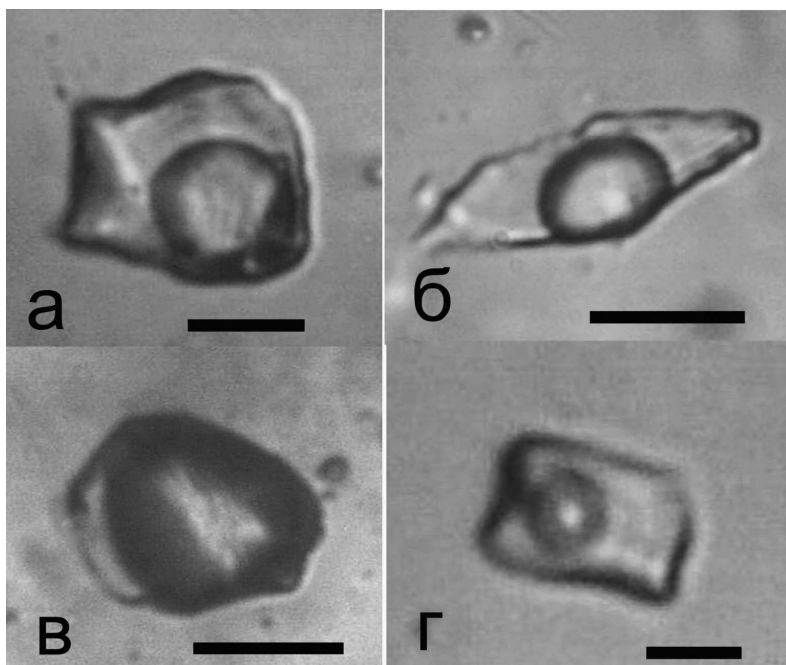


Рис. 50. Типы флюидных включений в кварце из жилы Пирротиновая месторождения Дарасун, состав которых изучался методом ICP MS: а, б – первичные двухфазовые газовой-жидкие, в – первичные газовые, г – вторичные двухфазовые газовой-жидкие. Масштаб 10 мкм

На рис. 51 приведены результаты анализов растворов вытяжек из флюидных включений в сопоставлении с фоном прибора, определенным по многократным анализам деионизированной воды, методом ICP MS. Поскольку результаты анализов водных вытяжек не несут достоверной информации о некоторых рудных элементах (в первую очередь Fe, Mn, Cu, Zn), для определения которых необходимо проведение экстракции слабыми растворами кислот, эти элементы на рис. 51 не приведены. Как видно, концентрации практически всех элементов на 1-3 порядка выше предела обнаружения прибора. Однако вовсе не очевидно, что полученные результаты относятся к растворам флюидных включений.

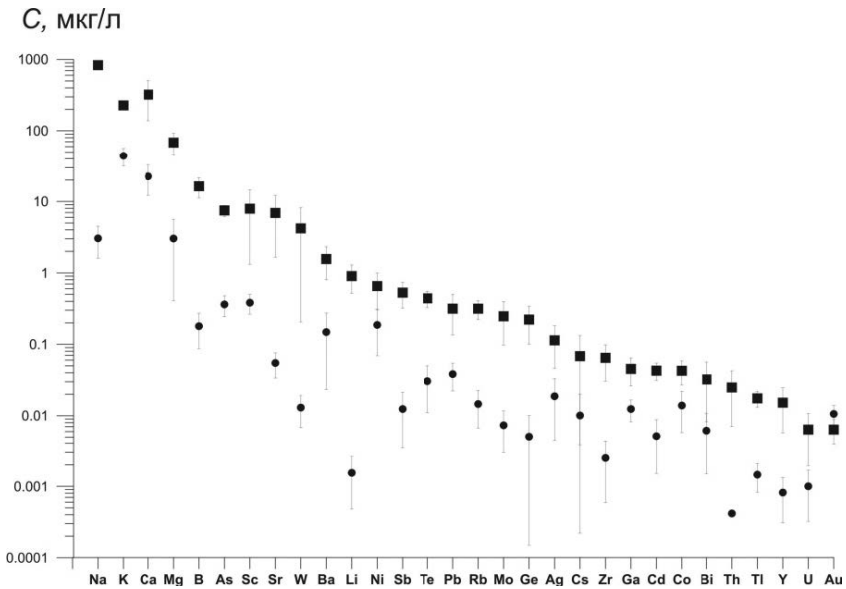


Рис. 51. Концентрации элементов (мкг/л) в воде (кружки) и в вытяжке (квадратики). Штрихами показан доверительный интервал (95% уровень)

Для выявления корреляционных связей между компонентами флюида в серии анализов необходимы значимые различия числа вскрытых флюидных включений. С этой целью мы варьировали время дробления (от 4 до 7 минут). Полученный разброс содержаний воды (26%),  $\text{CO}_2$  (12%),  $\text{CH}_4$  (9%) и  $\text{Cl}^-$  (21 %), обусловленные различным содержанием флюидных включений в навеске и неравномерностью их вскрытия, достаточно широки для расчета коэффициентов корреляции. Полученные в анализе химические элементы можно разделить на пять групп:

1. Элементы, имеющие высокие концентрации (превышающие предел обнаружения) и значимую положительную корреляцию с концентрациями воды и хлор-иона (рис. 52): Na, K, Mg, As, Li, B, Rb, Cs, Mo, Ge, Tl. Эти элементы содержатся в растворе флюидных включений и информативны для оценки концентрации рудообразующего флюида.



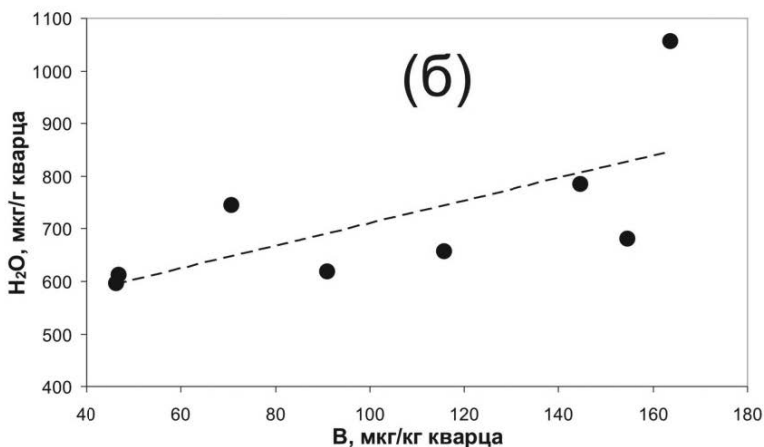
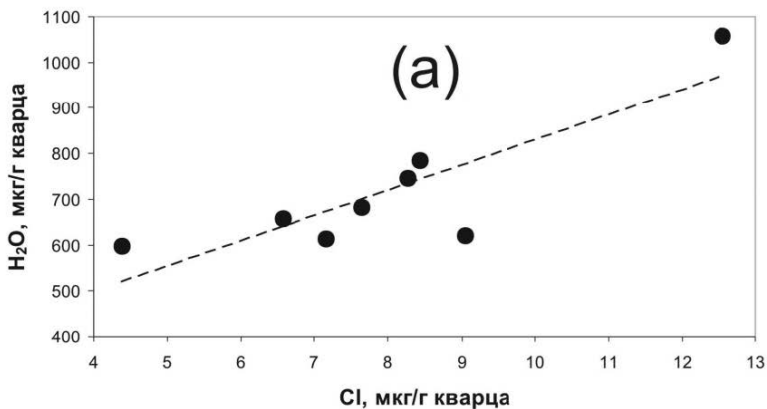


Рис. 52. Зависимость количества Cl и V в пробе от количества воды при анализе параллельных навесок

2. Компоненты, имеющие высокие концентрации, не обнаруживающие значимой положительной корреляции с водой, но хорошо коррелирующие с растворенным бикарбонатом (рис. 53): Ca, Sr, Mn. Эти компоненты связаны с твердыми минеральными карбонатными микровключениями в кварце, вследствие чего оценка их концентраций в растворе флюидных включений данного образца невозможна.

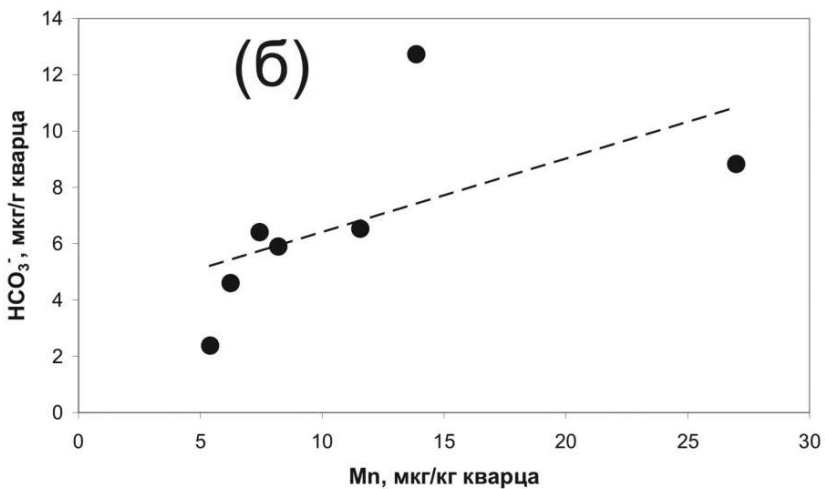
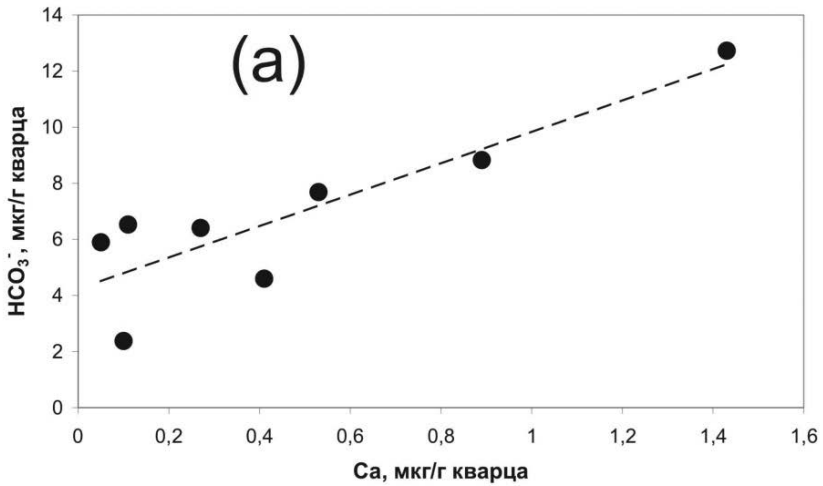


Рис. 53. Зависимость количества Ca и Mn в пробе от количества HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> при анализе параллельных навесок

3. Компоненты, имеющие высокие концентрации и не обнаруживающие значимой положительной корреляции ни с водой, ни с бикарбонатами: Ti, Nb, W, Pb. Эти компоненты связаны с микроростками рудных минералов, которые были

большей частью растворены в первой вытяжке и не проявились во второй. Спектр таких примесей можно использовать в качестве типоморфного показателя.

