

Министерство природных ресурсов Российской Федерации
Российская Академия Наук
Российская Академия Естественных Наук
Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова
Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза
минерального сырья

ТРУДЫ
XII МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

14 - 18 ноября
2005



Александров
ВНИИСИМС

Министерство природных ресурсов Российской Федерации
Российская Академия Наук
Российская Академия Естественных Наук
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза
минерального сырья

ТРУДЫ

ХII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

14 - 18 ноября 2005 г.



Александров
ВНИИСИМС

**Труды XII Международной конференции по
термобарогеохимии.**

14-18 ноября 2005 г.

Александров: ВНИИСИМС, 2005. 224 с.

В сборнике представлены новые материалы по геохимии, минералогии, петрологии, и генезису месторождений полезных ископаемых, полученные в результате различных исследований флюидных включений в минералах.

ТРУДЫ

XII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

ПО ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

14-18 ноября 2005 года

Александров

Отпечатано с готовых оригинал-макетов в Александровской городской типографии
(ООО «Корад-М»)

601650, Александров, Владимирская обл., Красный переулок, 13
Заказ № 1242. Тираж 100 экз.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ КАК НАПРАВЛЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (НА ПРИМЕРЕ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ)

Г.И. Крылова¹, Е.В. Полянский¹, В.А. Крейсберг²

¹ВНИИСИМС, г. Александров, ²МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Основы методологии и научный ракурс задач

Технологическая термобарогеохимия (ТТбг) – это дисциплинарный раздел по изучению трансформации флюидных компонентов в процессах промышленного передела природного сырья. Главная цель ТТбг – решать задачи прикладного уровня по рационализации схем обогащения и направлениям или профилям использования разнообразных полезных ископаемых. Методология ТТбг должна предусматривать обеспечение надежности прогноза на реакции реликтовых включений минералообразующих сред (ВМОС) при отжигах, взаимодействиях их с агрессивными реагентами (кислотами, газами), поведения в условиях влияния электрических и магнитных полей и т.д. Большие масштабы перерабатываемых пород и минералов предполагают получение по ним усредненных (обобщенных) показателей качества. Потому в комплексе методов ТТбг должны превалировать такие, что позволяют соотносить получаемые данные с объемами используемого минерального сырья. Среди них особо важная роль отводится анализам газовой хроматографии (ГХА), микрохимии водных вытяжек (МВВА), масс-спектрометрии (М-СА), термозвуковой и вакуумной декрепитации (ТДА и ВДА) и др., выдающим результаты по суммарным содержаниям и валовому составу неоднородных флюидных компонентов, накопленных за всю историю формирования геологических объектов. Но и при всем этом должны обеспечиваться условия количественной оценки, т.е. измеряемости нужных параметров.

Креативно развиваться ТТбг может лишь опираясь, прежде всего, на весь багаж термобарогеохимических характеристик по ВМОС. Исходя из главной цели ТТбг – продуцировать технологические решения по оптимизации методов передела сырья, в ее методологии невозможно обойтись без обратных связей между ТТбг и научно-техническими дисциплинами ряда других сопряженных направлений. Таким образом, ТТбг должна выполнять роль связующего междисциплинарного звена на определенных этапах решения практических проблем по освоению минеральных ресурсов.

Большая вариабельность природных систем, содержащих ВМОС, обуславливает и многокритериальность задач по получению детерминированных показателей

(результатов) технологического значения. Для ТТбг необходимы сведения о морфологических разновидностях ВМОС, соотношениях по размерности, фазовом составе, концентрациях солей в растворах, о предельных температурах декрепитации и гомогенизации и проч. Одними из важных оказываются данные о распределении ВМОС (особенно – ГЖВ) в объеме матриц изучаемых веществ. В зависимости от того, какие ВМОС и где они концентрируются (в залеченных трещинах, по границам зерен, приурочены ли к петроструктурным неоднородностям, дислокациям, определенным генерациям минерала), зависит степень их вскрываемости при деструкции горных масс в связи с подготовкой необходимых для дальнейшего передела концентратов. Выяснить кооперативное влияние ВМОС при подготовке промышленной продукции придется путем поиска функциональных, или хотя бы корреляционных зависимостей между не всегда ясными фактами. Но начальные этапы нашего незнания, противоречий и парадоксов будут, конечно, сужаться при умении комплексировать традиционные термобарогеохимические и физико-химические методы изучения результатов технологических процессов. Только обладая всем комплексом исходных и производных характеристик можно создавать стратегически направленные концептуальные программы по оптимизации технологий или хотя бы отдельных методов некоторых видов передела сырьевых ресурсов. Применяя принципы дедукции и индукции ТТбг тогда будет способна обеспечивать непрерывность в системном изучении ВМОС и применении вытекающих из этого следствий, влияющих на потребительскую ценность определенных природных образований.

Наиболее необходима ТТбг для тех производственных процессов, где важно знать влияние летучих компонентов или остатков ВМОС на качество конечной продукции. Но есть и случаи, когда они должны учитываться как экологически вредные вещества, сопровождающие промышленную переработку, например, некоторых типов пегматитов или других пород. Очевидно, применение ТТбг наиболее актуально для технологических процессов нерудного (не металлоносного) сырья. Однако, оно добывается как полезный попутный продукт и при освоении месторождений рудных полезных ископаемых. Значит, область применения ТТбг достаточно велика, и задачи в ней оказываются разными. Так, например, при облагораживании единичных образцов корундов важно знать всего лишь как велики в них содержания углекислоты в ГЖВ, т.к. при отжигах с $T = 1500-1700^{\circ}\text{C}$ в восстановительных средах углерод восстанавливается до графита, ухудшая цветовую гамму потенциально ювелирных камней. Напротив, при производстве в массовом порядке стекол надо знать, как удалить все летучие компоненты, поскольку они – главные источники браков,

создающих пузырчатость или т.н. «мошку» в конечных изделиях и прочие нежелательные свойства. Частично задачи ТТбг и пути их решения можно рассмотреть на примере кварцевой отрасли. ВНИИСИМС с ней особенно тесно связан, имея статус головной научной организации, участвующей в изучении и промышленном освоении кварцевого сырья из разного генезиса объектов на территории СНГ.

Обзор по проблематике и применяемым методам ТТбг в кварцевой отрасли

Кварц – исключительно благодатный минерал, на котором сделано немало научных и технических открытий. Кварцевым сырьем считаются монокристаллы с пьезооптическими свойствами и массивные образования из жил, пегматитов, силекситов и кварцитов. Из совершенного (по отсутствию дефектов и ВМОС) кристаллосырья изготавливаются детали к приборам, где используются уникальные свойства такого горного хрусталя. Прочие химически относительно чистые кварцы, как термо-, кислото-, радиационно-стойкие материалы предназначаются для вылавки технических стекол, широко применяемых в электронной промышленности, для варки оптических или многокомпонентных стекол, как шихты для выращивания – синтеза монокристаллов, как материал к спецкерамике, для получения кристаллического Si и т.д. Особенно дефицитен кварц плавочного назначения [7, 8], т.к. к нему предъявляются исключительно жесткие требования как по составу элементов-примесей (ЭП), так и по содержаниям летучих компонентов, что составляют его газонасыщенность (ГН). Именно ГН является «пропускным баллом» при сертификации кварцев на высокоценный плавочный или на пригодный лишь на варку, или шихту, что по их стоимости различается не менее чем на порядок. Обоснование возможностей обогащения природных кварцев с гарантированным получением из них промышленных продуктов с определенным качеством, и есть проблема ТТбг.

Изучение кварцевого сырья, как и всякого другого, осуществлялась по методике формационно-генетического подхода к выделению его основных геолого-промышленных разновидностей. Вместе с тем было накоплено много информации по особенностям генезиса и свойств, присущих не только генетически однотипным образованиям, но и по наличию определенных наборов характеристик для кварцев из разных регионов [1, 2, 9]. Различия регионального уровня объясняются спецификой синергетических моделей минерагенеза, контролировавших кварцеобразование в каждом геологическом подразделении в соответствии с его геодинамической позицией, а следовательно, и флюидодинамикой. При этом понимается, что флюидными режимами задавались условия переноса кремнезема, скорости и продолжительность

процессов кристаллизации и перекристаллизации кварцев, пределы размахов кварценосных интервалов с концентрацией однотипного сырья. Эволюционная направленность геологических процессов стимулировала закономерные изменения составов флюидных компонентов в пространстве и во времени. Они выражаются формированием латеральной и вертикальной зональности или стадийностью минералообразования. Локальные вариации флюидных режимов зависели от структурно-тектонических особенностей месторождений и даже от строения контактов у отдельных кварценосных тел. На общий состав флюидов, кроме того, влияли петрохимия вмещающих пород и условия пострудного эпигенеза, а также нахождение объектов в корах выветривания, в зонах дренажа или на дневной поверхности.

Исходный постулат о наличии неотъемлемых для любого сырья ВМОС, содержаниях в них солей (соединений) Na, K, Ca, Mg?, Fe, Mn, и др. ЭП, летучих - способных к возгонке компонентов, их профилирующие составы, зависящие от региональных флюидных режимов и от многовариантных сочетаний факторов локального уровня, является априорной позицией в ТТбг и для природных кварценосных образований. Соответственно, в начале системы алгоритмов к изучению проблем ТТбг по кварцевому сырью занимают свое необходимое место вопросы его минерагении. Материалы по характеристикам региональных особенностей минерагенеза, этапности в флюидодинамике с акцентированием параметров флюидных режимов для продуктивных этапов (кварцеобразования) обычно накапливаются в связи с петролого-геохимическими исследованиями. Изучение в этот период термобарогеохимических данных по сырью, как правило, всегда являлось составной частью комплексных, по возможности – детальных минералого-геохимических исследований. В итоге выяснились как генетические особенности кварценосности, так и связи между термобарогеохимическими и технологическими показателями качества сырья. Дальнейший путь – разработка рекомендаций к прогнозу на обогащение и утилизацию реальных типов сырья, что как мы и предлагаем выделять в сферу задач ТТбг. При их решении следует учитывать особенности каждого составляющего месторождение объекта (преимущественно – кварцевых жил), т.к. технологичность сырья в них нередко обладает какой-либо спецификой в сравнении с фоновыми характеристиками.

Накопленный опыт работы кварцевой отрасли на современный период позволяет заключить, что целесообразно выделять четыре ведущих геолого-промышленных типа массивных кварцевых образований. В ограниченных объемах

учитывается также и дефектный горный хрусталь (ГХ), когда он удовлетворяет требованиям к плавочным ресурсам [7]. Главными же поставщиками сырья являются:

1 – кварцево-жильные тела неоднородной текстуры, но сложенные в основной массе крупно- (до гиганто) зернистым кварцем первичной кристаллизации (ПК), с наложенными изменениями в связи с развитием иногда ^{окологнездовых} ОГК-разностей хрусталеносных стадий или в разной мере преобразованным за счет динамометаморфизма (кварц ДМП);

2 – жилы или разные по морфологии скопления кварцев средне-, мелко- (до тонко-) зернистого сложения, большей частью – однородных по текстурно-структурным параметрам, создающих массивный облик соответствующих образований, часть которых относится к силекситам. Однородно зернистый кварц этого типа чаще всего – результат процессов грануляции или рекристаллизации (ГрК) или ГК, хотя есть и образования изначально грануломорфного сложения, например, силекситы;

3 – кварцевые массы как составляющие породообразующие компоненты некоторых пегматитов или метасоматических пород. В частности, современным эталоном высококачественного плавочного сырья служит кварц из плагипегматитов США (ЮТА-кварц или I-Q), которые представляют собой переходную разность к слюдяно-керамического подтипу;

4 – породообразующий кварц особо чистых по минералогическим показателям кварцитов, за счет метасоматической перекристаллизации которых локально формируются зоны или блоки, где сырье может приобретать высокую стерильность своего химического состава (например – т.н. «суперкварциты» из В.Саяна), хотя кварциты используются в качестве недефицитных материалов.

Типоморфные свойства в выделяемых подразделениях различаются, прежде всего, из-за РТХ-условий их генезиса. Эти вопросы в общем плане рассмотрены в [2], при освещении материалов по общей ГН кварцевого сырья и ее главного там компонента – воды.

При генеральной стратегии ТТбг – обоснование оптимальных условий передела, в число ее задач входят: определение общей степени насыщенности кварцев ВМОС и их распределения там; выделение преобладающих разновидностей среди ВМОС и получение по ним необходимых термобарогеохимических данных; изучение закономерностей выхода летучих и поведение остаточных компонентов растворов; выяснение признаков сорбции и отличий между сорбированными и конституционными составляющими, к которым могут относиться как отдельные ЭП, их комплексы так и вода (OH_4 – кластеры, структурные группы OH) или некоторые газы. Решение каждой

задачи корректируется исходя из типоморфизма кварцев в используемых геолого-промышленных типах.

Обогащение сырья включает в разных сочетаниях следующие основные операции: измельчение пород до зерен стандартных размеров, принятых в промышленных концентратах (крупке) кварца в $+0,1-≤0,4\text{мм}$, флотация, плазмообработка, гравитационное деление, термохимическая очистка (отжиги в окислительной или восстановительной атмосферах или электротермическим путём), разные виды сепарации (воздушная, магнитная, электрическая, лазерная и др.) обработка в УЗВ установках, с применением кислот или т.н. кислотное выщелачивание, высокотемпературного (при $900-1200^{\circ}\text{C}$) хлорирования или хлоридизирования и др. Знания исходных термобарогеохимических характеристик кварцевого сырья позволяют корректировать последовательность и продолжительность обогатительных операций, выбор наиболее рациональных методов применительно к особенностям разнообразных природных образований.

Передел кварцев сталкивается с очень большими трудностями [2, 8, 10 и др.]. В составах промышленных концентратов ЭП подсчитываются в $10^{-4}\%$ (ppm) или в $10^{-7}\%$ (ppb) и при этом количество примесных минералов не должно превышать $0,00n\%$, а общая ГН – желательна $< 100-250$ ppm, т.к. во всех случаях снижение её повышает качество наплаваемых изделий и ряд их потребительских свойств. Прямая связь ГН и качества кварцев с ВМОС выражается не только значениями возгоняемых (летучих) компонентов. Солевой состав растворов и твердые фазы во ВМОС вносят дополнительные компоненты в общую сумму ЭП, содержащихся в самих кварцах. В процессах обогащения поведение таких ЭП, как правило, существенно меняется. Они могут создавать пленочные налёты по стенкам трещин или вакуолей, реагировать с применяемыми кислотами или с разными техногенными смесями, стимулировать образование новых фаз (иногда – нерастворимых!), входить как структурные ЭП – компенсаторы дефектов или в каналы решеток кварцев, формировать специфические комплексы, в т.ч. стабильные и мобильные, способные к дальнейшей рекомбинации, дополняя общую дефектность по степени кристалличности кварцевой матрицы. В зависимости от общих содержаний ВМОС (ГЖВ) у природных кварцев меняются прочностные свойства, удельный вес, цветовые оттенки, электрические и (!) магнитные свойства, объёмы сорбции и др. При современной технике даже явно не столь суммарно значимые компоненты из ВМОС могут фиксироваться вполне чувствительно и рассматриваются тоже достаточно однозначно в количественных значениях.

Важнее всего на первом этапе исследований получить исходные данные по ВМОС конкретного сырья. Не зная, с чем в дальнейшем придётся иметь дело, нельзя обеспечить оптимальность процессов обогащения столь изменчивых по ВМОС природных кварцев. На рис. 1 и 2 иллюстрируются некоторые варианты размещения, фазового состава и морфологии ВМОС в реальных типах нашего сырья. На рис. 1 – на фотографиях а и б (с разными увеличениями из одного и того же образца жильного кварца крупного месторождения Желанное) отражено обилие ГЖВ в пластически деформированном крупнозернистом (к/з) ПК – кварце с распределением их довольно бессистемно, но относительно равномерно. Судя по фото б (где, кстати, видно укрупненное до $0,02 \times 0,005$ мм ГЖВ с! двумя пузырьками газа) можно уверенно заключить, что в составе концентратов, где размер зерен должен быть $>0,1$ мм, свободных от ГЖВ практически не получается. Большие количества мелких ГЖВ не смогут декрепитировать при обжигах таких кварцев, поэтому до конечных температур наплава ($> 1413^\circ\text{C}$) сохранится высокая ГН, что обсуждается в [2]. Соответственно, этот кварц не является сырьём плавочного значения. Напротив, на фото в и г разблокированный с малоугловыми границами ДМП к/з кварц месторождения Додо значительно чище по ГЖВ и может быть дообогащен до высококачественного продукта. При этом на фото г следует отметить типичность примерно такого фазового состава ГЖВ для кварцев Приполярного Урала. Именно в ДМП – типе включения локализованы линейно (см. фото в) и вскрываются многие даже в процессе дробления. На фото д показаны скопления – колонии из мельчайших ВМОС, которые иногда можно рассмотреть и идентифицировать их однофазовость (? жидкостность). Такие образования, по-видимому, – поздние и неравновесные, концентрируются по трещинам и могут активно вскрываться. Мы их отмечали более всего в гранулированных кварцах, в т.ч. – фото д рис.1 и рис. 2 – в неравномерно ГрК проявления Косумнер на Приполярном Урале и в среднезернистом (с/з) ГрК Патомского нагорья. В связи с ними газовыделение может заметно смещаться в область низких температур.

На рис. 2 мы вынесли в основном типы ВМОС по их контрастному разнообразию. Но надо заметить, что это далеко не всё, из реально встречающихся в кварцевом сырье: практически все виды ВМОС из кварцев, что приводятся в [4], в сырье из тех или других регионов встречаются. Если мы отметили, что в кварцах Приполярного Урала доминируют двухфазовые ГЖВ с V газа = 10-20%, то при этом

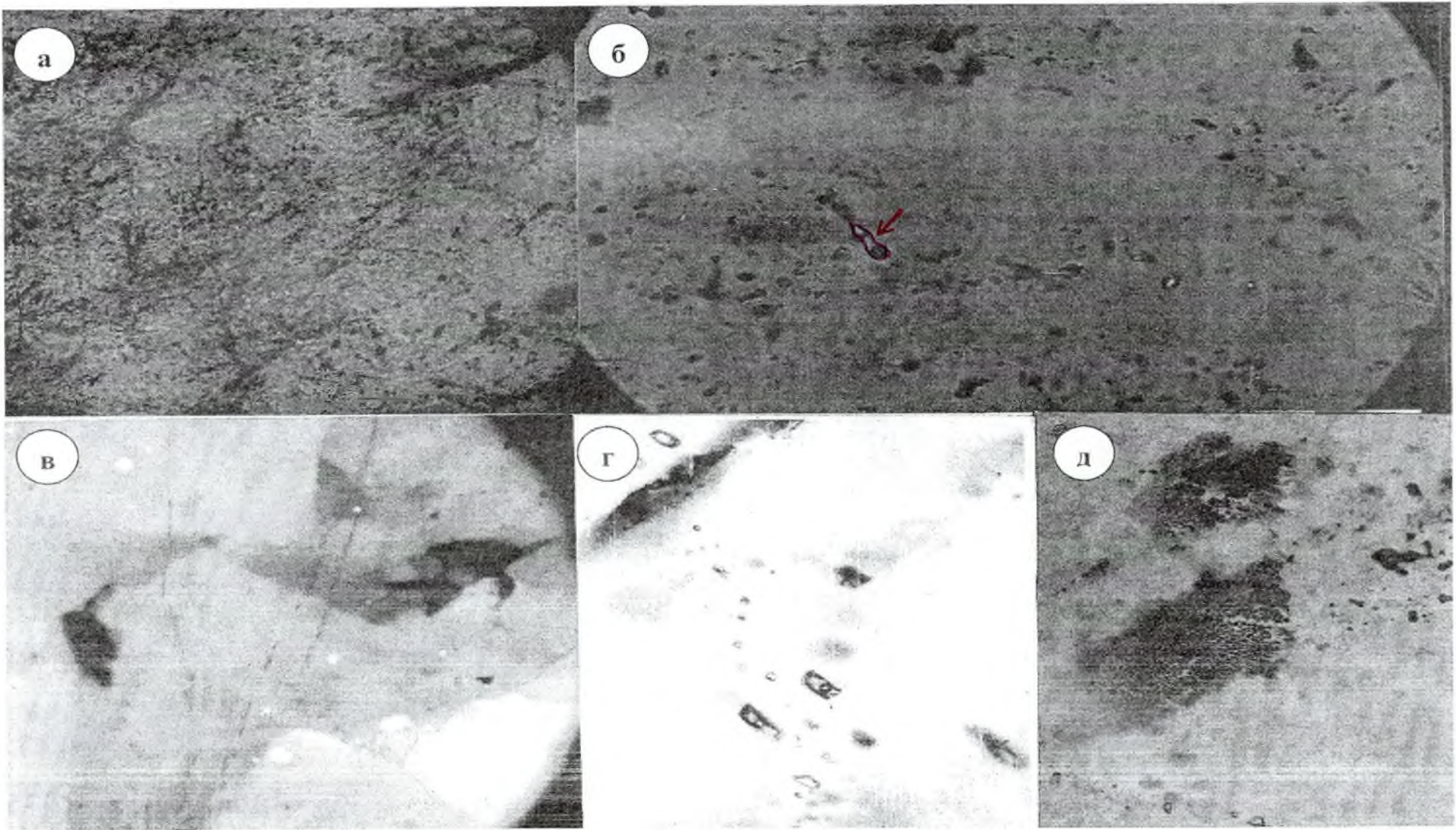


Рис. 1. Варианты локализации ВМОС в жильных кварцах Приполярного Урала.

Николи || (для в +). а и в x 50; б и г x 500; д x 200. Пояснение в тексте.

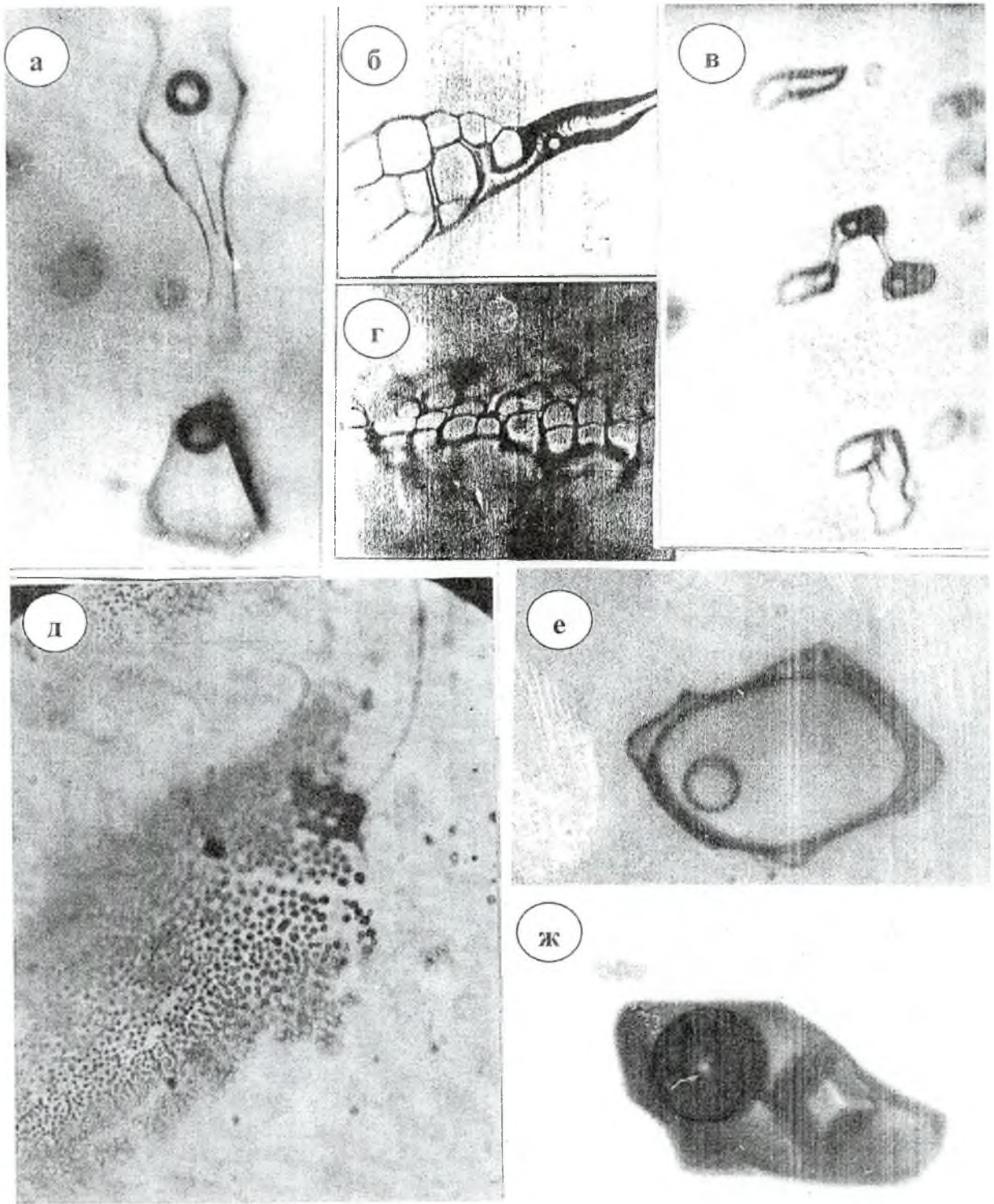


Рис. 2. Разнообразие ВМОС в кварцевом сырье Приполярного и Южного Урала.

Николи || .а, е, ж, х 800; б х 400; в, г, д х 500.

а - д - ВМОС из кварцев Приполярного, е - ж - Южного Урала, в т.ч. а, б, е - из ГХ, в - из ПК и г - из ГК - типов жильного кварца. А - включение в ГЖВ игольчатого минерала; б, г - сотового строения ВМОС, содержащие углеводородные соединения (ср. в [5] рис. 52, 59, 60); в - перезаполненные с разным содержанием газовой фазы вторичные ГЖВ; д - существенно однофазовые ВМОС, локализованные по межзерновым трещинам; е - углекисловодное ГЖВ и ж - многофазовое ВМОС из кварцев Джабык- Карагайского района.

констатируем, что и среди них есть значительно различающиеся по своим концентрациям растворов, по морфологии (от ксеноморфных – с «носиками» и «хвостиками», до трубчатых, округлых или с формами отрицательных кристаллов кварца), по характеру перезаполнений при обычной для природных систем явлений гетерогенизации и т.д. Частично о ВМОС из разного кварцевого сырья сообщается в другой статье данного сборника: В.Г. Балакирев, Г.И. Крылова «Электронно-микроскопические исследования ...». В ней же приведены факты о новообразованиях твердых фаз после применения ряда методов обогащения и промежуточных продуктов коллоидной консистенции. На каждый факт причину и следствие необходимо искать, опираясь на знание условий его появления и дальнейшего поведения. Перефразируя известный афоризм: «Чтобы понять болезнь океана нужно каплю воды поместить под микроскоп», мы вправе в таком же сопоставлении говорить о столь маленьких ГЖВ – ВМОС.

Простые решения можно найти лишь путем выявления и изучения много критериальных связей между явлениями, и знания о флюидных компонентах в кварцевом сырье нередко оказывается наиглавнейшими в выборе профиля его использования. Однако, системных данных по нашему сырью всё же пока мало, в частности – о преобразованиях ВМОС при промежуточных ступенях передела. Это стало буквально неотложным делом, форсирование которого возможно при максимальном использовании наработанных научных и экспериментальных заделов.

Удачной попыткой продвигать вопросы рассматриваемого направления со сравнением разнотипных кварцев следует признать предложенный уральской СГИ – школой под руководством Г.Н. Ветушкова показатель светопропускания, (обозначаемый нами – Ксп). Он отражает степень прозрачности – замутненности кварцев относительно эталона со светопропусканием = 100%. Его широкое использование в практике в целях упрощения позволяет нам в дальнейшем опускать подписи %%. Конечно, прозрачность кварцев зависит не только от количества и размерности ГЖВ – ВМОС. На него влияют механические, экзогенного происхождения и другие дефекты, но всё же опыт использования Ксп уже в течение 40 лет показал высокие корреляционные зависимости у него с другими показателями ГН. Поэтому он занял законное место как наиболее оперативный показатель при предварительной классификации кварцев и учитывается в ТУ (технических условиях) [7], где и прилагаются сведения о методических приёмах расчётов Ксп, а также по ряду других оперативных методов.

Близко к задачам Ксп стоит запатентованный В.И. Ракиным и П.Л. Юхтановым (КОМИ НЦ РАН) метод измерения степени оптической однородности крупки – S_{00} . Он позволяет замерять Ксп, но также и с точностью до $n10^{-5}$ средний показатель преломления и его статистическую дисперсию. Теоретически метод S_{00} хорошо обоснован, но труднее в исполнении. Он, очевидно, наберет свой размах по применению, по крайней мере, для контрольно-арбитражных целей.

К достаточно широко применяемым относится и метод определения потерь при прокаливании (ППП). Его весовые значения получают после прокаливании крупки обычно при $900^{950^{\circ}}\text{C}$. Он показывает приблизительное количество летучих компонентов, хотя и с не очень высокой точностью. Это же можно отнести и к методу ДТА – дифференциального термического анализа. По своей практике мы можем отметить, что на качественном уровне ДТА пригоден для выяснения сорбционных способностей кварцев (после их прокалки), явлений дегидроксилирования и регидроксилирования, косвенно указывает на позиции воды в кварце, т.е. поставяет ряд типоморфных характеристик. Но количественные измерения дериватографов марки ОД-104 пока оставляют желать лучшего, т.к. они стабильно превышали данные М-СА примерно на порядок.

Метод микрохимических анализов водных вытяжек (МВВА) известен как один из канонических в термобарогеохимии, так как часто применяется при сравнительно – генетических исследованиях. Но он имеет и несомненное приложение к технологиям обогащения кварцев, т.к. поставяет данные о растворимых компонентах из ВМОС, позволяя понять соотношения ЭП в кварцах. «Разложение» состава кварцев на группы ЭП: растворимые – находящиеся в решетке или структурные – связанные с минералами-примесями – очень важная характеристика исходного сырья. К ним предлагаются свои методы обогащения, выстраивается порядок операций по переделу и корректируется выбор кислот. Последнее – исключительно важно, поскольку в ходе реакций можно получить нерастворимые фазы, не поддающиеся дальнейшему переделу. Опасны, например, методы обработки HF – кислотой сырья, где во ВМОС имеется много Ca. Получаемый продукт реакцией – CaF_2 , практически весь тогда останется в кварце в виде фазы, т.е. «кальцинизация» сырья окажется не устранимой. Опасность представляют и ВМОС- компоненты с Al, B, Na, т.к. они будут содействовать не удалению, а связыванию ряда ЭП, образуя комплексные соединения типа $(n \text{Al-F}_2)\text{H}^+$, Al F_3 , NaB(OH)_4^0 , $\text{Al(OH)}_3\text{OB(OH)}_2^-$ и т.д.

Другие растворимые компоненты ВМОС, прежде всего со щелочными ЭП, входят в решетку кварца при высокотемпературном воздействии. Это может

происходить даже при деструкции сырья методом термодробления (при 600-900°C), при окислительных и восстановительных условиях обжига, с применением кристобалитизации кварцев. Особенная мобильность отмечена для Na и Li. Они образуют парамагнитные или люминесцентные центры, связывая Al, Ge, Ti, Fe, которые фиксируются затем методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгено- или термостимулированной люминесценцией (РЛ, ТСЛ), иногда и обычными химическими анализами, а новообразования микрофаз – с помощью электронной микроскопии (ЭМ). В этой связи становится понятным, что совершенствование метода МВВА должно идти по пути повышения как чувствительности, так и идентификации реальных соединений, связанных с растворами из ВМОС. Особая роль ПТБг будет заключаться в умении расшифровывать происходящие трансформации и комплексирова разные методы, дать рекомендации по этапности применения обжигов, типов кислот, методов измельчения и т.д. для реальных разновидностей кварцевого сырья.

Для предварительной разбраковки кварцев при прогнозно-оценочных исследованиях достаточно широко применяются методы декрепитации ВМОС. Конечно привязать их данные к технологическим свойствам можно только при однозначности получаемых количественных значений. Это относится к методам ГДА и ВДА, которые проводятся, в основном в интервалах $T = 600-620^{\circ}\text{C}$. Причем на показатели обоих влияют как типоморфные свойства самих кварцев, так и гранулометрический состав используемых проб. По показаниям импульсов взрывания (термозвуковой декрептоактивности) можно судить об общем количестве, содержащему в них относительно высоко- или малоплотных или, что более очевидно – крупных и мелких по размерности ВМОС или ГЖВ. ГДА – выдает лишь данные о количестве взорвавшихся ВМОС. Но это далеко не всегда адекватно объемам выделенных летучих компонентов. А именно их важно замерять как технологический показатель, что, хоть и в относительных значениях, но все же дает метод ВДА.

Относительно ГДА приведем примеры по своим исследованиям на крупнозернистых приполярноуральских кварцах. Когда мы выполнили 16 парных анализов по пробам из фракция 1-0,8 мм и 0,5-0,1 мм, то оказалось, что значения декрептоактивности в относительно мелкой фракции были в среднем меньше в 2,1 раза, а конкретно: в горном кристалле в 1,9 раз, в жильном кварце II сорта – в 2,8 раза, III сорта – в 1,6 раз. Потому сейчас мы делаем все анализы только из проб с гранулометрическим составом 0,1-0,4 мм, что во всем мире используется при стандартных методах плавки стекол.

ВДА – вполне экспрессный метод, пригодный как для сравнительных целей при расклассифицировании на основные типы кварцев из разных образований, так и для получения в относительных значениях технологических характеристик по газонасыщенности кварцев до 600°. Свой блок данных мы накопили по лаборатории ГЕОХИ, где метод ВДА хорошо отработан за многолетнюю практику. Для обработки массовых данных оказалось целесообразным сравнивать размеры площадей, описываемых графиками ВДА на выход летучих в вакууме в тех постоянных масштабах, что приняты ГЕОХИ. Мы проводили серии своих анализов из исходных и проб, обработанных кислотами (б.ч. стандартно по [7], но и с разными вариантами), проходивших флотацию, глубокое обогащение с отжигами и др. Установлено, что после кислотной обработки выход газов заметно уменьшается. На 27 парных анализах проверено, что линии регрессии у исходных и кислотной обработанных партий проб идут синхронно – параллельно. Значит, в практических целях можно изучать любые из них, но важно чтоб сравниваемые партии проб были или из тех, или других. Вместе с тем нам стало очевидным, что условные значения ВДА целесообразно унифицировать до количественного уровня данных по ГН. Конечно, для этого ещё необходимо проделать методические мероприятия, творчески освоив также приёмы ВДА, в несколько ином преломлении использующихся в РГУ (г. Ростов-на-Дону), в ГИ КОМИ НЦ и др. организаций.

Непосредственно количественные данные о ГН поставляют методы газовой хроматографии и масс-спектрологии [2]. Методика ГХА позволяет получать данные, не выходящие за пределы ошибки $\pm 20\%$, а по отдельным компонентам – всего $\pm 2-5\%$, т.е. можно констатировать достаточную надёжность этого анализа на 4-6 газов. Но в разных лабораториях ГХА выполнялись то до 500°C, то до 800-930°C или до 1100°C, с использованием разных навесок материала, разного его гранулометрического состава и с разной временной выдержкой на промежуточных температурных ступенях. Такая невыдержанность методик сильно затрудняет сравнительный анализ данных и не допустима для применения их в ГТбг. В технологических целях реперным интервалом признаны 600°C и выполнение анализов на стандартных размерах = 0,1 – 0,4 мм – концентратов.

Методика анализов М-СА подробно описана в [2]. Эти анализы делаются в МГУ на 18-32 соединения, в высоком вакууме, из навесок проб в 2 гр., с замерами ^{до 1400°C} данных с 40-минутной выдержкой на каждом интервале через 200°. Из них нами выделялся диапазон до 600°C для сопоставления данных ГХА и М-СА [2]. За более чем двадцатилетнюю практику использования М-СА была установлена граница на 600°C,

по которой выход воды относится к низко- и высокотемпературной ($H_2O > t^{\circ}$). Последняя является исключительно важным показателем при оценке технологических достоинств плавочного сырья. В ТУ [7] было уже рекомендовано, по возможности, учитывать $H_2O > t^{\circ}$, но пределом предлагался диапазон её в 40-150 ppm. На основе нашего анализа с привлечением сведений о прочих характеристиках качества кварцевого сырья оказалось, что верхний предел нужно ограничивать до 70-90 ppm, закладывая такой параметр в ТУ [2]. Кроме того, по динамике выхода воды корректируются условия плавления кварцев, а расчёты скорости её диффузии позволяют рассчитать продолжительность оптимального для этого времени.

Тщательно при М-СА контролируется и выход углеродсодержащих компонентов. При этом анализе из-за высоких температур наблюдается окислительный крекинг, что проявляется, например, резким увеличением доли СО по сравнению с CO_2 (см. в [2]) и проч. Обычно выделение СО идет при окислении матрицей кремнезёма ряда примесей (битумондов, графита и др.), т.ч. получаемые на $1400^{\circ}C$ значения газовых компонентов не являются исходными из самого кварца. В этой связи для некоторых сопоставлений проб из разных регионов, возможно, предпринимать пересчеты общего состава газов на поэлементные показатели. Но хорошо работает уже сам показатель суммы СО: его критическая величина = 15-20 ppm, выше которой в стекломассе будут появляться темные области, т.е. брак.

Необходимость использования в ТТбг данных М-СА, конечно, несомненна. С помощью него не только устанавливается полная ГН кварцев, но и динамика выхода компонентов. Последняя может быть применена при расшифровке прочих упомянутых выше анализов, ограничивающихся $600^{\circ}C$. Кроме того, по М-СА есть возможность определять присутствие и количество газов «структурных», связанных с каркасом решетки кварца, среди которых бывают H_2O , CO_2 , N_2 и др. Правда методически эти вопросы ещё не проработаны, но в комплексе с рядом спектроскопических методов они решаемы.