4. Компоненты, коррелирующие с количеством растворенного кремнезема: Sc, Al, Ga, Zr, Y, PЗЭ. Эти элементы находятся в кварце в виде рассеянных (вероятно, структурных) примесей.

5. Остальные элементы, находящиеся в концентрациях вблизи предела обнаружения и создающие геохимический фон образца: Au, Ag, Sb, Cu, Zn, Cd, Bi, Th, U, Fe, Co, Ni, V, Cr, Sn, Ba, Te, Hg, Se, Hf, Ta. При увеличении их концентраций в растворе флюидных включений (что в принципе может наблюдаться в других пробах с этого объекта) эти элементы будут переходить в I группу.

В целом анализ водных вытяжек показал хорошую сходимость результатов. Для элементов, входящих в состав растворов флюидных включений (I группа), был выполнен расчет их концентрации в водном растворе (табл. 11). Концентрации микрокомпонентов (мг/кг воды) составляют As – 60.7, Li – 9.8, B – 142.2, Rb – 1.4, Cs – 0.27, Mo – 0.6, Ge – 2.5, Tl – 0.09. Для большинства микрокомпонентов это первые оценки концентраций в рудообразующем флюиде месторождения Дарасун. Как видно из табл. 11, величины средних концентраций основных компонентов раствора флюидных включений (при их вскрытии механическим способом) составляют (г/кг воды): CO<sub>2</sub> – 40.3, CH<sub>4</sub> – 2.3, Cl – 11.1, Na – 9.5, K – 0.9, Mg – 0.15. Гистограммы величин концентраций имеют максимум в средней части и могут быть описаны кривой нормального распределения величин (рис. 54). Для большинства макро- и микрокомпонентов относительная ошибка невелика (существенно меньше 100%) и точность оценок концентраций сравнима с точностью анализа состава индивидуальных флюидных включений атомно-эмиссионным методом (Рейф, Ишков, 1990).

Результаты оценки концентраций некоторых  
компонентов в растворе ФВ в кварце жилы  
Пирротиновая месторождения Дарасун

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	Среднее	Отн. ошибка, %	T*
г/кг воды											
CO <sub>2</sub>	39.51	44.68	46.39	50.10	36.92	31.29	45.12	28.65	40.33	18	18.71
CH <sub>4</sub>	2.418	2.379	2.490	2.321	2.277	2.002	3.031	1.776	2.337	15	1.031
Cl <sup>-</sup>	7.33	11.21	11.66	11.11	9.98	10.75	14.60	11.86	11.06	17	1.63
Na	9.04	9.88	10.85	9.29	9.26	7.67	12.08	7.91	9.50	14	4.81
K	0.77	0.68	0.55	0.83	1.02	0.69	1.88	1.00	0.93	42	0.078
Mg	0.322	0.088	0.160	0.324	0.015	-	0.063	0.255	0.153	81	0.088
10 <sup>-3</sup> г/кг воды											
As	28.58	59.62	71.86	59.93	76.13	44.43	90.95	53.88	60.67	30	38.15
Li	6.013	11.20	15.03	10.32	6.30	5.98	10.46	13.40	9.838	33	0.866
B	77.78	226.7	76.52	94.90	175.7	184.1	147.2	154.6	142.2	36	313.9
Rb	1.467	0.607	1.503	1.111	1.707	-	1.927	3.154	1.435	61	1.422
Cs	-	0.058	0.220	-	-	-	0.196	1.642	0.265	199	0.425
Mo	0.573	-	0.855	0.641	-	0.979	1.263	0.566	0.610	68	0.556
Ge	1.120	2.253	4.937	3.236	1.812	-	2.605	3.825	2.474	59	0.817
Tl	0.093	0.023	0.078	0.235	0.066	-	0.120	0.129	0.093	73	1.144

Примечание. \* – результаты анализа водной вытяжки, полученной после термического вскрытия флюидных включений.

По причинам, указанным выше, расчетные концентрации основных компонентов (газов и солей) при термическом вскрытии флюидных включений оказались меньше в 2-10 раз. Полученные разными методами вскрытия оценки концентраций микроэлементов имеют один порядок величины (рис. 55). Повышенные оценки концентраций Li и Ge при механическом вскрытии, вероятно, обусловлены «добавкой» этих элементов из матрицы минерала-хозяина, на что указывает слабая положительная корреляция с количеством растворенного SiO<sub>2</sub>. В то же время повышение концентраций B и Tl при нагревании могут быть связаны с отложением некоторой части этих элементов на стенках вакуолей после кристаллизации кварца. Однако необходимо подчеркнуть, что при термическом вскрытии в повышенных концентрациях установлены только элементы 1-й группы, что является дополнительным доказательством их нахождения в растворе флюидных включений.

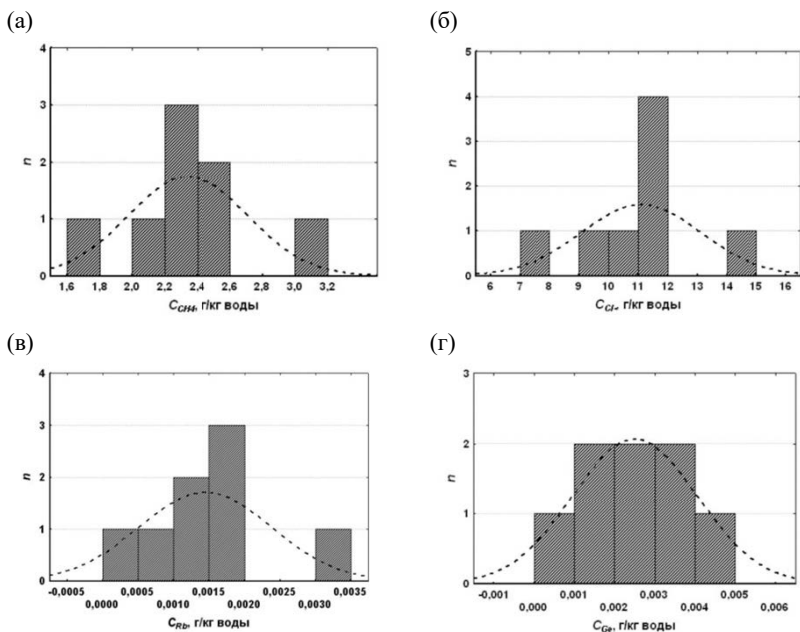


Рис. 54. Гистограммы распределения величин концентраций метана, хлора, рубидия и германия в растворе флюидных включений. Пунктирная линия – аппроксимация нормального распределения

Как показано выше, анализ водных вытяжек из флюидных включений методом ICP MS дает неоднородную информацию. В анализ попадают элементы из разных источников – не только раствора флюидных включений, но и минеральных микровключений, а также матрицы минерала-хозяина. В зависимости от соотношений уровней концентраций элементов в растворе флюидных включений и матрице с величиной предела обнаружения для конкретного элемента разные компоненты анализа могут быть связаны с разными источниками. Поэтому необходимым условием правильной интерпретации аналитических данных должно быть предварительное изучение корреляционных связей элементов с водой и другими компонентами флюидных включений, как было показано выше.

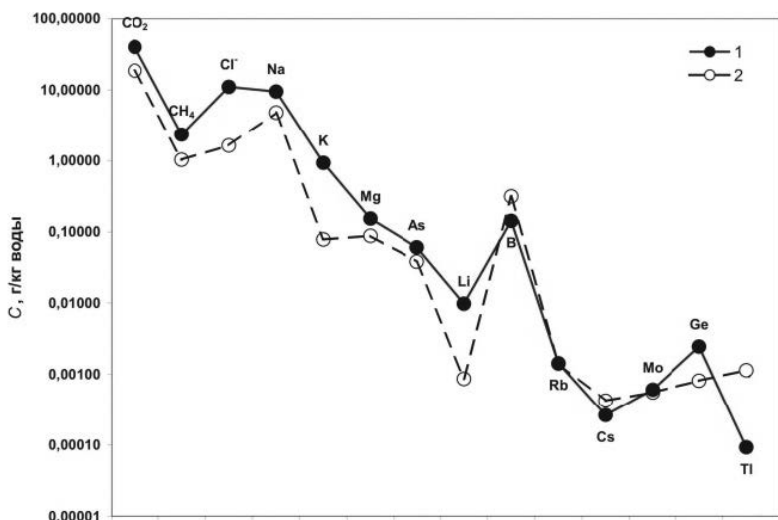


Рис. 55. Оценки концентраций различных элементов в растворах водных вытяжек из флюидных включений с использованием механического (1) и термического (2) способов вскрытия флюидных включений

В то же время следует отметить, что информация о содержании в образце элементов 2-4 групп не является избыточной и позволяет оценить состав и геохимическую специфику минералообразующего флюида с качественных позиций. В рассматриваемом случае все определяемые элементы, очевидно, содержались в рудообразующем растворе. Однако, вследствие физико-химических причин в большей степени вошли в состав кварца и сопутствующих минеральных включений, что делает оценку их концентраций во флюидных включениях изученного образца невозможной.

Критерием оценки результатов определения концентраций элементов в растворах флюидных включений является их соответствие с данными, полученными другими методами. Для растворов флюидных включений изученной нами пробы суммарная минерализация изменяется в пределах 85-32 г/л, что неплохо согласуется с криометрическими оценками кон-

центраций солей в растворе первичных флюидных включений (81-62 г/л при расчете на систему  $H_2O-NaCl$ ).

Подводя итоги, можно сказать, что валовые методы исследования состава растворов флюидных включений с использованием метода ICP MS информативны для исследований состава рудообразующих флюидов. Их можно использовать для выявления характерных признаков состава рудообразующих флюидов и последующего использования полученной информации при поисково-оценочных работах.

## ГЛАВА 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Результаты исследования флюидных включений представляют в различных формах. Данные лабораторных исследований обычно заносят в рабочий журнал. Однако позднее, после окончания работ, полученные данные оформляются в текст, который можно использовать при написании отчетов, статей, диссертаций и в других целях. Обычно в таком тексте сначала идет описание минерала-хозяина, потом описание внешнего вида флюидных включений, их распределения, морфологии, фазового состава, генетического типа и критериев его выделения. Далее следует описание использованных методов, затем дается общая характеристика полученных микротермометрических результатов (в текстовой и табличной формах), а потом представляются данные, полученные другими методами. Выводы, сделанные на основе данных исследования флюидных включений, целесообразно помещать в отдельный раздел с рабочим названием «обсуждение результатов».

### Фотографии

Визуальное изучение флюидных включений должно сопровождаться фотографированием типичных представителей флюидных включений. Целесообразно делать фотографии всех или главных типов включений, общего плана их распределения (если это возможно) в минерале-хозяине, приуроченности к зонам роста или секущим трещинам. Каждое флюидное включения не имеет смысла фотографировать, выбираются типичные представители, а из них наиболее фотогеничные, снятые достаточно резко и с хорошо видимыми фазовыми границами. Целесообразно для съемки отбирать флюидные включения плоские и правильной формы. В случае обнаружения ассоциаций флюидных включений гетерогенного флюида необходимо, чтобы в кадр попали включения, характеризующие все фазы такого



флюида. При изложении результатов исследования флюидных включений целесообразно предварять их описанием разных типов флюидных включений и приводить их фотографии, обязательно с масштабом.

### **Таблицы**

Многочисленные данные измерений фазовых переходов в микротермометрических экспериментах необходимо группировать в таблицы, форму которых имеет смысл стандартизировать. Обычно в таблицах сначала приводят номер пробы, потом минерал, затем указывают тип изучаемого включения (генетический и фазовый), количество включений в группе (как уже говорилось, не имеет смысла изучать одно включение, поскольку оно может быть аномальным). В средней части таблицы помещают результаты измерений. Обычно в рабочие таблицы включают все измеряемые температуры фазовых переходов, которые могут встретиться: температуру гомогенизации, температуру эвтектики, температуру плавления льда (NaCl), температуру плавления CO<sub>2</sub> (или другого газа), температуру гомогенизации CO<sub>2</sub> (или другого газа), температуру плавления газгидратов. В конце таблицы должны быть графы для записи различных параметров, полученных при интерпретации данных измерений (оценки концентраций солей и других компонентов, плотностей, давлений и т.п.).

Для удобства работы целесообразно изготовить стандартные таблицы для переноса в них результатов измерений из рабочего журнала заранее, содержащие графы для записи температур всех фазовых переходов, а также место для информации о привязке, минеральной ассоциации, минералехозяине, фазовом составе и количестве включений в изучаемой группе.

### **Гистограммы и ящичные диаграммы**

Если по изучаемому объекту или образцу накоплено достаточное (более 20) количество измерений какого-либо параметра флюида, то для их первичного анализа целесообразно

но построить гистограмму, которая представляет собой график частот встречаемости однотипных величин в определенном интервале значений. Гистограмма – это форма первичного статистического анализа. Она, например, показывает (рис. 56), какой диапазон температур или концентраций солей характерен для флюидов, из которых кристаллизовались минералы пробы, или рудного тела, или месторождения. Кроме того, на них видны максимумы числа значений параметров, характерных для изучаемого объекта. Обычно простая выборка каких-либо параметров одного процесса имеет единственный максимум. Если максимумов два или несколько, то можно предполагать неоднородность выборки, в частности, наличие флюидов разных стадий или разных источников.

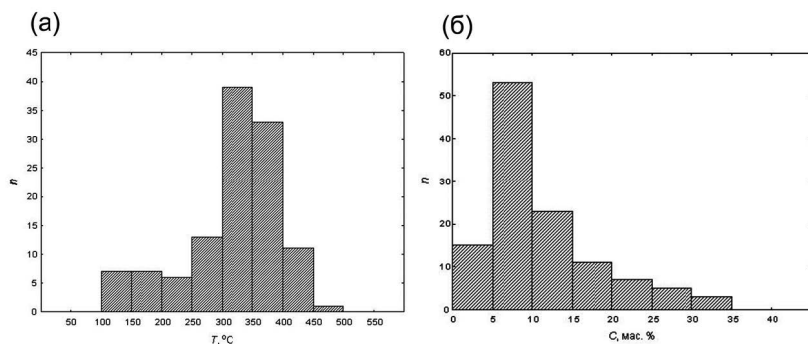


Рис. 56. Гистограммы величин температур гомогенизации флюидных включений в кварце рудных жил (а) и концентраций солей во флюидах (б) Теремкинского месторождения (Восточное Забайкалье)

Для корректного сравнения больших массивов данных по параметрам флюида целесообразно использовать диаграммы размаха (или ящичные диаграммы, или диаграммы boxplot, рис. 57), которые уже применялись, например, для сравнения параметров орогенных месторождений золота разного возраста (Prokofiev, Naumov, 2020). На таких диаграммах хорошо видны тенденции изменения общих параметров минералообразующих флюидов и выбросы (резкие отклонения от общей тенденции).

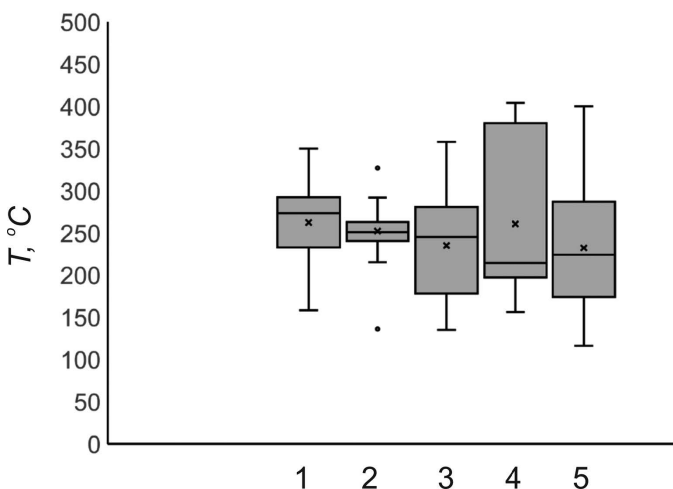


Рис. 57. Диаграмма размаха для величин температур гомогенизации флюидных включений в кварце разных эпиптермальных месторождений золота северо-востока России. Линия в боксе – медиана, крестик – среднее значение, точки – выбросы. Длина нижнего «уса» рассчитана как разность первого квартиля и полутора межквартильных расстояний; длина верхнего – как сумма третьего квартиля и полутора межквартильных расстояний

### Графики

Результаты исследований флюидных включений часто очень полезно бывает представлять в виде графиков (или диаграмм) взаимной зависимости двух параметров. Часто приводят графики зависимости температур и давлений, температур и концентраций солей и многие другие (рис. 58). Такие графики полезны не только для осмысления полученных данных термометрических измерений, которые трудно обдумывать, имея только цифры в таблице. Часто такие диаграммы позволяют наглядно изобразить основной вектор изучаемого процесса и показать наличие геохимических барьеров или роль изменения определенных параметров в образовании различных минеральных ассоциаций (вскипание, падение температуры, смешение растворов различной природы и др.).

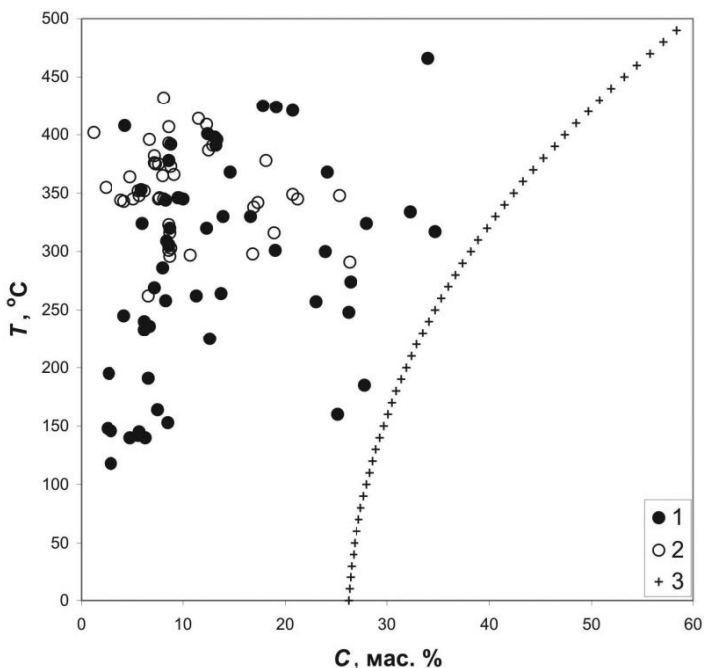


Рис. 58. Зависимость изменения концентрации солей от температуры для рудообразующих флюидов Теремкинского месторождения. 1 – водный флюид; 2 – гетерогенный флюид; 3 – кривая насыщения системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

### **Киносъемка процессов во включениях**

В связи с тем, что включения растворов и расплавов – это, в сущности, природные микроавтоклавы с прозрачными стенками, их можно изучать под микроскопом не только в статическом состоянии при комнатной температуре, но и следить за протеканием процессов, происходящих в них при изменении температуры. Наблюдения за динамикой фазовых превращений во включениях в широком диапазоне положительных и отрицательных температур дают дополнительные, весьма важные сведения о характере загерметизированных в них компонентов. Наблюдения Н.П. Ермакова за изменением соотношения фаз во флюидных включениях при нагревании

привели его к открытию типов и подтипов гомогенизации флюидных включений.

В настоящее время имеется удобная аппаратура и разработаны методики исследования флюидных включений минералообразующих сред в области положительных и отрицательных температур. Исследования динамики процессов и явлений в микросистемах флюидных включений при изменении температуры позволяют получать дополнительный фактический материал об особенностях компонентов, законсервированных во флюидных включениях.