В заключение обзора отметим, что комплексирование видов анализов зависит как от задач, так и от реальных финансовых возможностей. По сравнению с зарубежными [8] их у нас, к сожалению, гораздо меньше. Но экономя на аналитических исследованиях нельзя добиться ясных решений в очень сложных проблемах, по прецизионному обогащению разнообразного сырья. На практике это отразилось тем, что в РФ, по сути, до сих пор не разработаны технологии обогащения, отвечающие современным требованиям науки и уровню промышленного производства.

Результативность изучения кварцевого сырья

Исходя из тематики нашей статьи мы приводим отдельные примеры работ в направлении развития ТТбг с использованием отмеченных в предыдущем разделе методов. Как опорные, заделные к ТТбг, материалы во ВНИИСИМСе имеется несколько десятков тысяч результатов по Ксп, до 600 анализов МВВА, около 400 по ППП, ~ 250 – ГХА, 70 – М-СА, порядка 100 – ВДА и др. Они приводятся в отчётах и статьях, но, как правило, в виде фрагментированных блоков из каких-либо 2-4 методов. Теперь настало время многофакторной информации с осмыслением всей системы данных с объективной оценкой достижения или результативности каждого отдельно взятого метода.

Итак, с помощью косвенного показателя Ксп уже много лет идет накопление характеристических сведений о прозрачности кварцев в разных геолого-промышленных типах и подтипах. По кристаллосырью (ГХ) и по разновидностям крупнозернистых жильных кварцев Приполярного Урала (ПУ) на рис. 3 линиями

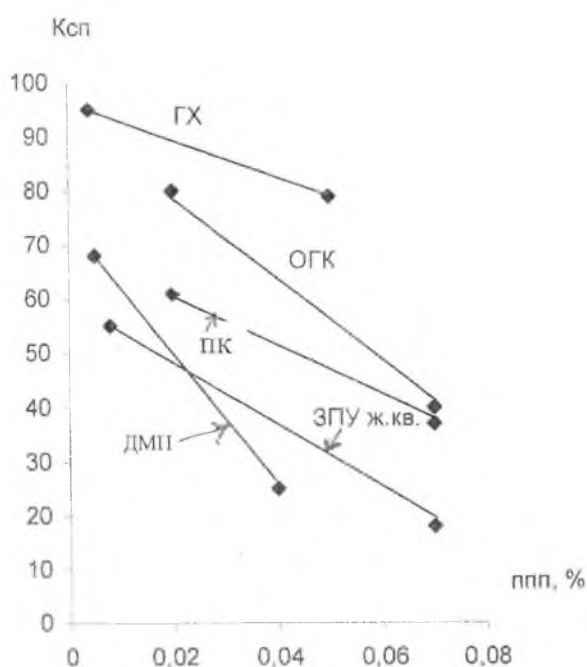


Рис.3. Обобщенные данные по соотношениям Ксп и ППП в кварцевом сырье Приполярного Урала

Использовано 257 проб парных анализов по 9 месторождениям. Обозначения: ГХ – горный хрусталь; ОГК – околосредовой кварц; ПК – кварц первичной кристаллизации, по объектам восточного и западного (ЗПУ) склонов; ДМП – динамометаморфизованный жильный кварц повышенной прозрачности (Додо).

регрессии отражены тенденции взаимосвязи Ксп и ППП. Коэффициенты корреляции между ними достаточно высокие: 0,65-0,7. Заметим что в кварцах другой зернистости – ГрК – типа со Среднего Урала при среднем Ксп $\cong 65$ коэффициент корреляции ниже: 0,51 (по данным СГИ, 1988). Это объясняется тем, что Ксп зависит не только от содержаний ВМОС, но и от прочей дефектности кварцев, а к тому же – и определения ППП бывают небезупречными [2].

Главное что стало уже очевидным для кварцевой отрасли, что сырьё с низкими Ксп (<60-65) особенно трудно для обогащения, хотя его химическая чистота бывает вполне хорошей

[7]. Для нас также очевидно, что обогащение кварцев по разной прозрачности целесообразно вести отдельно. Во ВНИИСИМСе было установлено, что по границе $K_{сп} = 64$ идет разделение кварца на полупроводники и диэлектрики. И в сильнейших магнитных полях насыщенные ГЖВ зерна кварца от более чистых тоже хорошо отделяются. Можно предположить, но на указанные явления влияют даже те невысокие содержания Fe, что бывают в растворах ВМОС. По МВВА Fe^{++} устачавливалось в отдельных анализах по кварцу некоторых месторождений, а также фиксируется иногда как центры $O^*(Fe)$ и др. люминесцентными методами. Из этого следует, что данные по ВМОС способны реально помочь в оптимизации процессов обогащения разного сырья.

Непосредственное отношение к технологиям предела природных кварцев имеют и данные по декрепитации ВМОС. Ранее их интерпретация использовалась, в основном, для изучения особенностей генезиса. Например, для оперативного подразделения жил, вскрытых скважинами, на хрусталеносные и нехрусталеносные применялись данные по формам и размерам ГЖВ: в первых крупных ГЖВ (до $\geq 0,0n$ мм) бывало 25-40%, а в нехрусталеносных мелкие (0,00n мм) составляют $\geq 75\%$. Соответственно на низкотемпературный (до $320^{\circ}C$) интервал приходилось у первых до 25% от общей суммы импульсов, у вторых – всегда $< 15\%$, и т.д. В целом опыт применения ТДА- метода выявил, что более крупные из них взрываются при меньших T, чем мелкие. Но и ГЖВ с размерами $>0,02$ мм после α - β – перехода (т.е. при $> 600^{\circ}C$) обычно не остается. Среди мелких оказывается немалое количество тех, что устойчивы до $800-1200^{\circ}C$. Это объясняется, тем, что мелкие объемы ВМОС не позволяют достичь давлений в 1,5-2 кбар, что необходимо для их декрепитации внутри зерен кварца. В этой связи выявилось отчетливое свойство к активной вскрываемости ВМОС с углекислотой, т.к. CO_2 способствует быстрому увеличению P и дружному взрыванию содержащих её включений. Газовыделение из кварцев, где превалируют углекислотные включения, происходит существенно иначе, чем в их несодержащих, к чему мы еще вернемся и при рассмотрении исследований М-СА.

Фактические данные из ТДА по приполярно-уральскому сырью (! в котором нет углекислотных ВМОС) приведены на рис. 4. Из них отчетливо проявляется отличие характера декрептоактивности у горного хрусталя и кварца ДМП, тогда как с жильным кварцем ПК, в котором нередко локализуются хрусталеносные гнезда, у ГХ подобия больше, по крайней мере, - на низкотемпературном интервале. В правой половине рис. 4 показаны также относительные поинтервальные доли декрептоактивности из концентратов с разным фракционным составом. Наиболее ярко заметно, что в мелкой

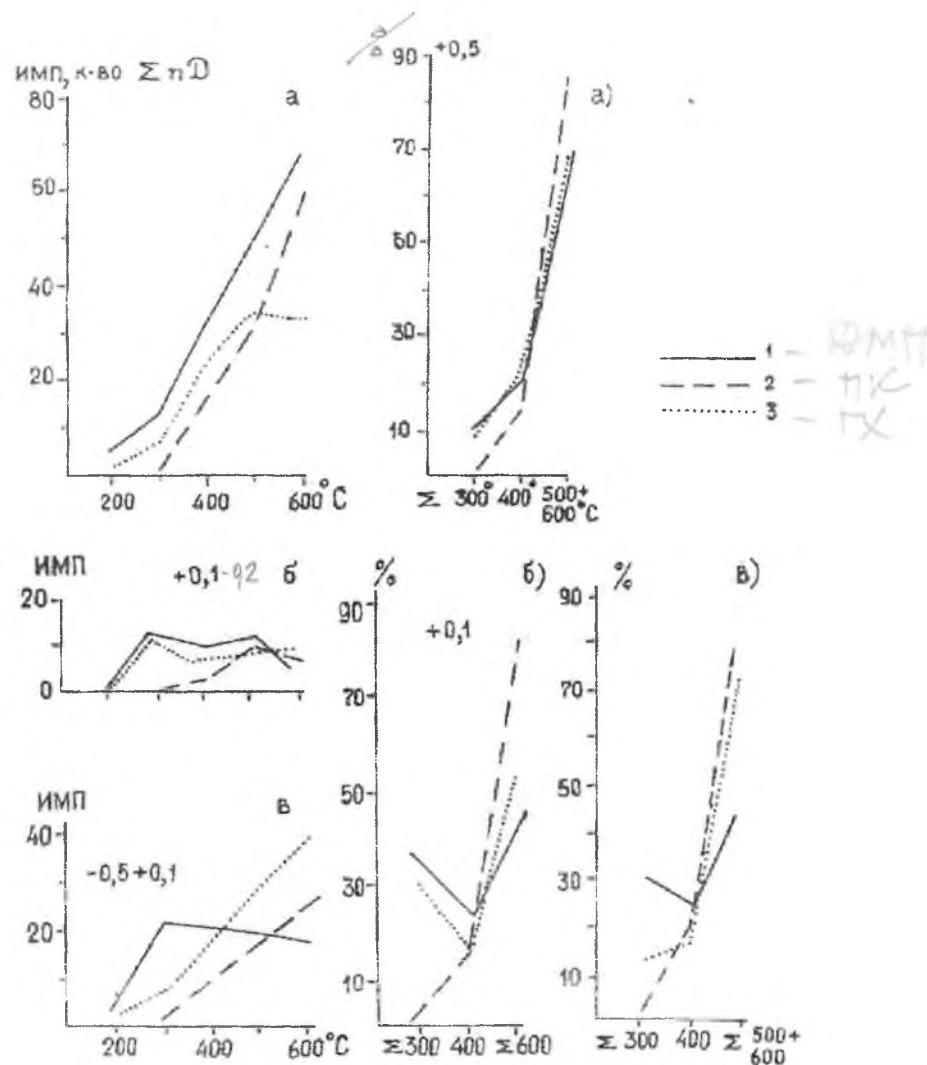
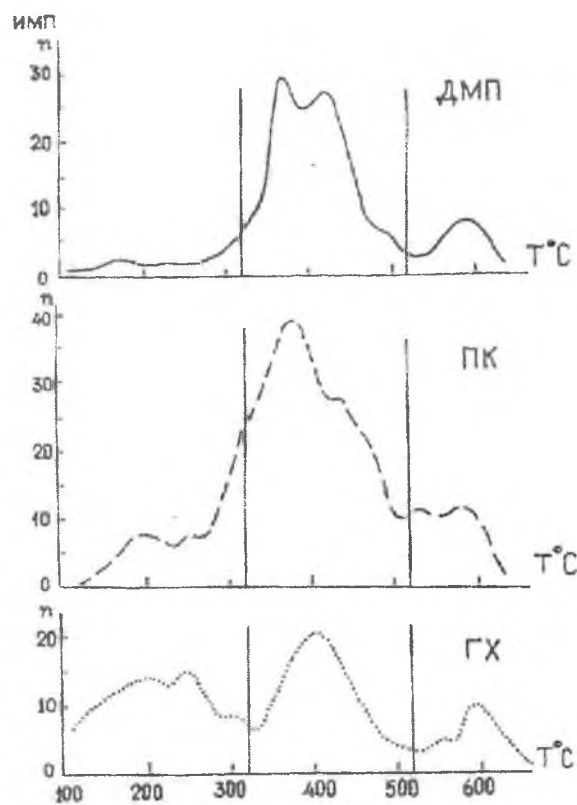


Рис.4. Динамика изменений термозвуковой декрепитации в разных типах кварцев в связи с фракционным различием проб

Левая часть – типовые графики ТДА на фракции +0,2-0,5 мм; правая – данные по фракциям: а – +0,5-0,6 мм, б – +0,1-0,215 мм; в – объединенная -0,5+0,1 с указанием реальной суммы импульсов, а а), б) и в) – соответственно в % - соотношениях от общей декрептоактивности (пД). Все результаты – средние значения из 6 анализов.

фракции в кварце ПК-типа идет нарастание частоты взрывов от 400°C до 600°C. Надо полагать, что такие факты связаны с большими количествами очень мелких ГЖВ. И это согласуется с тем, что ПК – исключительно пластически деформированы, вследствие чего они и концентрируют столь обильные мелкие ВМОС.

Изучение ТДА в отожженных при 600°C, 800°C, 1000°C концентратах показывало, что в них количество сигналов, естественно, снижается, но с разной динамикой у разных кварцев. Те пробы, что были отожжены при 1000°C и затем изучены снова, показали снижение ТДА - активности в 10-30 раз (были и до 90 ! раз). В экспериментальных целях проводились также анализы ТДА исходных и отжигавшихся проб до 720°C. Было отмечено, что сигналы фиксируются и в них, хотя обычно лишь как единичные – порядка 1-5. Однако у проб, отожженных при 600°C, на интервале 620-720°C иногда сигналов было довольно ощутимо: от 10 до 48 (! при трехкратных повторях). Мы это объясняем тем, что на $T \cong 600^\circ\text{C}$ шла перестройка структуры кварца в связи с α - β – переходом, при котором идет микродвойникование и перестройка доменов, что сопровождается звуковыми сигналами (щелчками), не относящимися к декрепитации ВМОС. Наблюдения же в отжигавшихся пластинах подтверждали известные факты, что мелкие ВМОС не всегда декрепитируют при 800-1200°C.

Информация, получаемая с использованием вакуумных декрепитометров, ценна тем, что по ней выявляются не только интервалы вскрываемости ВМОС, но и видны масштабы газовыделения и её динамика. На тех данных, что накоплены у нас, мы получили, что ВДА имеют высокие $\pm 0,81-0,84$ коэффициенты корреляции со всеми другими показателями, относящимися к определению летучих компонентов: $ГН_{600^\circ}$ (по ГХА и по М-СА), $ГН_{1400}$, $К_{сп}$, $ппп$, а также обратную зависимость с $К_{сп}$ при коэффициенте корреляции = $-0,83$. Непосредственно по ВДА расчетом усреднено определяется количество летучих на 600° по формуле: $ГН_{600^\circ} = (S_{ВДА} - 5) \cdot 0,2 (\pm 25\%)$. А учитывая взаимосвязь [2] между $ГН_{600^\circ}$ и $ГН_{1400^\circ}$, $ГН_{1400^\circ} = 1,55 ГН_{600^\circ} + 30 (\pm 30\%)$, считаем, что позволительны пересчеты ГН через ВДА, т.е. есть основания пользоваться получаемыми путем ВДА показателями ГН.

На рис. 5 приведены варианты графиков ВДА по разным геолого-промышленным типам кварцев. Кроме того, там есть иллюстрации, имеющие отношение к вопросам методики: показаны различия для случаев применения проб разных фракций, обработанным кислотами, термодроблением (т-др) и исходным пробам и т.д. Так, на пробах № 233 флот. и № Жб (H₂O) зафиксировались явления сорбации при флотации и долгом кипячении в воде. Видно, как сильно отличаются высокотемпературные кварцы Гр К - типа (№№ Пт-2340, Куз-121) и пегматитовый I-Q

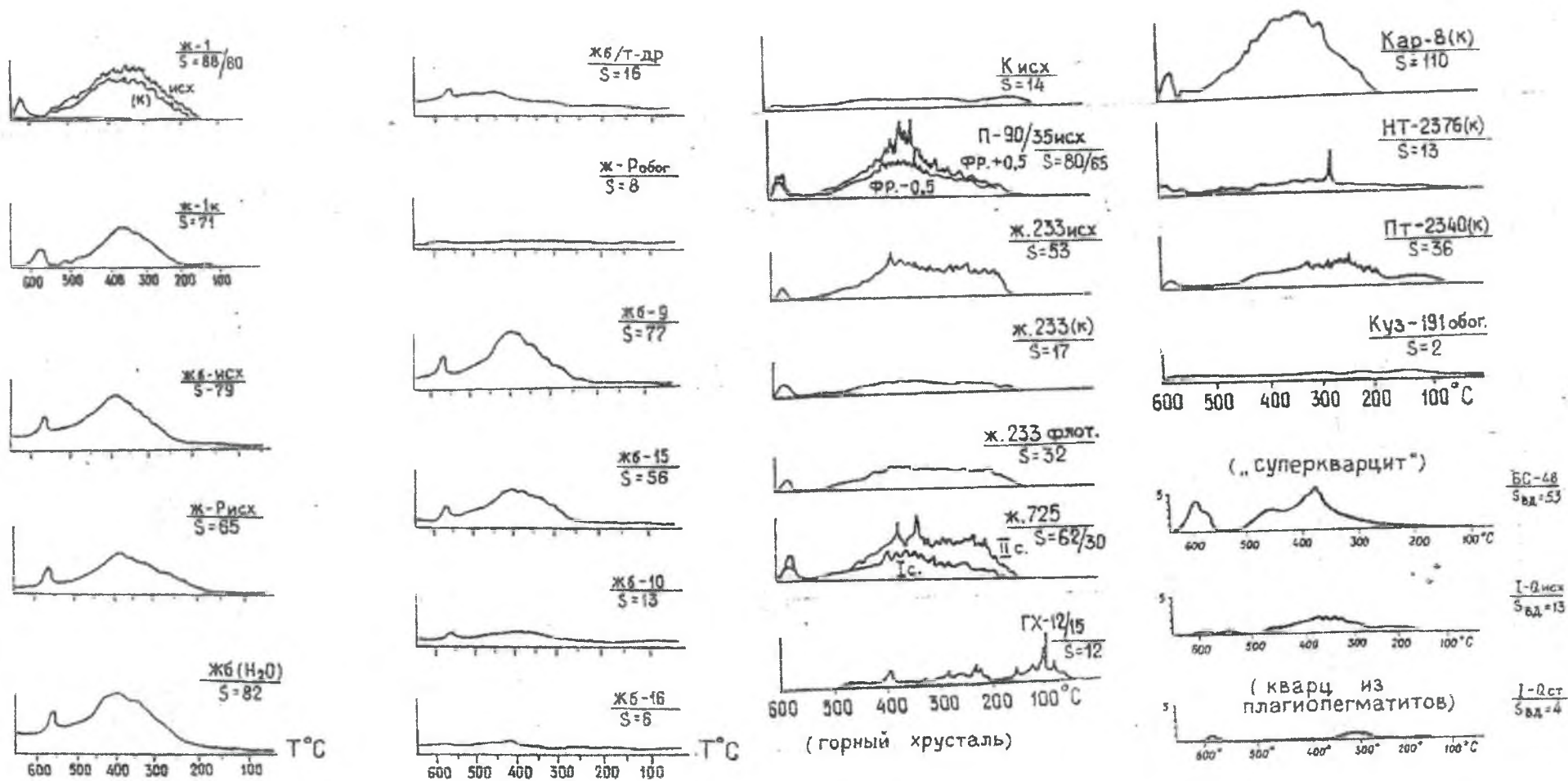


Рис. 5. Относительные значения газосодержания в разных типах исходных кварцев и в связи с операциями обогащения по данным ВДА

Обозначения под номерами проб – площадь описываемая графиком ВДА в условных единицах; пометки «исх», «к», «флот», «обог» соответствуют исходным, кислотно обработанным, проходившим флотирование или глубокое обогащение пробам; Ис и П с – сорта плавочного кварца, фр. ± 0,5 – концентраты разного гранулометрического состава. ГХ – концентрат из кристаллосырья; ПТ – с/з ГрК Патомского района; Куз – м/з ГрК Уфалейского, К – п/з ГК Приполярного Урала (Косумнер). Прочие пробы по к/з ж. кв. Приполярного и Южного (Кар, Нт) Урала.

от основной массы к/з жильных образований и горного хрусталя. Наверно имеют смысл и наблюдения за пиком на температурах α - β – перехода, т.к. его размеры могут свидетельствовать о наличии ВМОС >0,02 мм. Таким образом, ВДА - метод предоставляет свои наборы данных, что затем надлежит использовать для общей цели.

Газовая хроматография в нашем институте также уже применялась и специально для изучения проблем обогащения. В этой связи исследовались пробы, проходившие предварительные отжиги при 600°C, 800°C и 1000°C. Анализы выполнялись в 1988-92 гг. в МГРИ (МГГА) до 600°C. Они показали общее изменение $\Gamma_{H_{500^\circ}}$ в связи с прокаливанием, хотя и сниженные, но без особой системности. У проб, что прокаливались при 600°C и 800°C, значения Γ_{H} понижались по сравнению с исходными примерно наполовину, иногда чуть больше у тех, что проходили отжиг до 800°C. Но прокалившиеся при 1000°C пробы так быстро успевали насорбировать воздушных компонентов, что их $\Gamma_{H_{600^\circ}^{1000^\circ}}$, нередко достигала содержаний в первичном материале. На рис. 6 это показано как изменения долей H_2O , CO_2 и N_2+O_2 лишь для $\Gamma_{H_{600^\circ}^{600^\circ}}$, а при более высокой прокалке соотношения компонентов менялись уже абсолютно хаотично.

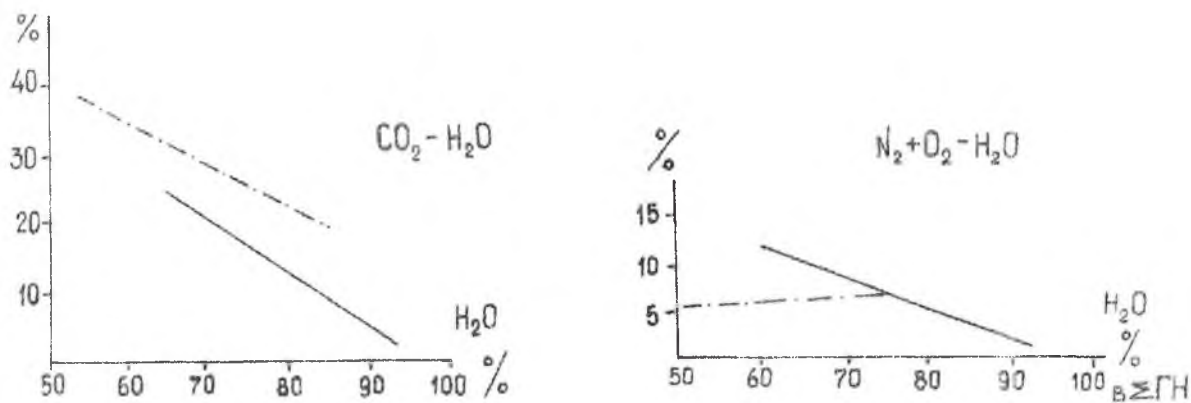


Рис. 6. Изменение соотношений кислых газовых компонентов в пробах жильного кварца месторождения Додо в связи с прокаливанием их при 600°C.

Значения % соотношений в исходных (сплошная линия) и прокаленных (пунктирная линия) пробах.

Относительно корректности ГХА – данных следует подчеркнуть и такой аспект, как необходимость соблюдения методических строгостей при анализе проб. Последние годы ВНИИСИМС делал ГХА в ГЕОХИ, где выдавались результаты на 500°C, что и вошло в некоторые отчеты. Но частично повторив их на 600°C мы обнаружили не только естественное повышение Γ_{H} , но и изменения соотношения между отдельными

компонентами. В частности, по CO_2 (3 пр.), это оказалось 6,4% вместо 2,7% от суммарной ГН, т.е. чуть не в 2,5 раза больше. То, что углекислота достаточно активно выходит почти до $\sim 800^\circ\text{C}$ нам удалось выяснить по М-СА, в чем мы и убедились, переделав свои анализы вторично при 600°C . Вопросы выхода CO_2 касаются также работы [3, 5, 6]. Еще и еще раз надо подчеркнуть важность однотипности методических приёмов при получении данных ГХА, к чему мы настоятельно уже призывали в [2, 10].

Большие массивы данных МВВА пока использовались лишь при рассмотрении генетических особенностей кварцеобразования. Как примеры приведем обобщенные материалы по Уральским месторождениям, в т.ч. по семи известным хрусталеносным на Южном Урале и по трем на Приполярном. Сами данные усреднены по каждому отдельному объекту, а диапазоны разбросов отражают, что в каждом регионе составы флюидных систем довольно существенно изменялись не выходя, однако, из определенных границ. Сравним эти кварцевые регионы с использованием принятых формул составов растворов в % - эквивалентах:

катионы \rightarrow

Южный Урал: $\text{Na}^+=35-63$; $\text{Ca}^{++}=33-55$; $\text{K}^+=4-5$; $\text{Mg}^{++}=\leq 1-3$; $\text{NH}_4^+=\leq 1$;

Приполярный Урал: $\text{Na}^+=13-55$; $\text{Ca}^{++}=12-65$; $\text{K}^+=5-14$; $\text{Mg}^{++}=\leq 4-13$; $\text{NH}_4^+=3-9$;

анионы \rightarrow

Южный Урал: $\text{Cl}^-=42-80$; $\text{HCO}_3^-=14-47$; $\text{SO}_4^{--}=4-13$; $\text{F}^-=\text{сл.}-4$;

Приполярный Урал: $\text{Cl}^-=22-65$; $\text{HCO}_3^-=35-73$; $\text{SO}_4^{--}=\text{сл.}-0,3$; $\text{F}^-=3-4,5$;

Заметим, что даже при разбросах данных проявляется отличие Приполярного Урала по фоновому повышенным содержаниям там Mg, K, NH_4 и F. На основании таких данных, а также с помощью применения теории фазового соответствия по минералам-спутникам в кварцевых образованиях и сопровождающих их метасоматитах, выясняются ряд генетических особенностей сырья. На Приполярном Урале они свидетельствуют о малоглубинных условиях формирования кварцево-жильных объектов с режимами низких P_{CO_2} , f_{S_2} , в целом – и хлоридности. Все это преломлялось на свойствах и самих кварцев. И по многотысячным массивам химических анализов вполне отчетливо проявляется более значительная насыщенность ЭП у южно-уральского сырья, а также ряд их других региональных особенностей. Приполярно-уральское сырье чище и потенциально ближе к плавочному.

Анализы МВВА поставляют, как уже говорилось, непосредственные данные о количестве растворимых ЭП. И если не учитывать их при выборе кислот, то можно инициировать появление техногенных соединений. Таковые мы предполагаем в американском ЮТА-кварце по его неизменным содержаниям $\text{Ca} = 0,6-0,9$ ppm вплоть

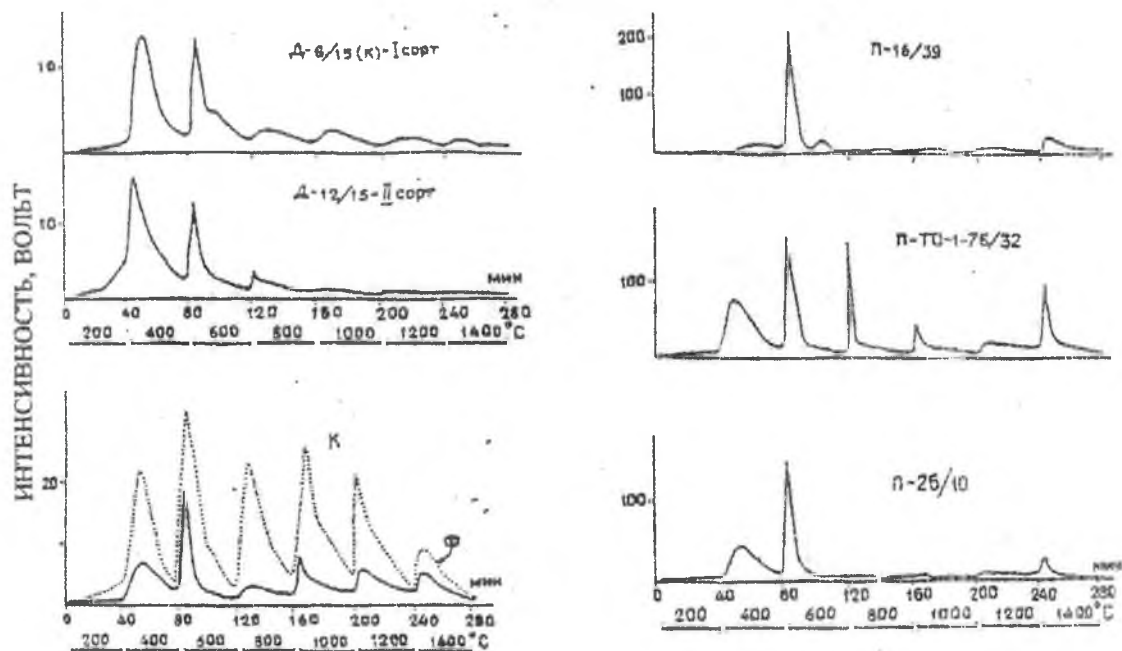
до суперпрецизионной очистки, в то время как от щелочных ЭП, Mg, Fe и других примесей он очищается до $<0,02$ ppm. Данных по таким фактам у нас пока мало, но на тех кварцах, где много Ca во ВМОС, очень важно проверить, обсуждаемые здесь предположения.

Заключительные решения о газовой выделении из концентратов кварцев и пригодности их к плавке вырабатываются после М-СА. По рис. 7, 8 и 9 можно сделать сравнение между разными типами сырья, по эффектам сорбции летучих компонентов после флотации и по кинетике выделения разных газов. На рис. 7 вверху слева пробы горного хрусталя, а ниже на графиках термодесорбции отражено: как активно и быстро их уходит «главный вредный компонент» - вода. В жильных кварцах она выходит гораздо труднее, тем более, когда воды много в количественно-весовых значениях.

Кинетика выделения газов отражается разными формами графиков: по количеству высоких пиков и по относительным размерам первого пика. Максимальные размеры начального пика отмечены лишь по ГХ и в Гр К с высокими содержаниями CO_2 во ВМОС. Последнее относится к кварцу Патомского района и некоторым разновидностям из Южного Урала (рис. 8), что подтверждает быструю декрепитацию именно углекислотных ГЖВ. Масштабность выделения углекислоты в реальных весовых значениях в ppm видна из рис. 9. Доля CO_2 например, в Патомских кварцево-жильных объектах, по сути, на порядок выше, чем в приполярно-уральских. Иначе у них идет и термодесорбция СО.

Количества других компонентов в составе летучих фаз резко мало по сравнению с H_2O , CO_2 , СО и Сх Ну. По некоторым из них для Патомских кварцев мы приводим графики на рис. 9. Но привлечь внимание целесообразно к графикам выхода газов из плавочного кварца II и III сорта ж. 786 месторождения Додо. Оказывается, несмотря на существенную количественную разницу в ГН (и воды в ней) прослеживается очевидное подобие в термодесорбции компонентов. Это можно проинтерпретировать так: несмотря на то, что от сорта к сорту суммарная ГН может изменяться в 2-3 раза, по ВМОС сохраняются все особенности в их размерности и фазовом составе, что определялось филогенезом конкретного жильного тела. Отсюда вывод: характер газовой выделении в однотипном жильном кварце вполне отчетливо выражается всего по одному – двум анализам М-СА на жилу. Но после разных методов обогащения он, конечно, будет изменяться. Для отработки технологий наплава анализов потребуется больше. Этими вопросами в РФ много занимались технологи завода ЭЛВАКС, отрабатывая режимы плавок, но свои многочисленные анализы они не публикуют. А несмотря на трансформированность летучих компонентов, данные соотношения H_2O

КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ



ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДЫ

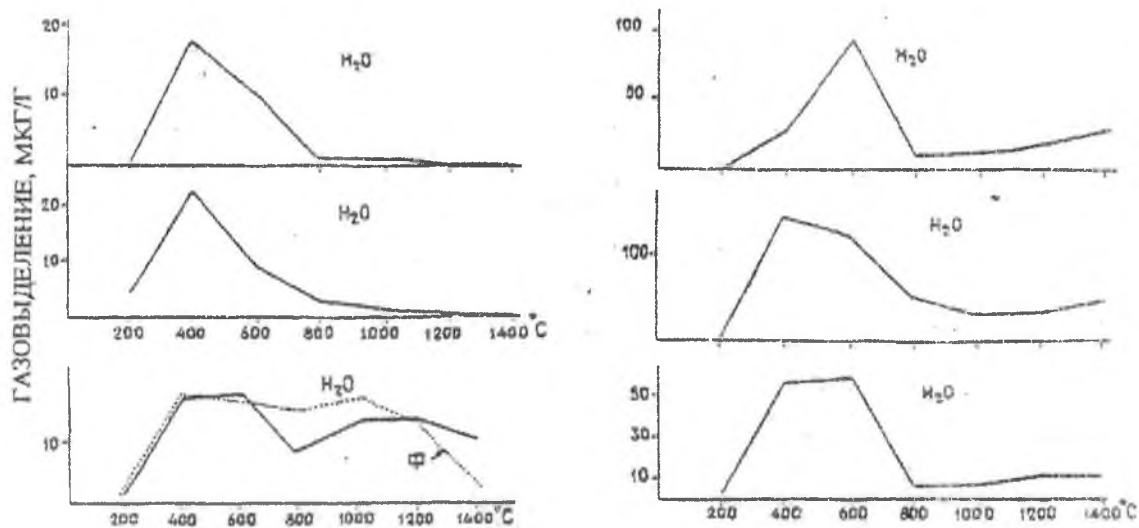
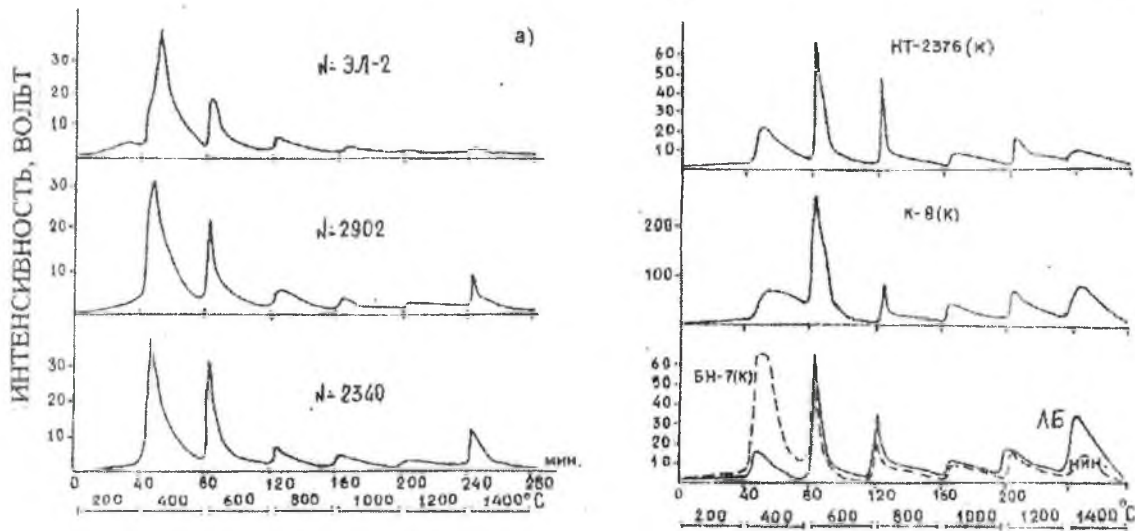


Рис. 7. Кинетика выделения летучей фазы и термодесорбция воды по данным масс-спектрометрического анализа при 1400°C по кварцам Приполярного Урала.

№№ Д-6/15 и 12/15 – ГХ месторождения Додо, № К – неравномерно гранулированный ж. кв. до и после флотирования (ф), №№ П – разновидности жильных кварцев месторождения Пуйва.

КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ



ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДЫ

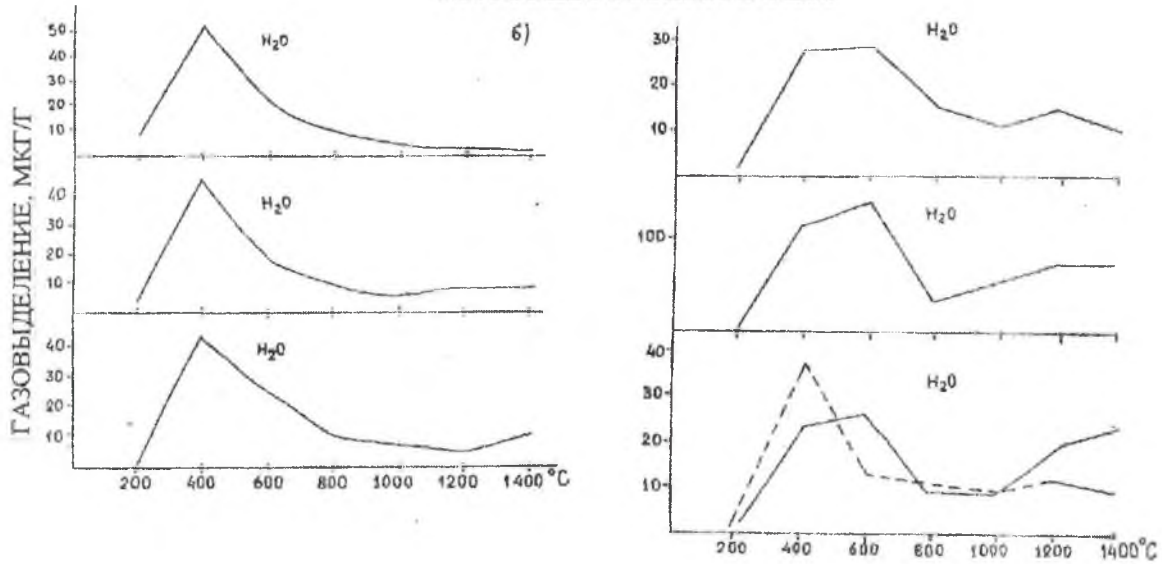


Рис. 8. Кинетика выделения летучей фазы и термодесорбция воды по данным масс-спектрометрического анализа при 1400°C по кварцам Патомского района и Южного Урала.

№№ Эл-2, 2902, 2340 – Патомский район – жильные кварцы с высокими содержаниями CO_2 , то же БН-7 (Южный Урал); прочие без углекислотные (Южный Урал).