Все отснятые фильмы наглядно демонстрируют, что флюидные включения в минералах являются сложными многокомпонентными микросистемами. Фильмы показывают, что в природных закрытых микросистемах при их нагревании и охлаждении совершаются разнообразные фазовые превращения, по характеру которых можно судить о свойстве заключенных в них компонентов. В частности, на киноплёнке впервые были зафиксированы процессы захвата капли маточного раствора, его консервация и образование первичного включения в микроминерале. Эти кадры являются первым экспериментальным подтверждением умозрительных предположений Сорби о механизме образования первичных включений в минералах. Эти кинофильмы используются в учебном процессе на геологическом факультете МГУ, а также демонстрировались на всесоюзных и международных конференциях. Отечественными и зарубежными исследователями фильмы были приняты с большим интересом.

## **ГЛАВА 7. ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Исследования включений минералообразующих сред позволяют получить информацию об особенностях многих геологических процессов. В этой главе будет в качестве иллюстрации к описанию методов термобарогеохимии рассказано о некоторых результатах применения методов исследования флюидных включений к изучению различных геологических обстановок и основных природных процессов. Конечно, возможности использования методов термобарогеохимии гораздо шире, чем это можно изложить в любой работе. Ограниченный объем издания не позволяет рассказать даже о сотой доле всех исследований. Поэтому мы скажем лишь о наиболее интересных с точки зрения авторов аспектах этой темы, выбор которых не может быть полностью объективным.

### **Магматические процессы**

Минералы магматических горных пород обычно содержат включения силикатных расплавов, иногда включения магматического флюида и вторичные водно-солевые флюидные включения. Исследованиям включений магматического расплава посвящено множество статей и ряд книг, среди которых можно выделить работы сибирских исследователей (Базарова и др., 1975, Косухин и др., 1984, Симонов, 1993) и книгу Ф.Г. Рейфа (1990), которые посвящены гранитоидным породам. Включения магматических расплавов позволяют получить сведения о физико-химических параметрах кристаллизации интрузивных и эффузивных пород.

Методы анализа химического состава включений силикатных расплавов активно используются для изучения химического состава природных магматических расплавов, поскольку изучение составов интрузивных пород часто неполные сведения, из-за того, что летучие компоненты расплавов не сохраняются. Методы термобарогеохимии позво-

ляют наблюдать непосредственно под микроскопом процессы ликвации силикатных расплавов различного состава и отделения от силикатного расплава сульфидных или солевых расплавов. Однако наиболее интересным аспектом изучения магматических включений является изучение состава и концентрации летучих компонентов в расплавах. Изучение включений магматических расплавов позволяет визуально оценить количество воды в расплаве (рис. 59) и даже оценить ее концентрацию.

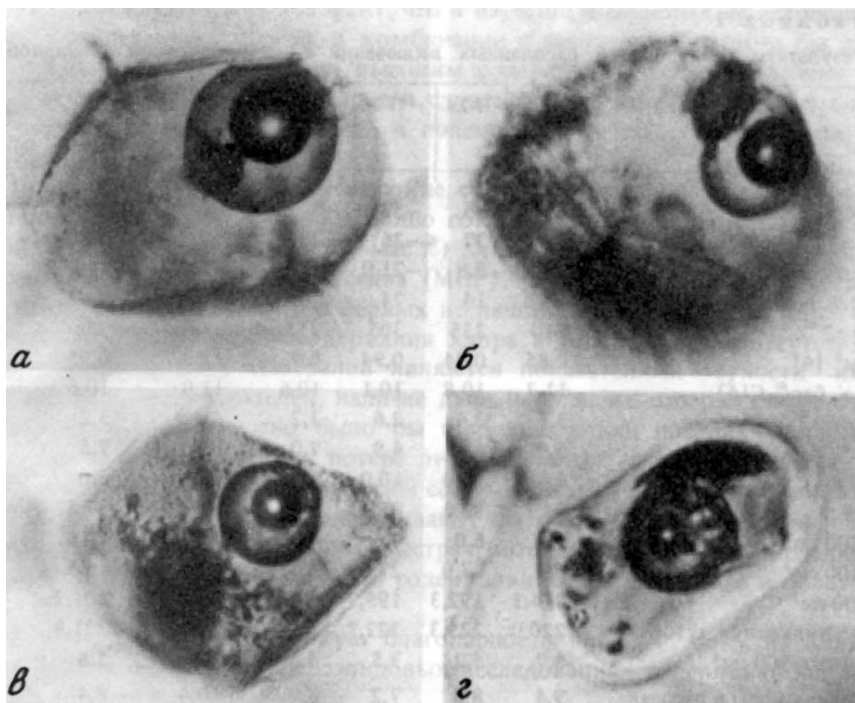


Рис. 59. Включения водонасыщенного силикатного расплава с плотной флюидной фазой (Наумов и др., 1987)

В настоящее время накоплено большое количество данных о физико-химических параметрах флюидов в магматических породах различного состава (рис. 60). Как видно на диаграмме, выше давлений 6000 бар вода практически исчезает

из состава флюида, а эти давления оценивались по включениям углекислотного флюида или флюида иного состава, не содержащего воды. Другая интересная закономерность – вода в качестве летучего компонента характерна для магматических пород кислого состава, а в расплаве пород, бедных кремнеземом, летучие компоненты представлены главным образом углекислотой. Впрочем, это не является незыблемым правилом. Исследования показывают, например, что при формировании гранитоидов Монголо-Охотской зоны флюид был смешанным (углекислота + вода) и  $\text{CO}_2$  играла важную роль во флюидно-магматических системах с разнообразным оруденением (Коваль, Прокофьев, 1998).

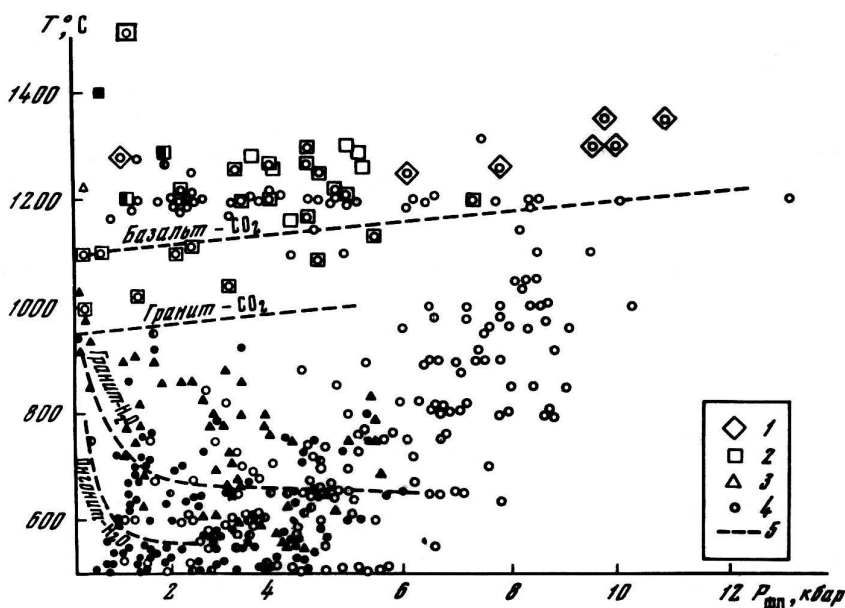


Рис. 60. Состав летучих компонентов и их физико-химические параметры в условиях магматических и метаморфических процессов (Коваленко, Наумов, 1988). 1 – мантийные нодулы, 2 – базальты, 3 – граниты, 4 – флюид.

Пустые значки – углекислота, залитые – вода



## Гидротермальные процессы

Обычно магматическая деятельность сменяется постмагматическими гидротермальными процессами. Однако бывают гидротермы и другой природы (например, метаморфической). Гидротермальные процессы сформировали многообразные по типам и генезису гидротермальные месторождения полезных ископаемых (Смирнов, 1982). Минералы гидротермальных рудных жил могут содержать многофазовые включения рассолов, трехфазовые включения газонасыщенных растворов, двухфазовые включения разбавленных растворов и газовые включения (малоплотные включения водяного пара и высокоплотные включения различных газов). Информативность исследований флюидных включений для изучения гидротермальных рудных месторождений очень велика и окупает все затраченные усилия (Реддер Э., 1987 и др.). Уже простое прослеживание изменения суммарной концентрации солей и эвтектик в зависимости от температуры гомогенизации позволяет выявить важные особенности гидротермального процесса для некоторых типов месторождений и высказать предположения о природе рудообразующего флюида. В более сложных случаях (системы с растворенными газами или высокоминерализованными рассолами) необходимо расширять количество изучаемых закономерностей для выявления геолого-геохимических особенностей процесса. Данные о температурах кристаллизации минералов с известным изотопным составом используются при расчетах изотопного состава флюида. В то же время использование данных исследования флюидных включений позволяет изучать многие аспекты рудообразования. Мы приведем лишь некоторые примеры применения термобарогеохимии в изучении гидротермальных рудных месторождений.

*Изучение факторов рудоотложения.* Включения минералообразующих флюидов в минералах руд характеризуют обстановки отложения рудного вещества. Однако, изучая динамику изменения физико-химических параметров и состава флюидов в пространстве и во времени, можно выяснить при-

чины, приведшие к уменьшению растворимости рудных элементов в гидротермальном флюиде и формированию промышленного оруденения. Принято считать, что падение температуры является ведущим фактором осаждения металлов. Однако это не всегда верно. Многие исследователи показали огромную роль в рудоотложении явлений гетерогенизации флюидов (Реддер, 1987, и др.). Изучение состава флюида на Олимпиадинском месторождении золота в углеродистых породах показало, что от подрудных пород к надрудным изменение во флюиде соотношения углекислоты и метана: в подрудных преобладает углекислота, а в надрудных – метан (Прокофьев и др., 1994). Во флюидных включениях в минералах богатых руд количество этих газов сильно варьирует и во флюиде обнаруживается высокоплотный азот (рис. 61). Это позволило сделать вывод о существовании восстановительного геохимического барьера, с которым реагировали богатые углекислотой золотоносные гидротермальные флюиды, вызывая изменение азотсодержащих органических соединений.