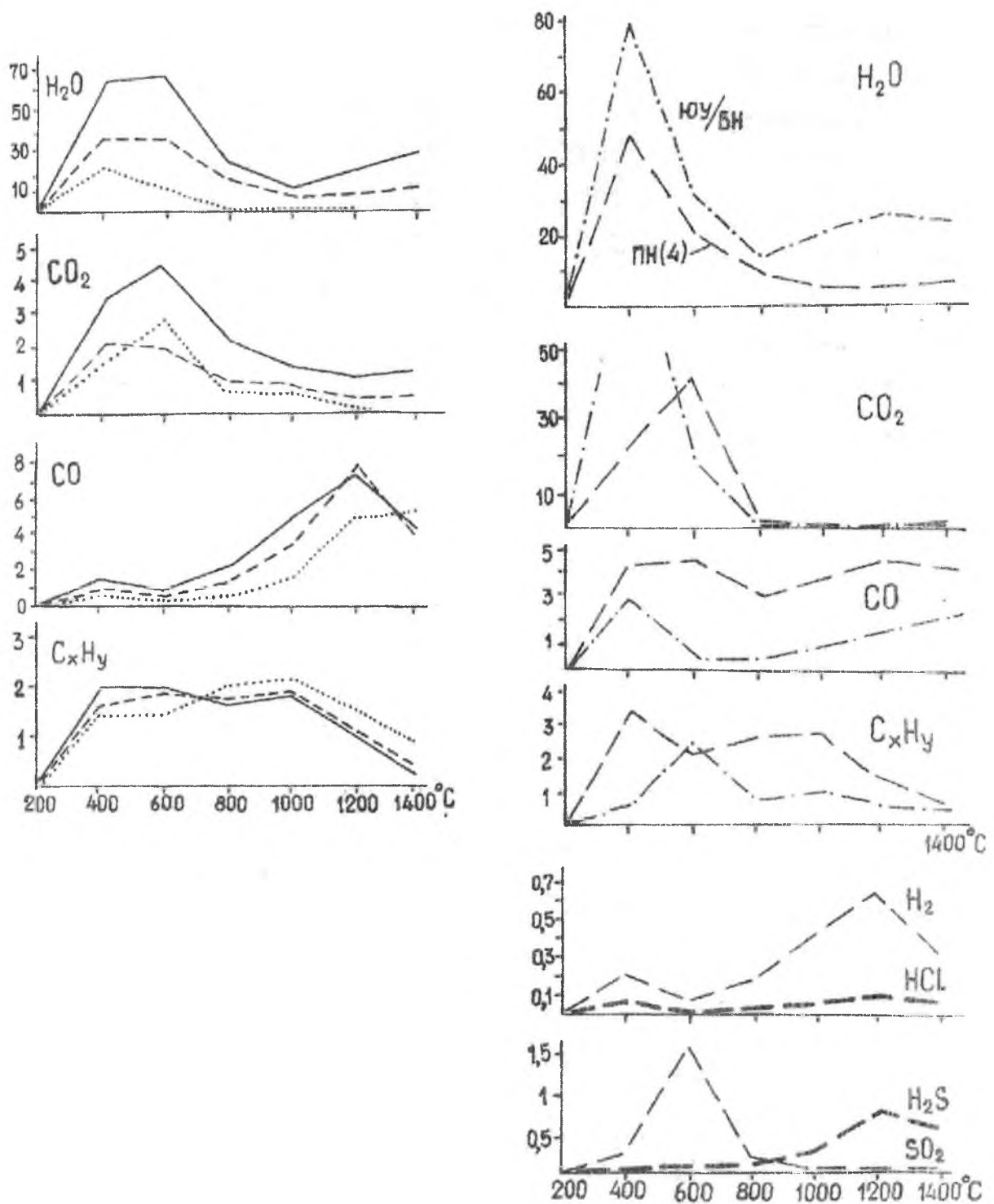


Рис.9. Термодесорбция основных составляющих газов летучей фазы из кварцев при ступенчатом вакуумном прогреве в интервале 200 - 1400°C по данным М-СА.

Левая часть пробы кварцев месторождения Додо, правая – ГрК – Патомского района (пунктирные линии) и Баландинского участка Южного Урала (ПК, обозначены пунктиром с точкой). В группе кварцев месторождения Додо использованы объединенные анализы: сплошная линия (6 проб) по ДМП-кварцу III сорта ж. 786; пунктир (2 пробы) – II сорт, жила 786, линия из точек (2 пробы) – ГХ II сорта. Значения в мкг/г = ppm.

N₂, CO₂ и др. в конечных остатках ГН могли бы помочь в расшифровке вопросов их принадлежности к структурным компонентам.

Собранные нами результаты парных анализов М-СА и ВДА по исходным пробам (!подготовленным без термодробления) позволили установить взаимосвязь между соответствующими характеристиками на 600°, что ограничивается возможностями ВДА. На рис. 10 учтены лишь пробы к/з кварцев Приполярного Урала, т.к. по другим регионам парных М-СА/ ВДА, увы, пока мало. Надёжность же расчётных показателей обеспечивается, как известно, хотя бы минимальной статистикой. При высокой изменчивости многих параметров в природных образованиях (с коэффициентами вариации, как правило, не менее 60), в расчёты принято привлекать от 12 до 50 сравниваемых данных. Поэтому очень нужно для развития ТТбг наращивать базовые массивы системных анализов.

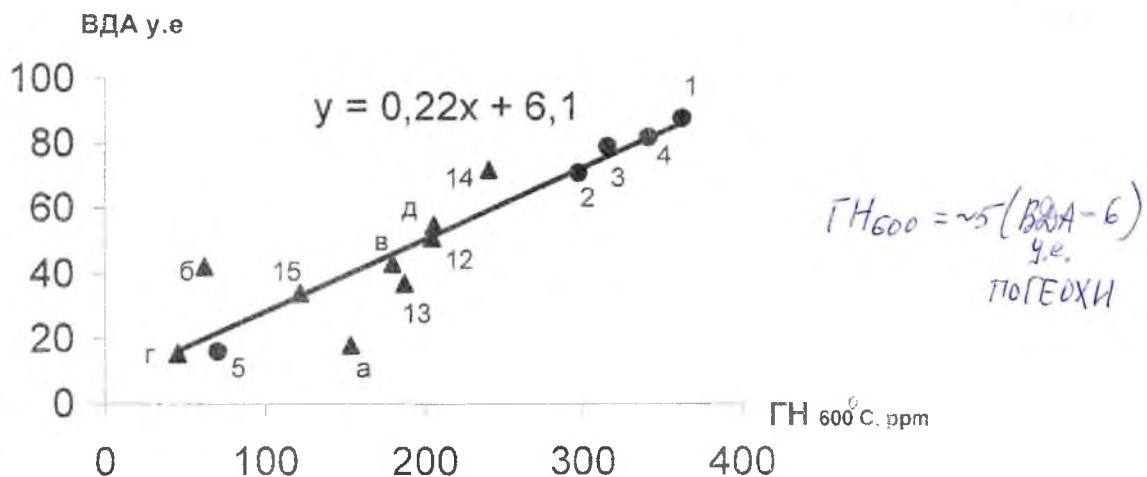


Рис. 10. Зависимость между показателями ВДА и газонасыщенностью крупнозернистых жильных кварцев Приполярного Урала на 600 °С в концентратах, подготовленных при механическом способе дробления.

Пробы из месторождений: 1 – 4 – Желанное; 12 – 15 и а, б – Додо; в – Хусь-Ойка; 5, г – Нестер-Шор; д – Пуйва.

На основании математической и логической обработки имеющихся в нашем распоряжении материалов, с привлечением общегеологических сведений о сырье, его физико-химических и технологических свойствах, мы по к/з жильным кварцам уже давали ряд практических рекомендаций. К ним относятся такие:

– считать потенциально плавочным сырьём только те разновидности кварцев, в которых общая ГН 1400° не превышает 250 ppm, когда воды в ней содержится порядка

50-80 (± 5)%, а весовая доля $H_2O > t^\circ$ не превышает 70-90 ppm, при значении $CO < 15-20$ ppm;

– превентивно выделять из исходного материала прозрачную ($c_{Ksp} \geq 65-80$) и непрозрачную части, дальнейший обогатительный передел по которым вести раздельно, а максимальное количество чистых от ВМОС фракций приблизительно рассчитывается на основе K_{sp} по формуле: % чистого сырья = $(0,7-0,8) K_{sp} - 26$;

– на поисково-оценочной стадии и при оперативной предварительной разбраковке объектов по качеству в них сырья целесообразно пользоваться данными ВДА, т.к. у этого показателя выявлены надежные корреляционные зависимости с ГН;

– из-за высокой насыщенности пластически деформированных кварцев мелкими ВМОС и сложности диффузии из них газовых компонентов, становится очевидным, что для плавочных целей крупку из них следует готовить с минимальной размерностью ($\sim 0,1-0,215$ мм);

– можно иногда удлинять по времени наплав, что заводам не выгодно;

– при сведениях МВВА о повышенных содержаниях во ВМОС Ca, Na, ?Fe вести очень тщательный контроль по применению видов кислот и этапности их использования, и на начальных стадиях обогащения не желательны прогревы проб с $T > 500-600^\circ C$;

– кристобализацию, как метод борьбы с мельчайшими ВМОС, применять после глубокой очистки сырья, когда в нем достигнут минимум по сумме ЭП.

– вести постоянный контроль по проверке успешности применения методов обогащения с применением анализов РЛ, ТСЛ, ЭПР, ИКС, по необходимости – ЭМ, РСА и др.

Поскольку большая часть наших рекомендаций ещё не апробирована на промышленных масштабах, то за ними остаётся статус «предварительных». Важность же обсуждаемых вопросов, относящихся к сфере ТТбг, конечно несомненна. Примерный спектр решаемых в кварцевой отрасли вопросов можно взять за основу при группировке общих стратегических задач рассматриваемой дисциплины.

Перспективы развития ТТбг

На пути своего становления ТТбг должна будет сосредоточиться на особо актуальных направлениях научно-производственной деятельности и способах её организации. Надо предполагать неизбежную инерционность со стороны производственных организаций, где существуют свои наработанные жесткие технологии, менять которые будет непросто. Но время потребовало создание более

структурно гибких систем передела. Для них и необходимы будут не универсальные, считавшиеся годными на всё и про всё методики, а такие, что будут способны для успешной работы с разным конкретным сырьём.

Уточнение своей методологии ТТбг целесообразно начинать на эталонных объектах. Выбор их будет зависеть от геолого-промышленной типизации сырья (по данным минерагенических исследований) и от производственных возможностей, предусматривающих предел исходных полезных ископаемых на особо дефицитные материалы. В соответствии с этим будут и корректироваться варианты задач ТТбг. Как показала практика НИР в кварцевой отрасли, диапазон их простирается от чисто научных до прикладных, включая вопросы ТУ на природное сырьё.

ТТбг как новое, по сути, междисциплинарное научное направление имеет право быть и развиваться. Для этого она уже может использовать весь багаж наработанных термобарогеохимией материалов по минеральному сырью. Вовлекаясь в технологические проблемы по освоению разных его видов ТТбг должна создавать свои или участвовать в конкретных программах по их решению. При этом неизбежно координирование совместных действий с технологическими службами и с исследовательскими лабораториями, в т.ч. для адаптирования ряда физико-химических методов на изучение поведения ВМОС в экстремальных условиях. На первых этапах становления ТТбг нельзя сбрасывать со счетов значение трансцендентальной апперцепции, когда многое и многим окажется неясным и неопределённым. Но в перспективе, конечно, будут созданы целенаправленные специализированные методики, позволяющие совершенствовать управляемость процессами передела и прогнозирование качества конечной продукции.

Для ускорения темпов становления ТТбг особенно важно обеспечивать её профильным лекционным курсом и современными компьютерными программами по обработке разнообразной и разноплановой информации. Исключительное значение приобретает именно подготовка специалистов, способных ориентироваться как в вопросах термобарогеохимии, так и в технологиях обогащения или прочих способах передела природного сырья.

Авторы статьи отдают должное уважение и выражают признательность всем своим коллегам, непосредственно вложившим немало труда в создание заделов для ТТбг научных данных. Со стороны ВНИИСИМС – это нынешние – Т.В.Соболева и Л.Н.Шуляева и бывшие его сотрудники: Н.И.Андрусенко, Г.Л.Ахметова, Р.А. Дегтярев, Б.А.Дорогозин, В.А.Смирнова и др. Немалый вклад в общее дело внесли и те, кого уже нет в наших рядах, но светлая память о них хранится в наших сердцах: Ю.Н.Ануфриев, Д.М.Белик, В.А.Королев, А.Г.Малышев и Л.Н.Хетчиков. Оформлению статьи содействовали И.А. Басманова, Г.Ф. Климова, Т.Г.Костелова, Т.А. Кротова, Л.В. Селищева, А.А. Смирнов.

Литература

1. *Крылова Г.И.* Влияние флюидных режимов на специализацию и качество кварцевого сырья // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Тезисы докл. междуна. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения акад. А.Г. Бетехгина. М. – 1997. – С. 49 – 50.
2. *Крылова Г.И., Крейсберг В.А., Митрофанов А.А., Астафьев В.Н.* Газонасыщенность кварцевого сырья и валовые содержания в нем воды. // Материалы VI Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». г Александров. 2003. – С.320-354.
3. *Меленевский В.Н., Никитина Е.И.* Исследование процессов газовыделения из природного кварца // Изв. АН СССР, сер. геол., 1981, № 9. С. 81 – 91.
4. *Мельников Ф.П., Дороговин Б.А., Полянский Е.В.* Атлас флюидных включений в минералах. Александров, изд-во ВНИИСИМС и МГУ, 1999. 237 с.
5. *Мионова О.Ф., Салазкин А.Н., Гаранин А.В.* Сравнение результатов газового анализа флюидных включений при механической деструкции // Геохимия. 1992. № 1. С. 78 – 87.
6. *Петрова Г.А., Страшненко Г.И., Таланцев А.С.* К методике декриптации-хроматографического анализа жильного кварца // Ежегодник ИГиГ УрО РАН. 1991. С. 120 – 122.
7. Технические условия – ТУ 5726-002-11496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол» и ТУ 5726-001-1496665-97 на «кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для варки кварцевых стекол». – Москва: МПР и «Центркварцсамоцветы», 1997. 8 и 25 с.
8. *Jung L.* High purity natural quartz. // Quartz Technology, Inc., New. Jersey. 1992. 550 p.
9. *Krylova G.I.* Geological positions and fluid regimes of the regions concentration barren quartz formations, // 30th International Geological congress, Beijing, China, Abstracts, v. 2, 1996. P. 457.
10. Single crystals and their application in the XXI century – 2004. / The International Jubilee Conference. – Alexandrov / VNIISIMS, RANS, M.n.r. RF, 2004. – P. 224, 226, 273-275.

ГАЗОВО-ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КАРБОНАДО

В.А.Петровский¹, В.И.Силаев¹, А.Е.Сухарев¹, С.Н.Шанина¹, М.Мартинс²

¹ – *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

² – *Федеральный Университет штата Минас Жерайс, Бело Оризонте, Бразилия*

Одним из наименее изученных вопросов генетической минералогии алмазов является состав их первичных флюидных включений – непосредственных индикаторов летучих компонентов верхней мантии (Чепуров и др., 1994; Томиленко и др., 1997). К настоящему времени в этой области не существует общепринятой методологии, а полученные различными методами данные зачастую плохо между собой согласуются.

Из ранних экспериментальных данных о газОВО-флюидных включениях в алмазах наибольший интерес представляют результаты, полученные Ч.Мелтоном и А.Джиардини в ходе исследований бразильских и африканских монокристалльных алмазов (Melton, Giardini, 1974; Giardini, Melton, 1975; Melton, Giardini, 1976, 1981). Упомянутыми авторами использована методика, включающая термическую дегазацию алмазов с последующим масс-спектрометрическим определением состава флюидной фазы. Температура нагревания составляла 200°C, если алмазы перед этим дробились, или 2900-3000°C (условия полиморфного перехода), если алмазы не дробились.

В результате экспериментов было установлено, что в состав газовых включений в алмазах входят H₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, O₂, Ar, углеводороды C₁-C₃ и некоторые спирты. Было также выявлено, что пропорции между этими газовыми компонентами изменяются в весьма широких пределах в зависимости от размера кристаллов, их морфологии и окраски. В частности Ч.Мелтон и А.Джиардини показали, что более крупные алмазы обогащаются водородом относительно азота, а более мелкие наоборот. Кроме того, ими было предложено рассматривать отношение H₂/H₂O в качестве индикатора равновесия между железистым и силикатным расплавами в мантии.

Проведенные несколько позже исследования с использованием микронзондовых технологий показали, что газовые компоненты в алмазах из африканских кимберлитовых трубок связаны с расплавно-флюидными включениями, состав которых на 96-98.5 мас.% определяется SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Cl (Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001). Состав "летучей" фракции этих включений примерно соответствовал выше упомянутым данным Ч.Мелтона и А.Джиардини.

Особое место в изучении флюидной фазы в алмазах занимают опыты Н.Такаоки и М.Озимы (Такаока, Ozima, 1978а, б), в результате которых в составе законсервированных в

алмазах флюидов были выявлены практически все инертные газы. В этих экспериментах флюидные примеси также извлекались из алмазов нагреванием до 800, 2000 и 2100 °С, а затем анализировались на масс-спектрометре. В результате данных исследований установлено, что по концентрации инертных газов алмазы близки к хондритам и абиссально-оксаническим вулканитам, а по сравнению с современной атмосферой в них содержится меньше Ne, но больше Xe. Изотопный состав большинства содержащихся в алмазах инертных газов, за исключением Ne и Ar, близок к соответствующим показателям атмосферы, а изотопные отношения $\delta^3\text{H}/\delta^4\text{H}$ и $\delta^{40}\text{Ar}/\delta^{39}\text{Ar}$ заметно выше, чем в газах из вулканических стекол СОХ. Кроме того, было обнаружено, что концентрация инертных газов резко возрастает в алмазах, содержащих включения графита.

Начало систематических исследований флюидных включений в алмазах из российских месторождений связаны с именем З.В.Бартошинского. Им были изучены 44 алмаза из кимберлитовых трубок "Мир" и "Сытыканской", а также из некоторых восточносибирских аллювиальных россыпей (Бартошинский и др., 1987а). В результате было установлено, что среднее содержание газов в "кимберлитовых" алмазах составляет около 75 мкг/г, а их состав широко варьирует даже в пределах отдельных трубок. Тем не менее, статистически здесь была выявлена довольно определенная последовательность снижения концентраций газовых компонентов: $\text{N}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2 > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$. Следует отметить, что несколько ранее данные о преимущественно азотном составе флюидных включений в восточносибирских алмазах и их минералах-спутниках были получены И.В.Попивяком с соавторами (Попивяк и др., 1980).

Важно подчеркнуть, что именно З.В.Бартошинским впервые было обращено внимание на первостепенную важность пропорции между концентрациями угарного и углекислого газов, по которой алмазы российских кимберлитовых месторождений ($\text{CO} > \text{CO}_2$) оказались контрастно отличными от алмазов аналогичных зарубежных месторождений ($\text{CO} < \text{CO}_2$).

К существенно иным результатам пришел З.В.Бартошинский при изучении алмазов из Северо-Русской субпровинции (Бартошинский и др., 1987б). Здесь им исследовались 25 алмазов, среднее содержание газовой фазы в которых оказалось на порядок ниже, чем в алмазах из кимберлитовых трубок Восточно-Сибирской провинции. По ассортименту флюидных компонентов архангельские алмазы также оказались гораздо беднее восточносибирских: в них не обнаружилось угарный газ и углеводороды тяжелее метана. Кроме того, в архангельских алмазах была выявлена существенно иная последовательность снижения концентрации газовых компонентов – $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{H}_2$, указывающая, по мнению З.В.Бартошинского, на относительно окислительные условия кристаллизации.

Изложенные выше данные наших предшественников позволяют сделать следующее предварительное заключение. Все природные алмазы содержат газо-флюидные включения, общий объем и масса которых широко варьируют как минимум в пределах одного-двух порядков концентрации. Состав флюидной фазы, законсервированной в алмазах, также является весьма непостоянным. Ее основные компоненты могут быть подразделены на три группы: 1 – простые газы (N_2 , H_2 , инертные газы); 2 – $H_2O + CO_2 + CO$; 3 – углеводороды. Широко варьирующие пропорции между этими группами отражают, вероятно, наиболее грубые неоднородности химизма среды алмазообразования. Более тонким неоднородностям отвечают пропорции между компонентами внутри групп. Одним из наиболее важных индикаторов такого рода является соотношение между угарным и углекислым газами.

Методы и объекты исследований

Исследования газо-флюидной фазы осуществлялись в Институте геологии КомиНЦ УрО РАН пирохроматографическим методом с использованием серийного газового хроматографа "Цвет-800", оснащенного пиролитической приставкой. Нагревание образцов проводилось в кварцевой ампуле-реакторе в течение 3 мин. В качестве газа-носителя применялся гелий. Хроматографическое разделение газов происходило в форколонке, заполненной сорбентом "полисорб-1" и соединенной с капиллярной колонкой HP-PLOT Q (30 м × 0.53 мм × 40 мкм). Для определения состава газов применялись два детектора: катарметр и ДИП. Это дало возможность одновременно регистрировать H_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , CH_4 , ..., C_4H_{10} . Перед нагреванием анализируемые образцы продувались в токе гелия при комнатной температуре в течение 1 час для удаления сорбированного воздуха и воды. Состав газовой фазы определялся в режиме двухэтапного (20-500 и 500-1000 °C) и многоступенчатого (20-300 и далее через 100 °C) нагревания.

В качестве объектов исследований послужили 12 образцов карбонадо из аллювиальных россыпей в штатах Минас-Жерайс (9), Байя (2) и Мату-Гросу (1), а также несколько образцов парастерических минералов-спутников карбонадо – рутила, гематита и ильменита, отобранных из тех же аллювиальных россыпей.*

Рутил был представлен практически мономинеральными желваками овальной формы, внешне очень похожими на желваки карбонадо. Размер этих образований достигает 5 × 7 мм. Для упомянутых желваков характерна гладкая как бы полированная поверхность, усеянная

* Геолого-минералогические аспекты карбонадо бразильской алмазоносной провинции и некоторые физико-химические свойства включений в них нами уже рассматривались ранее (Петровский и др., 2003₁; Петровский и др., 2003₂, Петровский и др., 2003₃; Петровский и др., 2004).

неглубоким ямками размером 0.08-0.5 мм. На рентгенограмме в области 31.75-141.5 углов 2θ зафиксирована широкая серия характерных для рутила отражений (δ в Å, в скобках – интенсивности): 3.21 (5); 3.2 (10); 2.48 (2); 2.27 (2); 2.18 (2); 2.04 (4); 1.78 (7); 1.69 (3); 1.619 (8); 1.448 (8); 1.142 (5); 1.08 (6); 1.026 (4). Состав минерала определен рентгеноспектральным микрозондовым методом (мас.%): TiO_2 94.52-99.48; SiO_2 0-0.59; Al_2O_3 0-0.36; Fe_2O_3 0.44-1.18; V_2O_5 0.94-1.42. В рутиле установлены включения кварца, самородного свинца и необычной оксидной фазы состава (мас.%): TiO_2 41-48.44; Nb_2O_5 10.09-13.31; Ta_2O_5 0-5.18; PbO 20.7-27.23; SnO_2 1.04-1.81; Al_2O_3 0.66-0.79; Fe_2O_3 5.22-5.86; V_2O_5 0-0.62.

Гематит и ильменит были отобраны из шлиха алмазосодержащего аллювия. Их фазовая диагностика также осуществлялась рентгеноструктурным методом. Гематит идентифицировался по серии рентгеновских отражений (δ в Å, в скобках – интенсивности): 3.65 (2); 2.66 (1); 2.69 (10); 2.49 (8); 2.19 (5); 1.84 (5); 1.7 (8); 1.46 (2); 1.491 (6); 1.455 (6); 1.324 (3); 1.113 (3); 1.069 (4). Определение ильменита сделано на основании отражений: 3.74 (2); 3.51 (3); 2.73 (8); 2.53 (6); 2.23 (6); 1.87 (7); 1.73 (10); 1.507 (7); 1.465 (5); 1.152 (4); 1.116 (4); 1.071 (7).

Результаты исследований

Проведенные эксперименты указали на неравномерно-непрерывный характер выделения газов из исследуемых объектов во всем диапазоне нагревания от 20 до 1000 °С. Очевидно, что эти данные близко согласуются с данными, полученными по монокристалльным алмазам (Лукьянович, Верес, 1973). По структуре температурного баланса объемов выделившейся газовой фазы исследуемые объекты подразделились на две группы. В первую группу вошли карбонадо и рутил, основное газовыделение из которых приходится на высокотемпературный интервал нагревания 500-1000 °С. Вторую группу образуют гематит и ильменит, газовая фаза из которых в основном выделяется в интервале 20-500 °С (рис.1, а).

Еще более контрастно различия между объектами исследований выявляются в ходе многоступенчатого нагревания. Согласно полученным данным, карбонадо и рутил характеризуются резко выраженным максимумом газовыделения при 600 °С. Для гематита и ильменита максимум газовыделения приходится на температуру 300 °С. В ходе дальнейшего нагревания его интенсивность резко сокращается практически до нуля уже при 800 °С (рис.1, б).

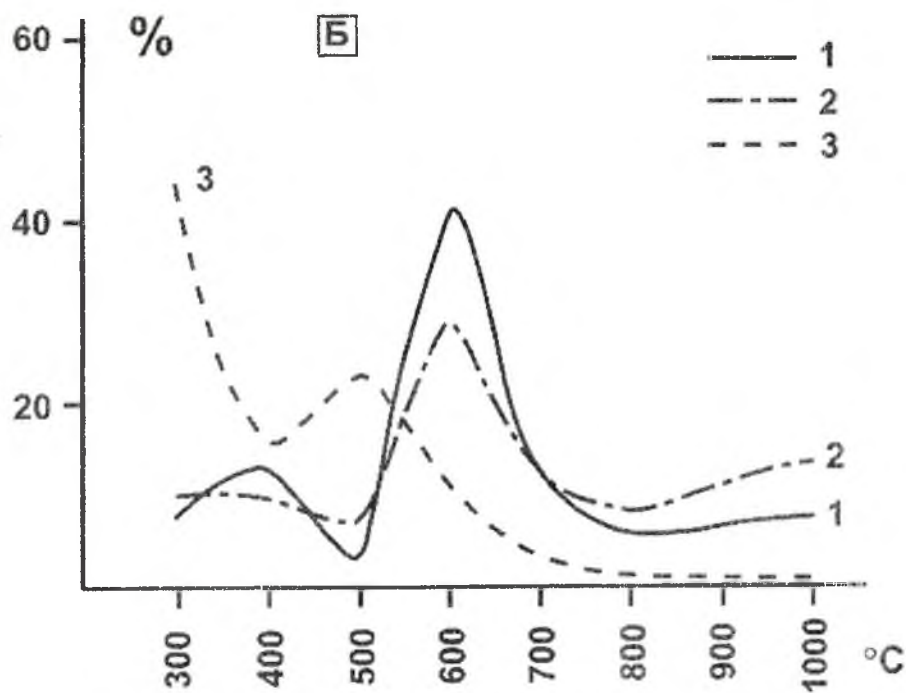
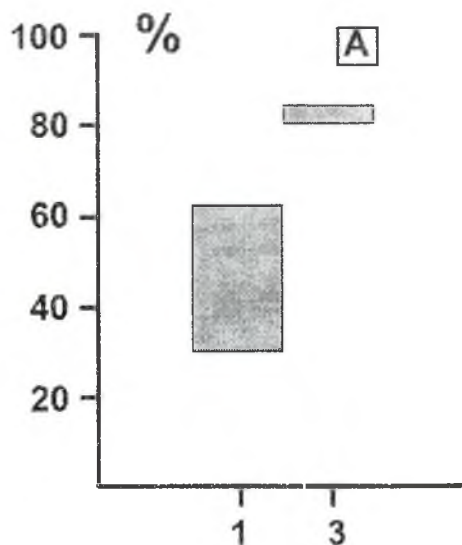


Рис.1. Относительные объемы и динамика газовыделения из карбонадо (1), рутила (2) и гематита (3) при нагревании: а – суммарно по интервалу 20-500 °С; б – в ходе многоступенчатого нагревания в интервале 20-1000 °С.

Общая масса газов, выделяющихся из карбонадо, колеблется в пределах от 1720 до 30500 мкг/г, что в 25-400 раз превышает данные З.В.Бартошинского, полученные по монокристалльным алмазам из кимберлитовых трубок. Относительно общей массы исследуемых образцов содержание законсервированной в них газовой фазы составляет 0.17-3 %, что заметно ниже оценок полной пористости карбонадо (около 4-5 %). Из минералов-

спутников наиболее близким к карбонадо по относительной насыщенности флюидными включениями является рутил. Гематит и ильменит по этому показателю уступают карбонадо и рутилу в 1.5-2 раза.

В составе выделившейся из карбонадо газовой-флюидной фазы обнаружены 12 компонентов (табл.3.1): $[H_2O > CO_2 > CO] \gg [N_2 > H_2] > [CH_4 > (C_2H_4 + C_2H_6) > (C_3H_6 + C_3H_8) > (C_4H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10})]$. На долю трех из них – $H_2O + CO_2 + CO$ – приходится 96-99 %. Внутри этой группы газовых компонентов почти всегда преобладает вода, а пропорция между CO_2 и CO ("критерий Бартошинского") колеблется от $CO_2 > CO$ (в 8 образцах из 12) до $CO > CO_2$ (в 4 образцах). Полученный результат показывает, что даже в пределах относительно однородной коллекции могут оказаться алмазы контрастно различающиеся по соотношению углекислого и угарного газов.

Обращает также на себя внимание преобладание в исследуемых карбонадо азота над водородом, что по З.Б.Бартошинскому может служить критерием отличия мелких алмазов от относительно крупных.

Важным фактом является также обнаружение в составе газовой-флюидных включений в карбонадо примеси углеводородов C_{1-4} , что уже отмечалось в литературе, посвященной бразильским микрополикристаллическим алмазам (Галимов и др., 1985). В нашем случае выявляется резкое преобладание изобутана над н-бутаном, что обычно считается нехарактерным для углеводородов органического происхождения (Рогозина, 1983).

В связи с существенно углеводородно-угарно-углекислого газовым составом исследуемых флюидных включений важное значение приобретает изотопный состав их углерода. Соответствующие данные были нами получены в результате масс-спектрометрического анализа газа, выделившегося из карбонадо при нагревании до 600-900 °С (Кучер и др., 2005). Согласно этим данным, изотопный коэффициент флюидного углерода из карбонадо составляет -22.6 ± 2.9 ‰ (он оказался на 1.4–4.6‰ тяжелее углерода алмазных микрокристаллов этих же образцов). Очевидно, что это гораздо больше согласуется с изотопией исследуемых микрополикристаллических алмазов, чем с изотопным составом углерода из вторичных углеводородных включений (Крот и др., 1989).

Если полученные нами данные расценивать как признак первичности и сингенетичности законсервированных в карбонадо флюидных включений, то следует признать, что они явно противоречат гипотезе о так называемом гетерогенном изотопном фракционировании между материнской газовой средой и кристаллизующимся алмазом

Таблица 1. Состав пиролизата, полученного в результате двухэтапного нагревания карбонадо

№ обр.	Масса, мг	T°C	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	Сумма	Содержание газов в % к массе образца (в скобках – в мкг)	(CO + CO ₂) / H ₂ O	CO / CO ₂	H ₂ + CH ₄ + CO / H ₂ O + CO ₂
MGC0 1	27.5	20-500	6.53	0	37.19	218.7	1742	3.12	1.82	0.4	0	0	0	0	2009.76	0.36 (98.2)	0.15	0.17	0.02
			0.32	0	1.85	10.88	86.68	0.16	0.09	0.02	0	0	0	0	100				
		0	8.62	1144.66	173.97	211	7.58	10.43	0.55	3.34	0.35	0.15	0.23	1560.88					
		0	0.55	73.33	11.15	13.52	0.48	0.67	0.04	0.21	0.02	0.01	0.02	100					
20-1000	6.53	8.62	1181.85	392.67	1953	10.7	12.25	0.95	3.34	0.35	0.35	0.23	3570.84	0.81	3.01	0.51			
	0.18	0.24	33.1	11	54.7	0.3	0.34	0.03	0.09	0.01	0.00	0.01	100						
MGC0 2	31.3	20-500	60.61	0	188.29	581.81	2618	8.65	8.11	3.26	9.71	0.4	1.91	0.15	3480.9	0.72 (226.2)	0.29	0.32	0.06
			1.74	0	5.41	16.71	75.21	0.25	0.23	0.09	0.28	0.01	0.05	0.02	100				
		0	17.95	2459.5	754.18	503	9.72	1.43	0.31	0	0	0	0	3746.09					
		0	0.48	65.66	20.13	13.43	0.26	0.04	0	0	0	0	0	100					
20-1000	60.61	17.95	2647.79	1335.99	3121	18.37	9.54	3.57	9.71	0.4	1.91	0.15	7226.99	1.28	1.98	0.6			
	0.84	0.25	36.63	18.49	43.19	0.25	0.13	0.05	0.13	0	0.03	0.01	100						
MGC1 3	38.2	20-500	0	7.11	594.31	1742	6843	58.29	41.96	26.47	59.5	5.31	7.43	0.53	9385.91	1.75 (668.6)	0.34	0.34	0.08
			0	0.08	6.33	18.56	72.91	0.62	0.45	0.28	0.63	0.06	0.08	0	100				
		11.79	179.43	1332.88	2711.84	3815	59.95	4.2	1.45	0	0	0	0	8116.54					
		0.15	2.21	16.42	33.41	47	0.74	0.05	0.02	0	0	0	0	100					
20-1000	11.79	186.54	1927.19	4453.84	10658	118.24	46.16	27.92	59.5	5.31	7.43	0.53	17502.45	0.6	0.43	0.15			
	0.07	1.07	11.01	25.45	60.89	0.68	0.26	0.16	0.34	0.03	0.04	0	100						
MGC8/2 4	32	20-500	19.46	0	254.84	397.11	2410	11.97	10.4	4.64	9.51	0.28	1.36	0.11	3119.68	0.62 (198.5)	0.27	0.64	0.09
			0.62	0	8.17	12.73	77.25	0.38	0.33	0.15	0.3	0.01	0.04	0.02	100				
		28.16	23.71	776.56	974.67	1261	18.69	1.29	0.45	0	0	0	0	3084.53					
		0.91	0.77	25.18	31.6	40.88	0.61	0.04	0.01	0	0	0	0	100					
20-1000	47.62	23.71	1013.4	1371.78	3671	30.66	11.69	5.09	9.51	0.28	1.36	0.11	6186.21	0.65	0.75	0.21			
	0.77	0.38	16.62	22.11	59.17	0.49	0.19	0.08	0.15	0.01	0.02	0.01	100						

ChDC1 5	46.4	20-500	<u>8.37</u> 0.7	<u>0</u> 0	<u>64.47</u> 5.37	<u>352.71</u> 29.38	<u>754</u> 62.8	<u>5.45</u> 0.46	<u>5.19</u> 0.43	<u>2.64</u> 0.22	<u>6.37</u> 0.53	<u>0.45</u> 0.04	<u>0.89</u> 0.07	<u>0.09</u> 0	<u>1200.63</u> 100	0.17 (79.8)	0.55	0.18	0.06
		500-1000	<u>7.18</u> 1.38	<u>15.54</u> 2.99	<u>312.56</u> 60.19	<u>60.59</u> 11.67	<u>118</u> 22.72	<u>3.91</u> 0.75	<u>1.2</u> 0.23	<u>0.03</u> 0	<u>0.27</u> 0.07	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>519.28</u> 100				
		20-1000	<u>15.55</u> 0.9	<u>15.54</u> 0.9	<u>377.03</u> 21.92	<u>413.3</u> 24.03	<u>872</u> 50.7	<u>9.36</u> 0.54	<u>6.39</u> 0.37	<u>2.67</u> 0.15	<u>6.64</u> 0.39	<u>0.45</u> 0.03	<u>0.89</u> 0.05	<u>0.09</u> 0.02	<u>1719.91</u> 100				
		20-500	<u>17.04</u> 3.87	<u>0</u> 0	<u>21.19</u> 4.81	<u>364.62</u> 82.71	<u>1842</u> 4.18	<u>5.58</u> 1.26	<u>5.78</u> 1.31	<u>1.74</u> 0.39	<u>6.46</u> 1.47	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>2264.41</u> 100				
ChDC1 6	30.7	500-1000	<u>0</u> 0	<u>10.98</u> 0.89	<u>581.73</u> 47.1	<u>84.29</u> 6.83	<u>554</u> 44.85	<u>2.87</u> 0.23	<u>1.29</u> 0.1	<u>0.03</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>1235.19</u> 100	0.17 (51.5)	1.2	6.9	0.93
		20-1000	<u>17.04</u> 1.02	<u>10.98</u> 0.66	<u>602.92</u> 35.18	<u>448.91</u> 26.78	<u>2396</u> 34.15	<u>8.45</u> 0.5	<u>7.07</u> 0.42	<u>1.77</u> 0.11	<u>6.46</u> 0.39	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>3499.60</u> 100				
		20-500	<u>3.69</u> 0.19	<u>0</u> 0	<u>60.56</u> 3.05	<u>211.96</u> 10.69	<u>1676</u> 82.54	<u>7.4</u> 0.37	<u>6.8</u> 0.34	<u>3.64</u> 0.18	<u>11.71</u> 0.59	<u>0.67</u> 0.04	<u>0.5</u> 0.03	<u>0</u> 0	<u>1982.93</u> 100				
MtGrC3 7	38.7	500-1000	<u>0</u> 0	<u>27.27</u> 3.89	<u>208.67</u> 29.75	<u>50.05</u> 7.14	<u>410</u> 58.46	<u>5.07</u> 0.72	<u>0.25</u> 0.04	<u>0.05</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>98.02</u> 701.36	0.27 (103.9)	0.63	4.16	0.52
		20-1000	<u>3.69</u> 0.14	<u>27.27</u> 1.02	<u>269.23</u> 10.03	<u>262.01</u> 9.76	<u>2086</u> 77.71	<u>12.47</u> 0.46	<u>7.05</u> 0.26	<u>3.69</u> 0.14	<u>11.71</u> 0.44	<u>0.67</u> 0.04	<u>0.5</u> 0	<u>0</u> 0	<u>100</u> 2684.29				
		20-500	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>130.37</u> 0.75	<u>864.46</u> 4.95	<u>16421</u> 94.07	<u>18.14</u> 0.1	<u>6.98</u> 0.04	<u>1.64</u> 0.01	<u>9.37</u> 0.05	<u>3.24</u> 0.02	<u>1.2</u> 0.01	<u>0.07</u> 0	<u>17456.47</u> 100				
MGC8/3 8	131.1	500-1000	<u>179.78</u> 1.39	<u>12.85</u> 0.1	<u>1299.53</u> 10.03	<u>3908.31</u> 30.16	<u>7547</u> 58.24	<u>10.68</u> 0.08	<u>0.39</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>12958.54</u> 100	3.04 (3990)	0.69	0.33	0.12
		20-1000	<u>179.78</u> 0.59	<u>12.85</u> 0.04	<u>1429.9</u> 4.7	<u>4772.77</u> 15.69	<u>23968</u> 78.82	<u>28.82</u> 0.09	<u>7.37</u> 0.02	<u>1.64</u> 0.01	<u>9.37</u> 0.03	<u>3.24</u> 0.01	<u>1.2</u> 0	<u>0.07</u> 0	<u>30415.01</u> 100				
		20-500	<u>0</u> 0	<u>2.16</u> 0.07	<u>26.34</u> 0.8	<u>227.35</u> 6.9	<u>3028</u> 91.89	<u>2.44</u> 0.07	<u>0.8</u> 0.02	<u>0.67</u> 0.02	<u>3.6</u> 0.11	<u>2.84</u> 0.09	<u>0.36</u> 0.01	<u>0.7</u> 0.02	<u>3295.26</u> 100				
MGC10/1 9	73.6	500-1000	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>1249.85</u> 28.85	<u>1411.3</u> 32.58	<u>1670</u> 38.55	<u>0.77</u> 0.02	<u>0.05</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>4331.97</u> 100	0.76 (560)	1.59	0.89	0.41
		20-1000	<u>0</u> 0	<u>179.78</u> 0.59	<u>1276.19</u> 16.73	<u>1638.65</u> 21.48	<u>4698</u> 61.59	<u>3.21</u> 0.04	<u>0.85</u> 0.01	<u>0.67</u> 0.01	<u>3.6</u> 0.05	<u>2.84</u> 0.04	<u>0.36</u> 0.01	<u>0.7</u> 0.01	<u>7627.23</u> 100				
		20-500	<u>0</u> 0	<u>2.16</u> 0.07	<u>26.34</u> 0.8	<u>227.35</u> 6.9	<u>3028</u> 91.89	<u>2.44</u> 0.07	<u>0.8</u> 0.02	<u>0.67</u> 0.02	<u>3.6</u> 0.11	<u>2.84</u> 0.09	<u>0.36</u> 0.01	<u>0.7</u> 0.02	<u>3295.26</u> 100				