*Выявление источников флюидов.* Изучение флюидных включений может помочь в некоторых случаях при установлении источника рудообразующих флюидов. Особенно актуально это бывает при изучении гидротермальных месторождений, связанных с магматизмом. Изучение флюидных включений в минералах магматических пород, метасоматитов и руд иногда дает возможность проследить эволюцию флюидов от момента отделения от магматического очага до формирования гидротермальных руд. Исследование вторичных флюидных включений в магматическом кварце позволило связать с магматическим источником даже эпитеральные жилы месторождения Банска Штьявница (Прокофьев и др., 1992), проследив изменение температур, концентраций солей и давлений от магматического очага до области формирования рудных жил (рис. 62). Как видно из рисунка, наблюдается непрерывный переход всех параметров от области существования магматического очага до границ существования рудных

жил, что может служить прямым доказательством их генетической связи.

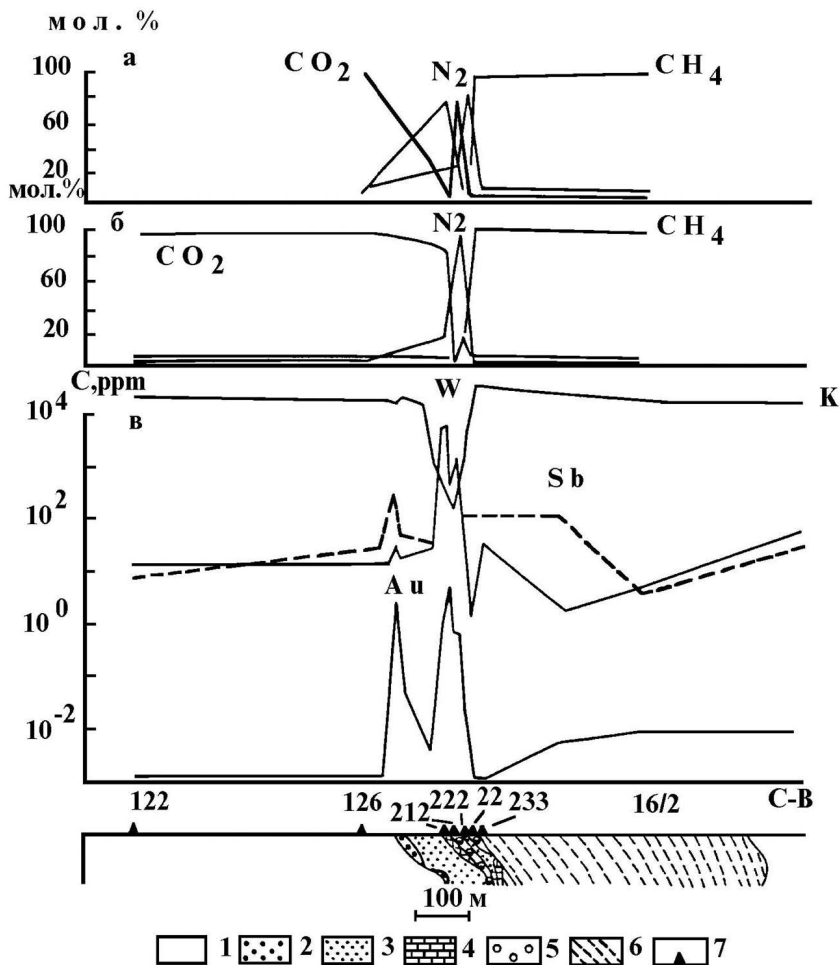


Рис. 61. Содержания CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub> в газовых флюидных включениях в кварце по данным раман-спектрометрии (а) и криометрии (б), а также концентрации Au, Sb, W и K в породах (в) по разрезу вкострости рудоносной зоны Олимпиадинского месторождения

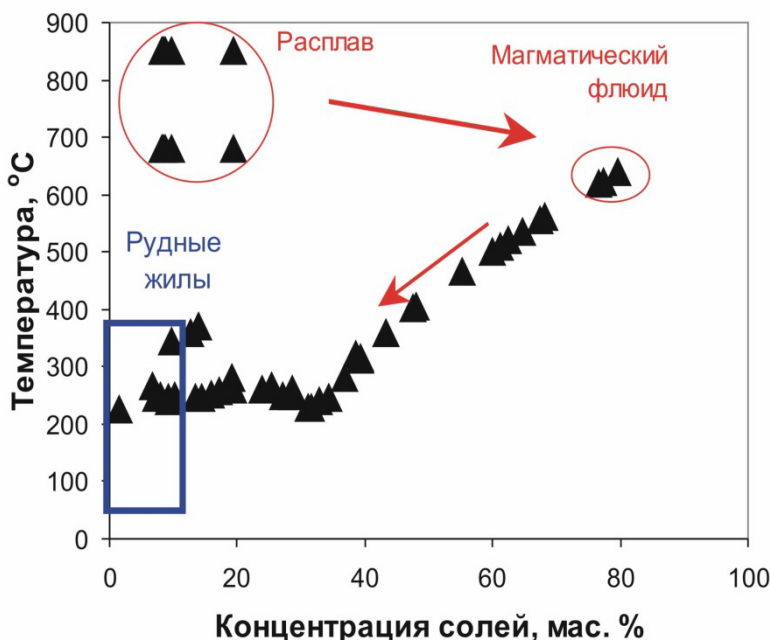


Рис. 62. Зависимость солености флюида от температуры в флюидно-магматической системе месторождения Банска Штьявница (Словакия). Треугольники – данные по первичным и вторичным флюидным включениям в кварце гранодиоритов; треугольники в кружке – область магматического флюида (показана как отношение хлоридов к воде во флюиде расплавленных включений); прямоугольник – область формирования рудных жил. Стрелками показан общий ход процесса

*Систематика гидротермальных месторождений по степени гидродинамической открытости-закрытости рудообразующих систем.* Использование температур гомогенизации флюидных включений в кварце руд для целей систематики гидротермальных месторождений золота не слишком результативно из-за широкого интервала значений и перекрытия по этому параметру месторождений различных генетических типов: эпитермальных, магматогенных, метаморфогенных и др. (рис. 63).

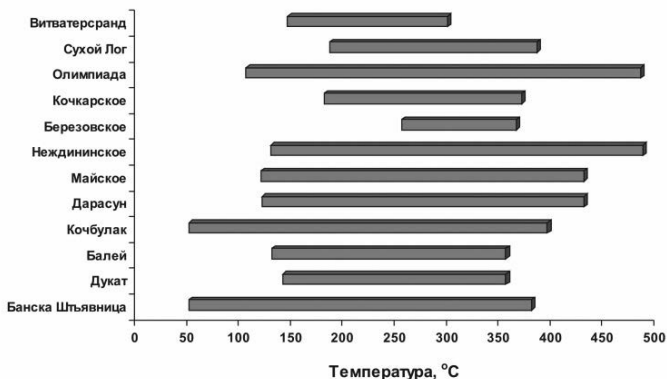


Рис. 63. Температурные интервалы формирования крупных месторождений золота различных генетических типов (Прокофьев, 2000, с дополнениями)

Суммарная концентрация солей во флюиде тоже не очень согласуется с геологической обстановкой (рис. 64). В то же время величины максимальных давлений закономерно увеличиваются с увеличением глубины формирования руд (рис. 65), что можно использовать как признак отнесения изучаемых объектов к определенной генетической группе.

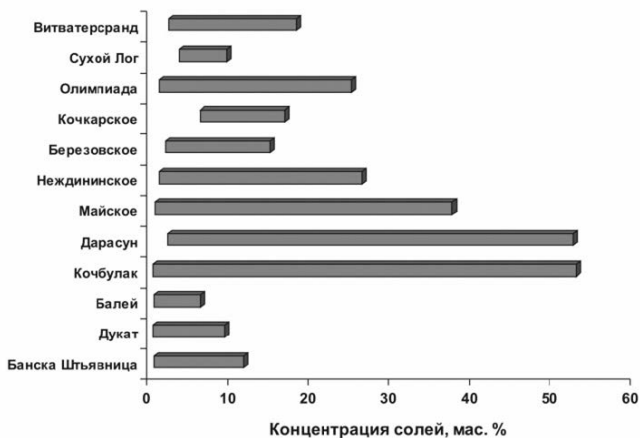


Рис. 64. Диапазоны концентрации солей в рудообразующем флюиде крупных месторождений золота различных генетических типов (Прокофьев, 2000, с дополнениями)

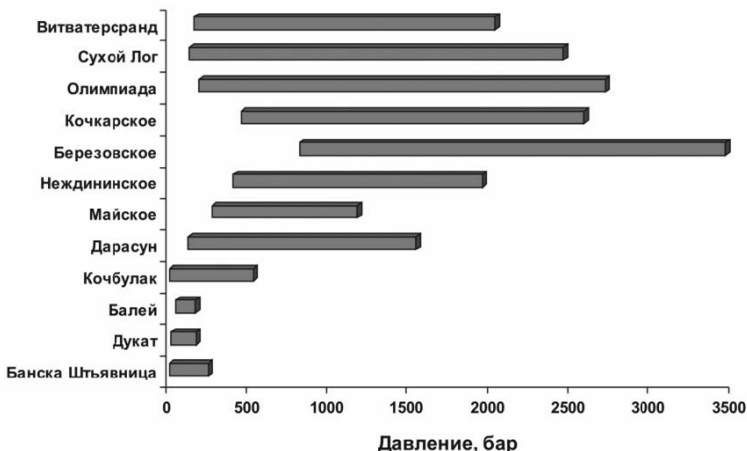


Рис. 65. Интервалы давлений при формировании руд крупных месторождений золота различных генетических типов (Прокофьев, 2000, с дополнениями)

Расчет давлений по гетерогенному флюиду как суммы парциальных давлений газов и паров воды позволяет использовать эти значения в целях систематики гидротермальных месторождений, соотнеся величины общего давления во флюиде с давлением водяного пара в системе (как с эталонным параметром системы, зависящим главным образом от температуры).

Изучение представительной группы крупных гидротермальных месторождений золота (более 30) разных генетических типов показало, что величина отношения  $P_{\text{общ.}}/P_{\text{воды}}$  (рис. 66) согласуется с принятой у геологов классификацией по уровню глубины формирования (приповерхностные, субвулканические и глубинные месторождения (Прокофьев, 2000)). Для приповерхностных обстановок минералообразования величина отношения  $P_{\text{общ.}}/P_{\text{воды}}$  («показатель закрытости системы») изменяется главным образом в интервале значений 1-2, для субвулканических – в интервале 2-20, а для глубинных в основном превышает 20 и может достигать 150.

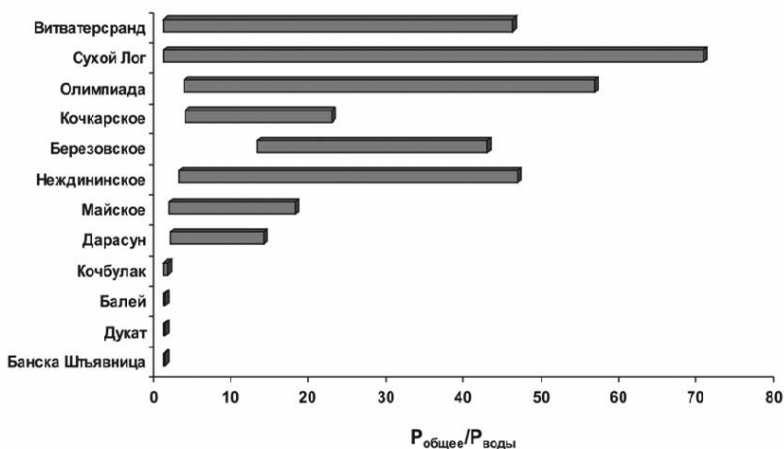


Рис. 66. Диапазоны величин отношений  $P_{общ.}/P_{воды}$  для крупных месторождений золота различных генетических типов (Прокофьев, 2000, с дополнениями)

Конечно, это отношение очень изменчиво и связано с общей тектонической обстановкой и проницаемостью путей движения рудообразующих флюидов. В глубинной обстановке, при наличии открытых полостей в достаточно крепких породах в принципе возможно наличие низких давлений флюида (как, например, в миаролах пегматитов при снижении температур), поэтому для целей систематики гидротермальных систем пригодны прежде всего максимальные значения. Следует также помнить, что данный параметр применим только к нагретым системам и все обсуждаемые значения лежат в области температур выше  $100^{\circ}\text{C}$ , поскольку в более низкотемпературной области определение давления по флюидным включениям, как правило, невозможно. Очевидно, что с глубиной должна изменяться и гидродинамическая обстановка при рудоотложении. Согласно обстановкам глубинности выделяют следующие классы рудообразующих систем:

а) *Открытых систем*, руды которых образуются на поверхности или в открытых трещинах при низком давлении,

умеренной температуре, из разбавленных растворов с низкими концентрациями газов. Величины давлений не превышают гидростатического давления. Основной составляющей флюидного давления является давление водной составляющей, то есть общее давление во флюидной системе определяется давлением паров воды. Различия между объектами внутри класса проявляются наиболее контрастно при различных гидродинамических обстановках, фиксируемых по различному ходу изменения концентрации солей в процессе (уменьшению или увеличению). К этому классу относятся вулканогенные и эпitherмальные гидротермальные месторождения. Показатель закрытости системы изменяется преимущественно в диапазоне 1-2.

б) *Полуоткрытых систем*, формирующихся главным образом в субвулканических обстановках, при резких сменах открытия и закрытия трещин, вблизи источника тепла. Для месторождений этого класса характерны максимальные вариации всех параметров: температур, давлений, концентраций солей и газов. Давление может резко возрасти от величины гидростатического давления до величины литостатического давления и даже выше при тектоническом закрытии или кольтматации трещин (закупорке их выделившимся из флюидов минеральным веществом), а потом падать обратно при их открытии. Отличия объектов данного класса друг от друга проявляются главным образом в широте диапазона вариаций физико-химических параметров рудообразующего флюида (температуры, давления, суммарной концентрации солей), который зависит от близости источника тепла. По особенностям химического состава можно выделить два типа флюида, характерных для гидротермальных систем такого типа: слабогазонасыщенный (высокие концентрации газов в гидротермальном флюиде практически не встречаются) и газонасыщенный (высокие концентрации газов в рудообразующем флюиде обычны).

К этому классу, судя по опубликованным данным, относятся золото-порфировые, медно-порфировые, медно-



молибден-порфиновые, олово-порфиновые, субвулканические и субэпитеpmальные месторождения. Показатель закрытости системы изменяется преимущественно в интервале 1-20.

в) *Закрытых систем*, которые могут формироваться на разных глубинах без тектонической связи с поверхностью. Величины температур формирования месторождений этого класса могут достигать высоких значений, равно как и величины давлений и концентраций растворенных газов. Концентрация солей умеренная или низкая, от 18 до 1 мас. % экв. NaCl. Величина давления, как правило, соответствует величине литостатического давления или превышает его. Основной составляющей флюидного давления является давление газовой составляющей. Объекты этого класса различаются между собой прежде всего набором газовых компонентов, часто связанному как с составом вмещающих оруденение пород, так и с разными источниками гидротерм. К этому классу относятся орогенные месторождения золота, а также метаморфогенные и плутоногенные объекты. Величина показателя закрытости изменяется от 1 до >100, причем большинство его значений превышает 20.

Следует помнить, что, как и все физико-химические параметры, это отношение наиболее показательно для флюидов самых ранних стадий, поскольку к концу процесса различия между гидротермальными системами разных типов сближаются (рис. 67). Следует заметить, что давление флюидов в общем случае может превысить величину литостатического давления только на величину, соответствующую прочности вмещающих пород. При более высоком флюидном давлении происходит гидроразрыв, – взламывание покрышки недеформированных пород с образованием новых разрывных нарушений или подновлением старых трещин, в том числе содержащих ранее образованные рудные жилы. Благодаря этому процессу флюиды получают возможность подниматься на более высокие уровни.

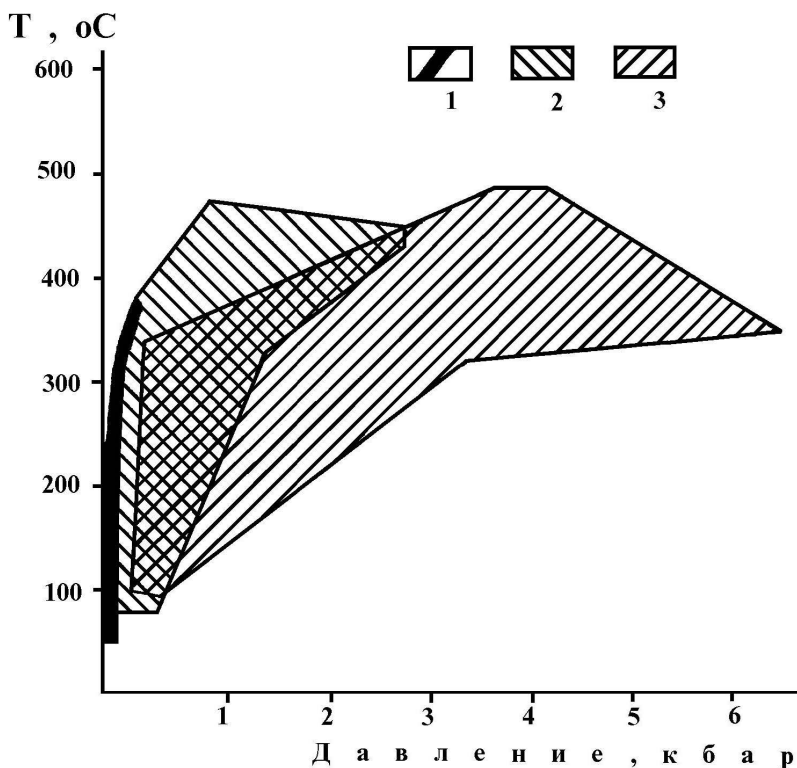


Рис. 67. Поля существования гидротермальных систем различных типов в осях температура – давление (1 – открытые, 2 – полуоткрытые, 3 – закрытые) (Прокофьев, 2000)

### Обстановки глубинного петрогенезиса

Физико-химические параметры, существующие в нижних слоях земной коры и верхней мантии, изучают по образцам пород и минералов, главным образом поднятых магматическими процессами с больших глубин мантийным ксенолитам глубинных пород в базальтах, кимберлитах и карбонатитах. Много данных получено путем изучения минеральных ассоциаций и применения геотермометров и геобарометров, основанных на изменениях составов сосуществующих минеральных ассоциаций. В то же время включения минералообразующей среды также предоставили достаточно

много ценной информации о глубинных физико-химических условиях. В минералах глубинных образований встречаются включения флюидов высокой плотности (главным образом плотной углекислоты), включения силикатных и сульфидных расплавов. В качестве примера можно привести результаты исследования шпинелевого лерцолита из Германии (Соловова и др., 1990). В оливине и клинопироксене из этой породы были обнаружены флюидные включения, содержащие углекислоту высокой плотности. В некоторых таких флюидных включениях при охлаждении наблюдался переход углекислоты из жидкой фазы в твердую фазу и обратно в отсутствие газовой фазы. Плотность углекислоты в таких включениях была не меньше (а скорее всего больше) плотности кристаллической углекислоты ( $1.43 \text{ г/см}^3$ ). Оценка давлений углекислотного флюида такой плотности дают величины выше 20 кбар при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , которые вполне согласуются с оценками полей стабильности минеральных ассоциаций.

### **Метаморфические процессы**

Процессы метаморфизма обычно подразделяют на три группы: метаморфизм низкой степени (зеленосланцевая и цеолитовая фация), средней степени (кристаллические сланцы и амфиболиты) и высокой степени (гнейсы, гранулиты и эклогиты). В минералах пород низкой степени метаморфизма часто встречаются включения водных растворов, газонасыщенных или с углеводородами, и существенно газовые включения. В минералах пород средней степени метаморфизма встречаются главным образом включения плотных газов: флюидные включения водно-солевых растворов очень редки и представлены реликтами рассолов. В минералах пород высокой степени метаморфизма встречаются как флюидные включения газов повышенной плотности, так и включения расплавов (силикатных и солевых). При изучении метаморфических пород активно используются методы термобарогеохимии. На эту тему опубликовано множество статей и не-

сколько монографий, среди которых можно выделить книги А.А. Томиленко и В.П. Чупина (1983) и Н.В. Бердникова (1987). Вопросы, которые решаются с помощью методов исследования флюидных включений, крайне разнообразны. Термобарогеохимия позволяет устанавливать химический состав летучих в метаморфических породах и их природу. Опубликовано много работ, посвященных реконструкции эволюции физико-химических параметров метаморфизма во времени и пространстве. Изучение флюидных включений может дать информацию о слоях эвапоритов, исчезнувших при метаморфизме (по наличию в породах зон минералов, содержащих флюидные включения хлоридных рассолов). Термобарогеохимические исследования применяются при изучении истории поднятий пород и перемещениям блоков по тектоническим нарушениям. Такого рода информация имеет не только теоретический интерес, но находит применение, скажем, при выборе мест для строительства атомных электростанций и ядерных реакторов. Имеется важный промышленный тип золоторудных месторождений зеленокаменных поясов, генезис которого связывают с процессами метаморфизма. Методы исследования флюидных включений позволяют узнать важные особенности рудообразующих процессов – понять главные факторы мобилизации и отложения рудных компонентов, оценить концентрацию их в рудообразующих флюидах, выявить пути движения рудоносных гидротерм. Поскольку с увеличением степени метаморфизма количество включений водных растворов резко падает, то возможности их использования для оценок температур кристаллизации пород тоже сильно сокращаются. В то же время в метаморфических породах часто встречаются включения плотных газов, которые можно использовать для оценки давлений путем построения изохор. Поэтому часто при изучении метаморфических пород температуру их формирования оценивают по минералогическим термометрам и используют ее для оценки давлений с помощью изохор, построенных по плотностным свойствам существенно газовых включений.