40

MGC7 10	59.8	20-500	<u>17.88</u>	<u>0</u>	<u>107.31</u>	<u>210.76</u>	<u>1590</u>	<u>4.19</u>	<u>2.91</u>	<u>1.27</u>	<u>2.14</u>	<u>0.09</u>	<u>0.43</u>	<u>0.04</u>	<u>1937.02</u>	0.59 (350)	0.2	0.51	0.06	
			0.92	0	5.54	10.88	82.08	0.22	0.15	0.07	0.11	0	0.03	0	100					
		500-1000	<u>16.97</u>	<u>10.81</u>	<u>462.46</u>	<u>1556.68</u>	<u>1910</u>	<u>7.38</u>	<u>0.72</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>					<u>3965.02</u>
			0.43	0.27	11.66	39.26	48.17	0.19	0.02	0	0	0	0	0	100					
		20-1000	<u>34.85</u>	<u>10.81</u>	<u>569.77</u>	<u>1767.44</u>	<u>3500</u>	<u>11.57</u>	<u>3.63</u>	<u>1.27</u>	<u>2.14</u>	<u>0.09</u>	<u>0.43</u>	<u>0.04</u>	<u>5902.04</u>					
			0.59	0.18	9.65	29.95	59.3	0.2	0.06	0.02	0.04	0	0.01	0	100					
MGC7/5 11	86.8	20-500	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>10.55</u>	<u>117.78</u>	<u>1859</u>	<u>1.64</u>	<u>1</u>	<u>0.37</u>	<u>2.78</u>	<u>2.21</u>	<u>0.26</u>	<u>0.66</u>	<u>1996.25</u>	0.78 (675)	0.07	0.09	0.01	
			0	0	0.53	5.9	93.12	0.08	0.05	0.02	0.14	0.11	0.01	0.04	100					
		500-1000	<u>7.26</u>	<u>21.25</u>	<u>128.56</u>	<u>461.47</u>	<u>5158</u>	<u>3.52</u>	<u>0.24</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>5780.3</u>					
			0.13	0.37	2.22	7.98	89.23	0.06	0.01	0	0	0	0	0	100					
		20-1000	<u>7.26</u>	<u>21.25</u>	<u>139.11</u>	<u>579.25</u>	<u>7017</u>	<u>5.16</u>	<u>1.24</u>	<u>0.37</u>	<u>2.78</u>	<u>2.21</u>	<u>0.26</u>	<u>0.66</u>	<u>7776.55</u>					
			0.09	0.27	1.79	7.45	90.23	0.07	0.02	0	0.04	0.03	0	0.01	100					

Примечание. Выше черты – в мкг/г, ниже черты – в % к сумме газов.

(Галимов и др., 1973). Согласно последней изотопно-тяжелым углеродом должен обогащаться не флюид, как в нашем случае, а сам алмаз. Это противоречие, возможно, объясняется тем, что законсервированная в карбонадо газовая фаза, являясь сингенетичной алмазу, тем не менее, не служила непосредственным источником углерода для алмаза. Впрочем, не исключено также, что гипотеза Э.М.Галимова о гетерогенных изотопных обменах не вполне адекватна процессам природного алмазообразования.

Корреляционный анализ абсолютных содержаний (в мкг/г) показывает, что практически все компоненты состава флюидной фазы в карбонадо, кроме азота, связаны между собой и с общей массой флюида сильными прямыми связями (табл.2). Этот факт, вероятно, свидетельствует о том, что компоненты исследуемых газово-флюидных включений представляют собой единый парагенезис. Переход к относительным содержаниям, нормированным на общую массу флюида, выявляет, тем не менее, его существенную неоднородность, отражающуюся в сильной конкуренции между CO и CO₂, с одной стороны, и H₂O, с другой (табл. 3). При этом между CO и CO₂ сохраняется сильная положительная корреляция, что исключает вероятность образования угарного газа в карбонадо за счет углекислого газа.

Исследование газово-флюидных включений в минералах-спутниках карбонадо показало, что рутил по этому показателю обнаруживает гораздо большее сходство с карбонадо, чем с гематитом и ильменитом. В газовой фазе, выделяющейся из двух последних минералов при нагревании, практически незаметна роль угарного газа, азота и углеводородов (табл.4). В соответствии с этим изменяется и так называемый коэффициент восстановления (Летников, 2000), среднее значение которого для газовых включений в карбонадо составляет 0.23, а для включений в гематите и ильмените – 0.03.

Дифференциальный анализ показал, что в ходе нагревания карбонадо и его минералов-спутников состав выделяющейся из них газово-флюидной фазы непрерывно и упорядоченно изменяется (табл.5). В газах, выделяющихся из карбонадо в диапазоне 20-500 °С, быстро сокращаются содержания азота и углеводородов и увеличивается относительное содержание воды. При достижении 700 С происходит скачкообразное возрастание относительного содержания сначала углекислого, а затем угарного газов (рис.2, а). В целом, температурный тренд состава газов, выделяющихся из карбонадо, может быть определен как переход от преимущественно водного или углекислотно-водного к угарно-углекислотно-водному, а затем к углекислотно-угарно-водному или даже водно-угарногазовому.

Таблица 2. Состав пиролизата, полученного в результате двухэтапного нагревания минералов-спутников карбонадо в аллювиальном парастрезисе

42

№ обр.	Масса, мг	T°C	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	Сумма	Содержание газов в % к массе образца (в скобках – в мкг)	(CO+CO ₂) / H ₂ O	CO/CO ₂	H ₂ + CH ₄ + C / H ₂ O + CO ₂
№2 MGC9/2 1	230.3	20-500	<u>3.48</u>	<u>1.91</u>	<u>22.96</u>	<u>663.8</u>	<u>2841</u>	<u>1.48</u>	<u>0.35</u>	<u>0.14</u>	<u>0.62</u>	<u>0.08</u>	<u>0.05</u>	<u>0</u>	<u>3535.87</u>	0.35 (814.31)	0.24	0.03	0.01
			<u>0.1</u>	<u>0.05</u>	<u>0.65</u>	<u>18.77</u>	<u>80.36</u>	<u>0.04</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
		500-1000	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>188.86</u>	<u>380.45</u>	<u>357.1</u>	<u>0.06</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>9423.91</u>				
			<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2.01</u>	<u>51.28</u>	<u>48.13</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
20-1000	<u>3.48</u>	<u>1.91</u>	<u>218.14</u>	<u>1044.25</u>	<u>3198.1</u>	<u>1.54</u>	<u>0.35</u>	<u>0.14</u>	<u>0.62</u>	<u>0.08</u>	<u>0.05</u>	<u>0</u>	<u>926.47</u>						
	<u>0.08</u>	<u>0.04</u>	<u>1.43</u>	<u>24.41</u>	<u>74.76</u>	<u>0.04</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>101.43</u>						
															<u>15302.22</u>				
															<u>100</u>				
															<u>4468.66</u>				
															<u>100.79</u>				
№7 MGC9/1 2	211.7	20-500	<u>4.12</u>	<u>2.28</u>	<u>26.74</u>	<u>831.34</u>	<u>4759</u>	<u>0.78</u>	<u>0.25</u>	<u>0.04</u>	<u>0.33</u>	<u>0.11</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>5625</u>	0.56 (1190.81)	0.18	0.03	0.01
			<u>0.07</u>	<u>0.04</u>	<u>0.48</u>	<u>14.78</u>	<u>84.6</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
		500-1000	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>3.62</u>	<u>204.49</u>	<u>909</u>	<u>0.04</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1117.17</u>				
			<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.32</u>	<u>18.31</u>	<u>81.37</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
20-1000	<u>4.12</u>	<u>2.28</u>	<u>30.36</u>	<u>1035.83</u>	<u>5668</u>	<u>0.82</u>	<u>0.27</u>	<u>0.04</u>	<u>0.33</u>	<u>0.11</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>6742.17</u>						
	<u>0.06</u>	<u>0.03</u>	<u>0.45</u>	<u>15.36</u>	<u>84.07</u>	<u>0.01</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>						
MGC8/1 3	92.5	20-500	<u>7.26</u>	<u>4.45</u>	<u>29.28</u>	<u>424.83</u>	<u>5393</u>	<u>6.41</u>	<u>2.34</u>	<u>1.25</u>	<u>4.65</u>	<u>3.23</u>	<u>0.57</u>	<u>0.34</u>	<u>5877.61</u>	1.53 (1415)	0.08	0.07	0.01
			<u>0.14</u>	<u>0.08</u>	<u>0.5</u>	<u>7.23</u>	<u>91.74</u>	<u>0.11</u>	<u>0.04</u>	<u>0.02</u>	<u>0.08</u>	<u>0.05</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
		500-1000	<u>6.34</u>	<u>8.81</u>	<u>188.86</u>	<u>863.47</u>	<u>8354</u>	<u>2.05</u>	<u>0.21</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.17</u>	<u>0</u>	<u>9423.91</u>				
			<u>0.07</u>	<u>0.09</u>	<u>2.01</u>	<u>9.16</u>	<u>88.65</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
20-1000	<u>14.3</u>	<u>13.26</u>	<u>218.14</u>	<u>1288.3</u>	<u>13747</u>	<u>8.46</u>	<u>2.55</u>	<u>1.25</u>	<u>4.65</u>	<u>3.23</u>	<u>0.74</u>	<u>0.34</u>	<u>15302.22</u>						
	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>1.43</u>	<u>8.42</u>	<u>89.84</u>	<u>0.05</u>	<u>0.02</u>	<u>0.01</u>	<u>0.03</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>						
MGC7/6 4	135.1	20-500	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2.52</u>	<u>36.33</u>	<u>398</u>	<u>1.33</u>	<u>0.54</u>	<u>0.31</u>	<u>1.93</u>	<u>1.68</u>	<u>0.45</u>	<u>0.88</u>	<u>443.97</u>	0.16 (218)	0.1	0.07	0.01
			<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.57</u>	<u>8.18</u>	<u>89.64</u>	<u>0.3</u>	<u>0.12</u>	<u>0.07</u>	<u>0.43</u>	<u>0.38</u>	<u>0.1</u>	<u>0.21</u>	<u>100</u>				
		500-1000	<u>9.48</u>	<u>5.09</u>	<u>47.66</u>	<u>218.01</u>	<u>888.7</u>	<u>1.05</u>	<u>0.04</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1170.04</u>				
			<u>0.81</u>	<u>0.44</u>	<u>4.07</u>	<u>18.63</u>	<u>75.95</u>	<u>0.1</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>				
20-1000	<u>9.48</u>	<u>5.09</u>	<u>50.18</u>	<u>254.34</u>	<u>1286.7</u>	<u>2.38</u>	<u>0.58</u>	<u>0.32</u>	<u>1.93</u>	<u>1.68</u>	<u>0.45</u>	<u>0.88</u>	<u>1614.01</u>						
	<u>0.59</u>	<u>0.32</u>	<u>3.11</u>	<u>15.76</u>	<u>79.72</u>	<u>0.15</u>	<u>0.03</u>	<u>0.02</u>	<u>0.12</u>	<u>0.1</u>	<u>0.03</u>	<u>0.05</u>	<u>100</u>						

Примечание. Выше черты – в мкг/г, ниже черты – в % к сумме газов. Минералы: 1 – гематит, 2 – ильменит, 3, 4 – рутил.

Таблица 3. Состав пиролизата, полученного в результате многоступенчатого нагревания карбонадо и минералов-спутников карбонадо в аллювиальных парастерезисах

№ обр.	Масса, мг	Т°С	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	Сумма	Содержание газов в % к массе образца (в скобках – в мкг)	(CO + CO ₂) / H ₂ O	CO / CO ₂	
MGC3 1	225.8	20–300	<u>12.38</u>	0	<u>60.25</u>	<u>174.21</u>	<u>847.8</u>	<u>0.04</u>	<u>0.06</u>	<u>0.09</u>	<u>0.19</u>	<u>0.11</u>	<u>0.1</u>	<u>0.19</u>	<u>1095.42</u>	0.011 (247.35)	0.28	0.35	
			<u>1.13</u>	0	<u>5.5</u>	<u>15.9</u>	<u>77.39</u>	0	<u>0.01</u>	<u>0.01</u>	<u>0.02</u>	<u>0.01</u>	<u>0.01</u>	<u>0.01</u>	<u>0.02</u>				<u>100</u>
		300–400	<u>0</u>	0	<u>15.17</u>	<u>135.83</u>	<u>1651.8</u>	<u>0.39</u>	<u>0.24</u>	<u>0.04</u>	<u>0.66</u>	<u>0.05</u>	<u>0.06</u>	<u>0.03</u>	<u>1804.27</u>	0.018 (407.27)	0.09	0.11	
			<u>0</u>	0	<u>0.84</u>	<u>7.53</u>	<u>91.56</u>	<u>0.02</u>	<u>0.01</u>	0	<u>0.04</u>	0	0	0	<u>100</u>				
		400–500	<u>0</u>	0	<u>0</u>	<u>44.11</u>	<u>319.7</u>	<u>0.14</u>	<u>0.06</u>	<u>0.01</u>	<u>0.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>364.05</u>	0.04 (82.2)	0.14	0
			<u>0</u>	0	<u>0</u>	<u>12.12</u>	<u>87.82</u>	<u>0.04</u>	<u>0.02</u>	0	<u>0</u>	0	0	0	<u>100</u>				
		500–600	<u>0</u>	0	<u>13.91</u>	<u>156.7</u>	<u>5351.6</u>	<u>0.57</u>	<u>0.07</u>	<u>0.01</u>	<u>0.03</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>5522.89</u>	0.55 (1247.07)	0.03	0.09
			<u>0</u>	0	<u>0.25</u>	<u>2.84</u>	<u>96.9</u>	<u>0.01</u>	0	0	0	0	0	0	<u>100</u>				
		600–700	<u>0</u>	0	<u>10.95</u>	<u>61.9</u>	<u>1703.1</u>	<u>0.14</u>	<u>0.02</u>	0	<u>0.08</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1776.19</u>	0.18 (401.06)	0.04	0.18
			<u>0</u>	0	<u>0.62</u>	<u>3.48</u>	<u>95.89</u>	<u>0.01</u>	0	0	0	0	0	0	<u>100</u>				
		700–800	<u>0</u>	0	<u>18.25</u>	<u>133.71</u>	<u>634.7</u>	<u>0.05</u>	<u>0.01</u>	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>786.72</u>	0.08 (177.64)	0.24	0.14
			<u>0</u>	0	<u>2.32</u>	<u>17</u>	<u>80.68</u>	0	0	0	0	0	0	0	<u>100</u>				
		800–900	<u>0</u>	1.3	<u>38.91</u>	<u>372.08</u>	<u>539.6</u>	<u>0.03</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>951.92</u>	0.09 (214.94)	0.76	0.1
			<u>0</u>	1.14	<u>4.09</u>	<u>39.09</u>	<u>56.07</u>	0	0	0	0	0	0	0	<u>100</u>				
		900–1000	<u>0</u>	12.9	<u>329.5</u>	<u>417.22</u>	<u>246.2</u>	<u>0.29</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100.39</u>	0.1 (227.18)	3.03	0.79
			<u>0</u>	1.28	<u>32.75</u>	<u>41.47</u>	<u>24.47</u>	<u>0.03</u>	0	0	0	0	0	0	<u>1006.11</u>				
MGC7/6 2	135.1	20–300	<u>0</u>	0	<u>1.05</u>	<u>6.86</u>	<u>147.4</u>	<u>0.05</u>	<u>0.03</u>	<u>0.02</u>	<u>0.22</u>	<u>1.23</u>	<u>0.18</u>	<u>0.57</u>	<u>157.61</u>	0.016 (21.29)	0.05	0.15	
			<u>0</u>	0	<u>0.67</u>	<u>4.35</u>	<u>93.52</u>	<u>0.03</u>	<u>0.02</u>	<u>0.01</u>	<u>0.14</u>	<u>0.78</u>	<u>0.11</u>	<u>0.37</u>	<u>100</u>				
		300–400	<u>0</u>	0	<u>1.47</u>	<u>19.42</u>	<u>144.1</u>	<u>0.64</u>	<u>0.26</u>	<u>0.17</u>	<u>1.25</u>	<u>0.42</u>	<u>0.26</u>	<u>0.31</u>	<u>168.3</u>	0.017 (22.74)	0.14	0.08	
			<u>0</u>	0	<u>0.87</u>	<u>11.54</u>	<u>85.62</u>	<u>0.38</u>	<u>0.15</u>	<u>0.1</u>	<u>0.74</u>	<u>0.25</u>	<u>0.15</u>	<u>0.18</u>	<u>100</u>				
		400–500	<u>0</u>	0	<u>0</u>	<u>10.05</u>	<u>106.5</u>	<u>0.64</u>	<u>0.25</u>	<u>0.12</u>	<u>0.46</u>	<u>0.03</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>99.98</u>	0.012 (15.95)	0.09	0	
			<u>0</u>	0	<u>0</u>	<u>8.51</u>	<u>90.21</u>	<u>0.54</u>	<u>0.21</u>	<u>0.1</u>	<u>0.39</u>	<u>0.03</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>118.06</u>				
		500–600	<u>0</u>	0	<u>1.65</u>	<u>29.44</u>	<u>437.8</u>	<u>0.52</u>	<u>0.04</u>	<u>0.01</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	0.047 (63.42)	0.07	0.06	
			<u>0</u>	0	<u>0.35</u>	<u>6.27</u>	<u>93.26</u>	<u>0.11</u>	<u>0.01</u>	0	0	0	0	0	<u>469.46</u>				
		600–700	<u>0</u>	0	<u>2.21</u>	<u>20.22</u>	<u>179</u>	<u>0.09</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	0.020 (27.23)	0.13	0.11	
			<u>0</u>	0	<u>1.1</u>	<u>10.03</u>	<u>88.82</u>	<u>0.05</u>	0	0	0	0	0	0	<u>201.52</u>				
		700–800	<u>3.25</u>	<u>0.66</u>	<u>4.21</u>	<u>46.11</u>	<u>75.5</u>	<u>0.13</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	0.013 (17.54)	0.67	0.09	
			<u>2.5</u>	<u>0.51</u>	<u>3.24</u>	<u>35.51</u>	<u>58.14</u>	<u>0.1</u>	0	0	0	0	0	0	<u>129.86</u>				
		800–900	<u>3.52</u>	<u>1.66</u>	<u>8.31</u>	<u>53.65</u>	<u>117.1</u>	<u>0.18</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	0.018 (24.92)	0.53	0.15	
			<u>0.9</u>	<u>1.91</u>	<u>4.51</u>	<u>29.09</u>	<u>63.5</u>	<u>0.09</u>	0	0	0	0	0	0	<u>184.42</u>				
		900–1000	<u>2.71</u>	<u>2.77</u>	<u>31.37</u>	<u>68.58</u>	<u>79.3</u>	<u>0.13</u>	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	0.018 (24.97)	1.26	0.46	
			<u>1.5</u>	<u>1.47</u>	<u>16.97</u>	<u>37.1</u>	<u>42.9</u>	<u>0.06</u>	0	0	0	0	0	0	<u>184.86</u>				
														<u>100</u>					