## Процессы осадконакопления и диагенеза

В осадочных процессах редко образуются кристаллы, а если образуются, то размеры их очень мелкие, так что пригодные для исследования флюидные включения крайне редки. Тем не менее, и для исследования осадочных пород находят применение методы термобарогеохимии. При изучении обломочных горных пород флюидные включения используются для определения природы той горной породы, которая послужила источником обломков. Таким способом могут определяться источники обломков коренных пород, что используется в палеотектонических построениях, а также при изучении россыпных месторождений.

Более широкое поле деятельности для методов термобарогеохимии имеется при изучении хемогенных осадочных пород. В процессах хемогенного осаждения происходит рост кристаллов, и кристаллы эти захватывают микропорции минералообразующего раствора. Как правило, такие процессы происходят при температурах ниже 50°C и включения в образующихся минералах однофазовые, содержащие водный раствор с растворенными минеральными солями и газами. Изучение состава растворов флюидных включений позволяет исследовать особенности процессов формирования хемогенных осадочных пород, с которыми могут быть связаны процессы формирования определенных типов месторождений полезных ископаемых (фосфоритов, месторождений марганца и др.). Особенно широко изучаются флюидные включения в минералах соляных отложений, поскольку в них встречается большое количество флюидных включений, и часто – крупного размера. Термобарогеохимия дает информацию не только об условиях образования соленосных толщ, но и об их преобразованиях, вызванных внедрением в эти толщи интрузивных тел. Минералы соляных отложений в непосредственной близости от даек основного состава часто содержат включения углекислоты высокой плотности. Процессы образования соляных куполов, как показывают исследования флюидных включений (Корытов и др., 2003), могут быть вы-

званы гидротермальной деятельностью, которая улучшает пластичность соляных толщ и облегчает внедрение соляного купола в вышележащие породы. Гидротермальные флюиды при этом могут формировать в соляном куполе или вокруг него различные месторождения (типа Никитовского месторождения ртути или месторождений оптического флюорита Таймыра).

Физико-химические параметры диагенетических процессов изменения пород также могут изучаться методами термобарогеохимии. Особенно интересны и разнообразны флюидные включения в диагенетических минералах из пород, богатых органикой. Как правило, они содержат газообразные, жидкие и твердые углеводороды. Исследования таких флюидных включений могут быть использованы при изучении генезиса месторождений нефти и природного газа.

Много полостей, заполненных палеоатмосферой – аналогов флюидных включений – есть в янтаре, сере, минералах пещерных термальных источников, а также в пузырьках воздуха во льду долгоживущих ледников. Изучение состава этих флюидных включений дает информацию о химическом и изотопном составе компонентов атмосферы в относительно недавнем прошлом, что позволяет изучать тенденции в изменении состава атмосферы и использовать эти данные для глобальных климатических прогнозов.

### **Внеземные объекты**

Материальные объекты, имеющие внеземную природу, представляют большую ценность для исследований благодаря своей уникальности. Пока людям доступны только тектиты, метеориты и образцы лунных пород, добытые в ходе космических исследований. Внеземного вещества на Земле мало, и оно тщательно изучается всеми возможными методами для получения информации о составе и происхождении солнечной системы. Включения минералообразующих сред были обнаружены в стеклах тектитов, в минералах метеоритов и в минералах пород Луны. В стеклах тектитов были обнаружены

газовые включения малой плотности, которые содержали воздух, близкий по составу к атмосферному. В минералах метеоритов встречаются включения силикатных расплавов и капель расплавленных металлов, свидетельствующих о плавлении вещества метеоритов под действием высоких температур. Известны находки включений, содержавших два силикатных расплава с различным составом, которые свидетельствуют о явлениях несмесимости или ликвации. Кроме того, в минералах некоторых метеоритов были найдены водные флюидные включения с низкой температурой гомогенизации (около 200°C). О природе этих включений пока нет общепринятой точки зрения, хотя существует масса гипотез.

В минералах пород Луны были обнаружены и исследованы включения силикатного расплава. По составу расплавы эти являются базальтовыми, с очень малым количеством натрия и калия, иногда содержат капли сульфидного расплава. Нередко встречаются явления несмесимости силикатных расплавов, обусловленные большой разницей в содержаниях железа. Встречаются также газовые включения малой плотности, в которых не удалось обнаружить следы воды или углекислоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение вспомним, что флюидными включениями занимались задолго до Н.П. Ермакова выдающиеся геологи А.П. Карпинский и В.И. Вернадский. Вероятно, обремененные кучей обязанностей они не имели возможности заняться ими вплотную, но каждый из них призывал молодых коллег уделить им самое пристальное внимание.

А.П. Карпинский писал в 1880 г.: «Между разнообразными включениями в минералах особенный интерес представляют включения жидкостей, не без основания принимаемые нами за части той среды, в которой происходило образование этих минеральных веществ».

В.И. Вернадский во втором томе своей знаменитой «Истории минералов земной коры» писал в 1933 г.: «Включения – требуют сейчас самого настойчивого, систематического изучения. Это изучение во многом изменит наши представления об истории природных вод в более глубоких участках земной коры. После работ Сорби прошло 60 лет, и с тех пор мощность нашей научной работы более чем удвоилась. Тот, кто возьмется за эту работу сейчас, имеет перед собой область огромных и важных достижений». Несмотря на значительный прогресс науки, это пожелание до сих пор остается актуальным.

Данная работа, конечно, не может охватить все многообразие флюидных включений и методов их исследования. Однако она дает определенную информацию, на базе которой можно приступить к собственным исследованиям. Читатель, серьезно заинтересовавшийся данной проблематикой, легко сможет найти в научной литературе много работ, посвященных разным аспектам исследований флюидных включений и применению таких методов к изучению различных геологических объектов. И хорошим подспорьем в этом может служить прилагаемый к настоящей работе список литературы. Наиболее полной по охвату литературы до 1984 г., а также по детальности и тщательности анализа проблем изучения и ин-



терпретации данных изучения флюидных включений является классическая монография Э. Реддера, русский перевод которой опубликован в 1987 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 540 с.

*Андрусенко Н.И., Хитаров Д.Н., Москалюк А.А.* Особенности химического состава рудообразующих растворов на золоторудных месторождениях // Тр. ЦНИГРИ. 1974. Вып. 114. С. 39-50.

*Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П. и др.* Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975. 232 с.

*Балицкий В.С., Прокофьев В.Ю., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Пентелей С.В.* Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти и их совместной миграции // Петрология. 2007. Т. 15. № 3. С. 227-240.

*Бердников Н.В.* Термобарогеохимия докембрийских метаморфических комплексов Дальнего Востока. М.: Наука, 1987. 118 с.

*Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16-27.

*Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

*Вернадский В.И.* История минералов земной коры. Т. 2, История природных вод, ч. 1, вып. 1, 1933; вып. 2, 1934.

*Вукалович М.П., Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 455 с.

*Долгов Ю.А.* Развитие техники и условия применения метода взрывания включений // Минералогическая термометрия и барометрия. М. 1965. 328 с.

*Ермаков Н.П.* Исследования минералообразующих растворов. Харьков: 1950. 460 с.

*Ермаков Н.П.* Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 376 с.

*Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.* Термобарогеохимия. М.: Недра, 1979. 272 с.

*Игнатьева И.Б., Миронова О.Ф., Пашков Ю.Н.* Методы изучения газовой фазы минералообразующих сред // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. С. 118-135.

*Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г.* Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. М.: Наука, 1990.

Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении ручных месторождений. М. 1982. 240 с.

*Калюжный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наукова думка, 1982. 240 с.

*Карпинский А.П.* О нахождении в минеральных веществах включений жидкого угольного ангидрида // Горный журнал. 1880. Т. 2. № 4-5, с. 95.

*Клевцов П.В., Леммлейн Г.Г.* Определение минимального давления образования кварца на примере кристаллов с Памира // Зап. Всес. минер. об-ва. 1959. Ч. 88. Вып. 6. С. 661-666.

*Коваль П.В., Прокофьев В.Ю.* Т-Р условия кристаллизации гранитоидов Монголо-Охотской зоны по данным исследования расплавных и флюидных включений // Петрология. 1998. Т. 6. № 5. С. 497-511.

*Корытов Ф.Я., Прокофьев В.Ю., Дзайнуков А.Б., Воинков Д.М.* Соляные купола, их генезис и полезные ископаемые // Известия. Секция наук о Земле РАЕН. 2004. Вып. 12. С. 51-62.

*Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чупин В.П.* Магматический этап формирования гранитных пегматитов. Новосибирск: Наука, 1984. 137 с.

*Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В.* Использование метода ICP MS при анализе состава рудообразующих флюидов // Вестник МГУ. Серия 4 Геология. 2006. № 4. С. 30-36.

*Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В.* Физико-химические основы прогнозирования постмагматического оруденения. М. 1981. 256 с.

*Леммлейн Г.Г.* Морфология и генезис кристаллов. М. 1973. 327 с.

*Лесняк В.Ф.* Основы анализа физико-химических свойств минералообразующих растворов по включениям в минералах. Львов: Изд-во Львовского университета, 1964. 219 с.

*Малинин С.Д., Куровская Н.А.* Исследование растворимости CO<sub>2</sub> в растворах при повышенных температурах и давлениях CO<sub>2</sub> // Геохимия. 1975. № 4. С. 547-550.

*Маслова И.Н.* Применение ультрамикрочимического метода анализа к исследованию состава растворов газожидких включений в минералах // Минералогическая термометрия и барометрия. М. 1965. 328 с.

*Малков М.П.* Справочник по физико-химическим основам криогеники. М.: Энергия, 1973. 392 с.

*Мельник Ю.П.* Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев: Наукова думка, 1978. 158 с.

*Мельников Ф.П.* Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды // Минералогическая термометрия и барометрия. М. 1968. Т. 2. С. 56-61.

*Мельников Ф.П., Свинтицкий И.Л., Юткин А.В.* Мультимедийный атлас включений в минералах на CD диске // Материалы XI Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 230-233.

Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. 210 с.

*Миронова О.Ф., Савельева Н.И., Икорский С.В. и др.* Сопоставление результатов валового анализа флюидных включений при разных методах извлечения газовой фазы // Геохимия № 1. 1985. С. 111-117.

*Наумов В.Б.* Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. Отв. ред. Лавров Н.П. М.: Недра, 1982. С. 85-94.

*Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

Наумов Г.Б., Салазкин А.Н., Миронова О.Ф., Савельева Н.И. Методы изучения флюидных ореолов при поисках гидротермальных руд. М.: Изд-во ГЕОХИ АН СССР. 1983. 75 с.

Пизнюр А.В. Основы термобарогеохимии. Львов, 1986. 199 с.

Прокофьев В.Ю. Геохимические особенности рудообразующих флюидов гидротермальных месторождений золота различных генетических типов (по данным исследования флюидных включений). Новосибирск: Наука, 2000. 192 с.

Прокофьев В.Ю., Афанасьева З.Б., Иванова Г.Ф., Буарон М.К., Мариньяк Х. Исследование флюидных включений в минералах Олимпиаденского Au-(Sb-W) месторождения (Енисейский край) // Геохимия. 1994. № 7. С. 1012-1029.

Прокофьев В.Ю., Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Барков Ф.П. Исследование с использованием ИК-микроскопии флюидных включений с углеводородами в искусственном кварце // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, Республика Коми, 22-24 июня 2005 г. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 194-196.

Прокофьев В.Ю., Борисенко А.С., Боровиков А.А., Кононов О.В. Состав высокотемпературных хлоридных рассолов: исследование флюидных включений во флюорите месторождения Тырнауз (Северный Кавказ) // Петрология и рудоносность регионов СНГ и Балтийского щита. Материалы международного (X Всероссийского) петрографического совещания «Петрография XXI века». Г. Апатиты, 20-22 июня 2005 г. Апатиты, 2005. Т. 3. С. 229-231.

Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Елень С. Эволюция флюидов Штьявницкой эпитеpmальной рудно-магматической системы в Центральной Словакии // Известия АН. Сер. геол. гич. 1992. № 9. С. 137-143.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 360 с. Т. 2. 632 с.

Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 181 с.

*Савельева Н.И., Наумов Г.Б.* Особенности вскрытия флюидных включений для определения их состава методом водной вытяжки // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. С. 109-117.

*Савельева Н.И., Прокофьев В.Ю., Долгоносов А.М. и др.* Использование метода ионной хроматографии при изучении анионного состава растворов флюидных включений // Геохимия. 1988. № 3. С. 401-408.

*Самойлов Я.П.* Минералогия жильных месторождений Нагольного кряжа. Материалы для геологии России. 1908. Т. 23. С. 13.

*Симонов В.А.* Петрогенезис офиолитов. Под ред. д.г.-м.н. Долгова Ю.А. Новосибирск: Наука, 1993. 247 с.

*Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М. 1982. 669 с.

*Смит Ф.Г.* Геологическая термометрия по включениям в минералах. М. 1956. 166 с.

*Соловова И.П.* Мантийные магмы и флюиды по результатам изучения включений в минералах. Дисс. ...докт. геол.-мин. наук. Москва, 2005. 350 с.

*Соловова И.П., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Гирнис А.В., Гужова А.В.* История формирования шпинелевого лерцолита (Драйзер Вахерт, ФРГ) по данным изучения микровключений // Геохимия. 1990. № 10. С. 1400-1411.

*Сорби Г.* Микроскопическая структура кристаллов, указывающая на происхождение минералов и пород. Лондон, 1858. 499 с.

*Томиленко А.А., Чупин В.П.* Термобарогеохимия метаморфических комплексов. Новосибирск: Наука, 1983. 201 с.

*Хитаров Д.Н.* Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидкой фазы включений в минералах с помощью водных вытяжек // Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968. Т. 2. С. 76-80.

*Хитаров Д.Н.* Значение и современное состояние методов анализа валового состава жидкой фазы включений // Ис-

пользование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М. 1982. С. 25-31.

*Хитаров Д.Н., Сущевская Т.М.* Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. С. 80-109.

*Audetat A., Gunter D., Heinrich C.A.* Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V. 64. №. 19. P. 3373-3393.

*Bakker R.J.* Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusions data and for modeling bulk fluid properties // *Chemical Geology*. 2003. V. 194. P. 3-23.

*Becker S.P., Fall A., Bodnar R.J.* Synthetic fluid inclusions. XVII. PVTX properties of high-salinity H<sub>2</sub>O-NaCl solutions (>30 wt. % NaCl): Applications to fluid inclusions that homogenize by halite disappearance from porphyry copper and other hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.* 2008. V. 3. № 3. P. 539-554.

*Bischoff J.L.* Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H<sub>2</sub>O solutions: a PVTX summary from 300°C to 500°C // *American Journal of Science*. 1991. V. 291. April. P. 309-338.

*Bodnar R.J. & Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions // *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Edited by: Benedetto De Vivo & Maria Luce Frezzotti. Pontignano-Siena. 1994. P. 117-130.

*Borisenko A.S., Borovikov A.A., Reif F.G.* Analysis of fluid inclusions using modern techniques and problems of data interpretation // *Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margins: Proceedings of the Interim IAGOD Conference, Vladivostok, 1-20 september 2004*. Vladivostok: Dalnauka, 2004. P. 281-283.

*Brown P.* FLINCOR: a computer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data // *American Mineralogist*. 1989. V. 74. P.1390-1393.

*Brown P.E. & Lamb W.M.* P-V-T properties of fluids in the system H<sub>2</sub>O±CO<sub>2</sub>±NaCl: New graphical presentations and impli-

cations for fluid inclusion studies // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. V.53. №6. P. 1209-1222.

*Claypool G.M., Kaplan J.R.* The origin and distribution of methane in marine sediments // *Natural gases in marine sediments*. New York and London: Plenum Press, 1974. V. 3. P. 132.

*Danyushevsky L.V., Della-Pasqua F.N., Sokolov S.* Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 138. P. 68-83.

*Darling R.S.* An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluid inclusions: Implications for P-T-isochore location // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. P. 3869-3871.

*Dhamelincourt P., Beny J.M., Dubessy J., & Poty B.* Analysis of fluid inclusions by the Raman microprobe MOLE // *Bull. Mineral.* 1979. № 102. P. 600-610.

*Driesner T., Heinrich C.A.* The system H<sub>2</sub>O–NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X<sub>NaCl</sub>: *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 71, p. 4880-4901.

*Dubessy J., Poty B., Ramboz C.* Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis on fluid inclusions // *Eur. J. Mineral.* 1989. № 1. P. 517-534.

Fluid inclusions: Applications to Petrology. Eds. Hollister L.S. and Crawford M.L. *Mineral. Assoc. Canada Short Course Handbook*. 1980. V. 6. 304 p.

*Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 2012. V. 112. P. 1-20.

*Kamenetsky V.S., van Achtebergh E., Ryan C.G., Naumov V.B., Terrence P.M., and Davidson P.* Extreme chemical heterogeneity of granite-derived hydrothermal fluids: An example from inclusions in a single crystal of miarolitic quartz. *Geology* 2002; 30. P. 459-462.



*Pintea I., Udubaşa S.S., Latan E.L., Berbeleac I., Bîrgăoanu, Ciobotea-Barbu O.C., Ghinescu E.* Microthermometry and Raman spectroscopy of fluid and melt inclusions in the alpine porphyry copper deposits from Romania: insights on micrometallogeny. *Rom. J. Mineral Deposits*. 2019. 92. 1-2. P. 9-32.

*Potter II, R.W.* Pressure corrections for fluid inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O. *US Geol. Survey. J.* 1977. Res. 5. P. 603-607.

*Potter II, R.W., Clynne M.A., & Brown D.L.* Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions // *Economic Geology*, 1978. 73. P. 284-285.

*Prokofiev V.Y., Baksheev I.A., Korytov F.Y., Touret J.* Immiscible fluids (CO<sub>2</sub>-brines) in optical fluorite, Nordvik-Taimyr, Russia // *Comptes Rendus Geoscience*. 2006. V. 338. I. 9. P. 617-623.

*Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L.* Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Economic Geology*. 2010. V. 105. № 2. P. 395-416.

*Prokofiev V.Yu., Kamenetsky V.S., Selektor S.L., Rodemann T., Kovalenker V.A., and Vatsadze S.Z.* First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for ore-forming processes // *Geology*. 2017. V. 45. № 1. P. 71-74.

*Prokofiev V. Yu., Naumov V.B.* Physicochemical Parameters and Geochemical Features of Ore-Forming Fluids for Orogenic Gold Deposits Throughout Geological Time // *Minerals*. 2020. V. 10 № 1. 50.

*Sourirajan S., Kennedy G.C.* System H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures: *American Journal of Science*. 1962. V. 260. P. 115-141.

*Thiery R., Kerkhof A.M. and Dubessy J.* vX properties of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> fluid inclusions: modeling for T < 31°C and P < 400 bars // *Eur. J. Miner.* 1994. №6. P. 753-771.



*Учебно-методическое пособие*

Прокофьев Всеволод Юрьевич  
Самсонов Алексей Андреевич

## ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ

*Издано в авторской редакции*

*Фото на обложке взято из статьи  
Kamenetsky V.S., van Achtenbergh E., Ryan C.G., Naumov V.B., Terrence  
P.M., and Davidson P. Extreme chemical heterogeneity of granite-derived  
hydrothermal fluids: An example from inclusions in a single crystal of  
miarolitic quartz. Geology 2002; 30. P. 459-462.*



Подписано в печать 10.03.2022.  
Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 12.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Диверпринт».  
125195, г. Москва, Ленинградское шоссе, д. 98, к. 3.