20-300	<u>1.67</u> 0.09	<u>0.24</u> 0.01	<u>9.37</u> 0.5	<u>236.7</u> 12.68	<u>1619</u> 86.70	<u>0.21</u> 0.01	<u>0.04</u> 0	<u>0.01</u> 0	<u>0.12</u> 0.01	<u>0.05</u> 0	<u>0.05</u> 0	<u>0</u> 0	<u>1867.46</u> 100	0.19 (430.08)	0.15	0.04
300-400	<u>1.81</u> 0.26	<u>0.57</u> 0.08	<u>7.08</u> 1.02	<u>172.89</u> 24.96	<u>509</u> 73.46	<u>0.72</u> 0.1	<u>0.19</u> 0.03	<u>0.12</u> 0.02	<u>0.5</u> 0.07	<u>0.03</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>692.91</u> 100	0.07 (159.58)	0.35	0.04
400-500	<u>0</u> 0	<u>1.1</u> 0.11	<u>6.51</u> 0.67	<u>254.21</u> 26.06	<u>713</u> 73.09	<u>0.55</u> 0.06	<u>0.12</u> 0.01	<u>0.01</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>975.5</u> 100	0.43 (224.66)	0.36	0.03
500-600	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>4.28</u> 0.9	<u>238.43</u> 49.9	<u>235</u> 49.18	<u>0.06</u> 0.01	<u>0.02</u> 0.01	<u>0.01</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>477.8</u> 100	0.05 (110.04)	1.03	0.02
600-700	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>67.11</u> 55.55	<u>53.7</u> 44.45	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>120.81</u> 100	0.01 (27.82)	1.25	0
700-800	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>28.96</u> 46.66	<u>33.1</u> 53.34	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>62.06</u> 100	0.01 (14.29)	0.87	0
800-900	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>22.37</u> 47.83	<u>24.4</u> 52.17	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>46.77</u> 47.83	0.01 (10.77)	0.92	0
900-1000	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>23.58</u> 68.39	<u>10.9</u> 31.61	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>34.48</u> 100	0.077 (977.24)	2.16	0

Примечание. Выше черты – в мкг/г, ниже черты – в % к сумме газов. Минералы: 1 – алмаз; 2 – рутил; 3 – гематит.

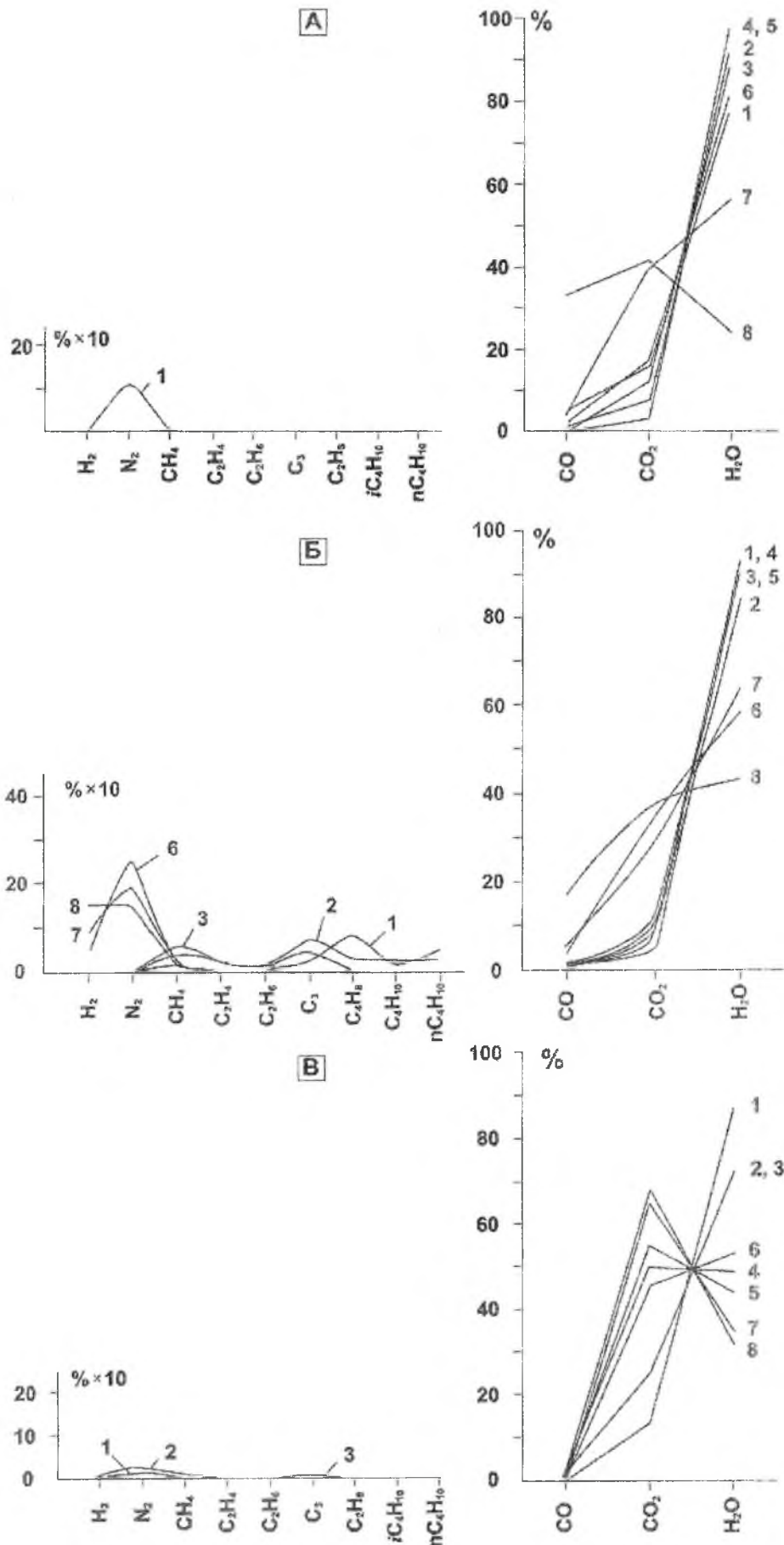


Рис.2. Дифференциальная динамика газовой выделения из карбоната (А), рутила (Б) и гематита (В) в ходе многоступенчатого нагрева в интервале 20-1000 °С. Температурные интервалы (°С): 1 – 20-300; 2 – 300-400; 3 – 400-500; 4 – 500-600; 5 – 600-700; 6 – 700-800; 7 – 800-900; 8 – 900-1000.

Результаты дифференциального анализа состава газовой фазы, выделившейся из гематита и ильменита при нагревании, существенно отличаются от выше рассмотренных. В последнем случае рост относительного содержания воды во флюидной фазе наблюдается только до температуры 300 °С, после чего происходит его скачкообразное сокращение, компенсируемое пропорциональным возрастанием концентрации углекислого газа. В ходе дальнейшего нагревания доля углекислого газа неуклонно растет, а доля воды снижается (рис.2, в).

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что температурный тренд состава газов, выделяющихся из гематита и ильменита при нагревании, принципиально отличается от такового для карбонадо и рутила.

Типоморфизм и генетическая информативность состава флюидных включений

Согласно полученным экспериментальным данным, газовой-флюидная фаза, законсервированная в исследуемых карбонадо, аномально обогащена угарным газом (рис.3). По этому критерию алмазы в карбонадо и вероятно большинство алмазов вообще весьма контрастно обособляются не только от продуктов корового породо-, рудо- и минералообразования, но и от продуктов корово-мантийных взаимодействий (Пушкарев, 1997; Пушкарев и др., 2000). Важно подчеркнуть, что по рассматриваемому критерию существенно разошлись и минералы-спутники карбонадо. Рутил по составу газовой фазы оказался близким к продуктам корово-мантийных взаимодействий, а гематит и ильменит, напротив, явно отождествились с продуктами сугубо корового породо- и минералообразования.

Дифференциальный анализ показал, что степень относительного обогащения газовой-флюидных включений угарным газом скачкообразно возрастает с температурой (рис.4). Об этом говорят и крутые перегибы на криволинейных трендах состава выделяющихся в ходе нагревания газов, и весьма контрастное обособление полей состава низкотемпературных и высокотемпературных газовых фракций на соответствующей диаграмме (рис.5). Факт такого резкого изменения состава газовой фазы в ходе нагревания может быть объяснен существованием в исследуемых карбонадо как минимум двух типов флюидных включений, отличающихся по составу и температурной устойчивости соответствующих вакуолей: (1) преимущественно водных, декрепитирующих при температуре до 500-600 °С и (2) водно-углекислотно-угарногазовых, вскрывающихся при более высокой температуре. Все это может быть

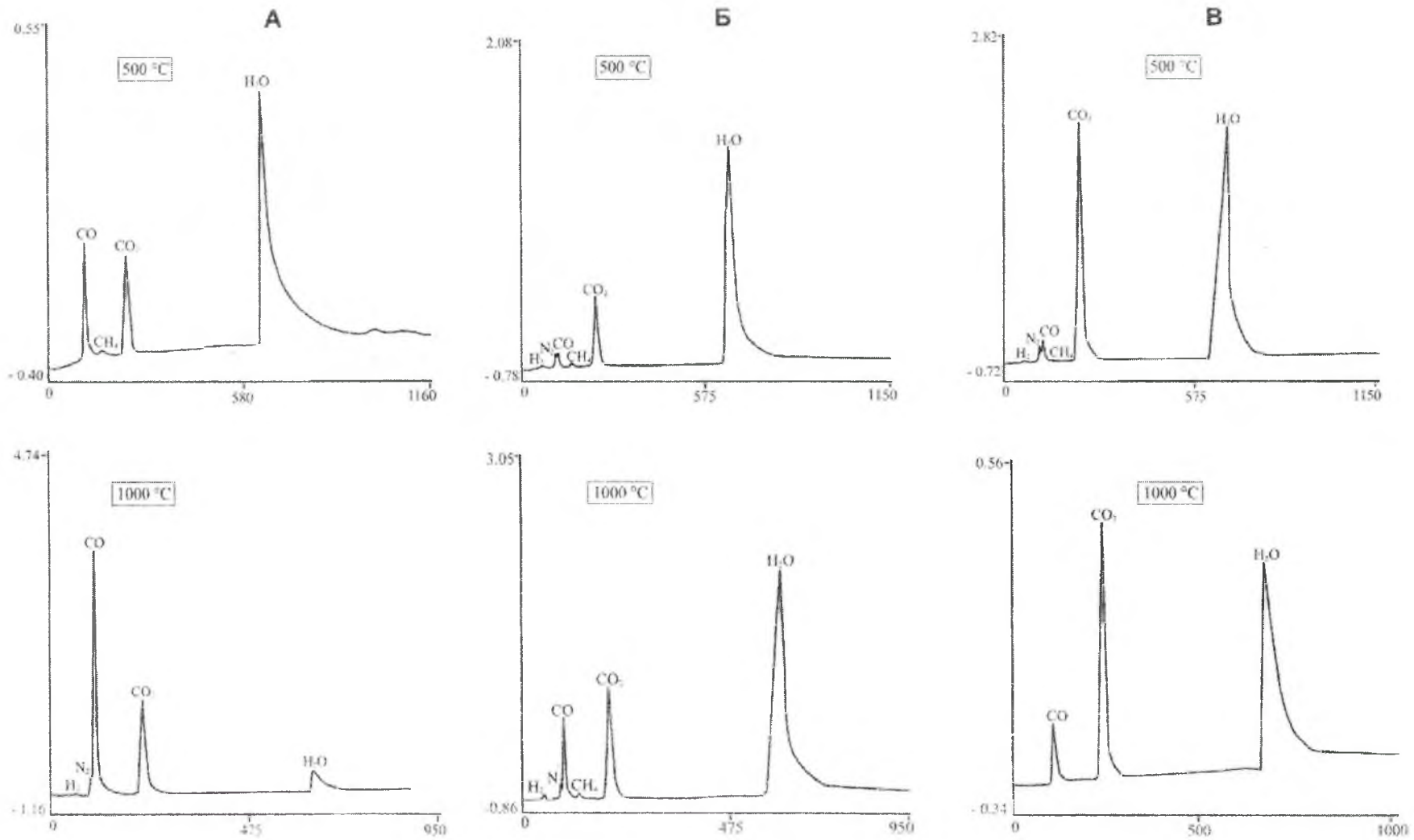


Рис.3. Типичные пирохроматограммы карбонадо (А), рутила (Б) и гематита (В), полученные в ходе двухэтапного нагрева в интервале 20-1000 °С

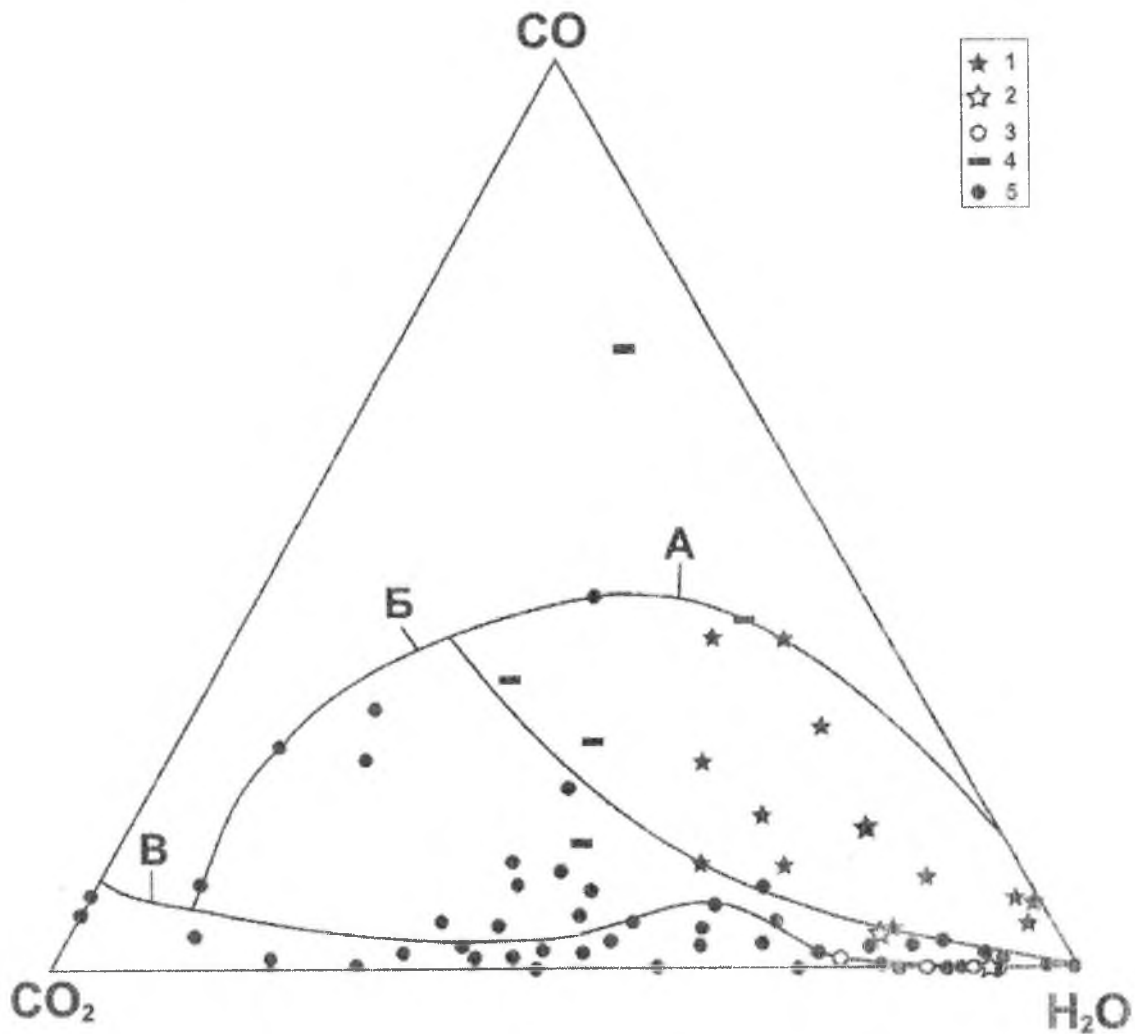


Рис. 4. Пропорции между основными газами в пиролизатах карбоната (1), рутила (2) и гематита (3), полученном в ходе нагревания до 1000 °С. Для сравнения приведены данные о составе флюидной фазы в алмазах из кимберлитовой трубки «Удачная» (4) и породообразующих минералах из магматических и гидротермальных пород и руд (5). Области: А – мантийных производных; Б – продуктов корово-мантийных производных взаимодействий; В – продуктов корового поро-, рудо- и минералообразования.

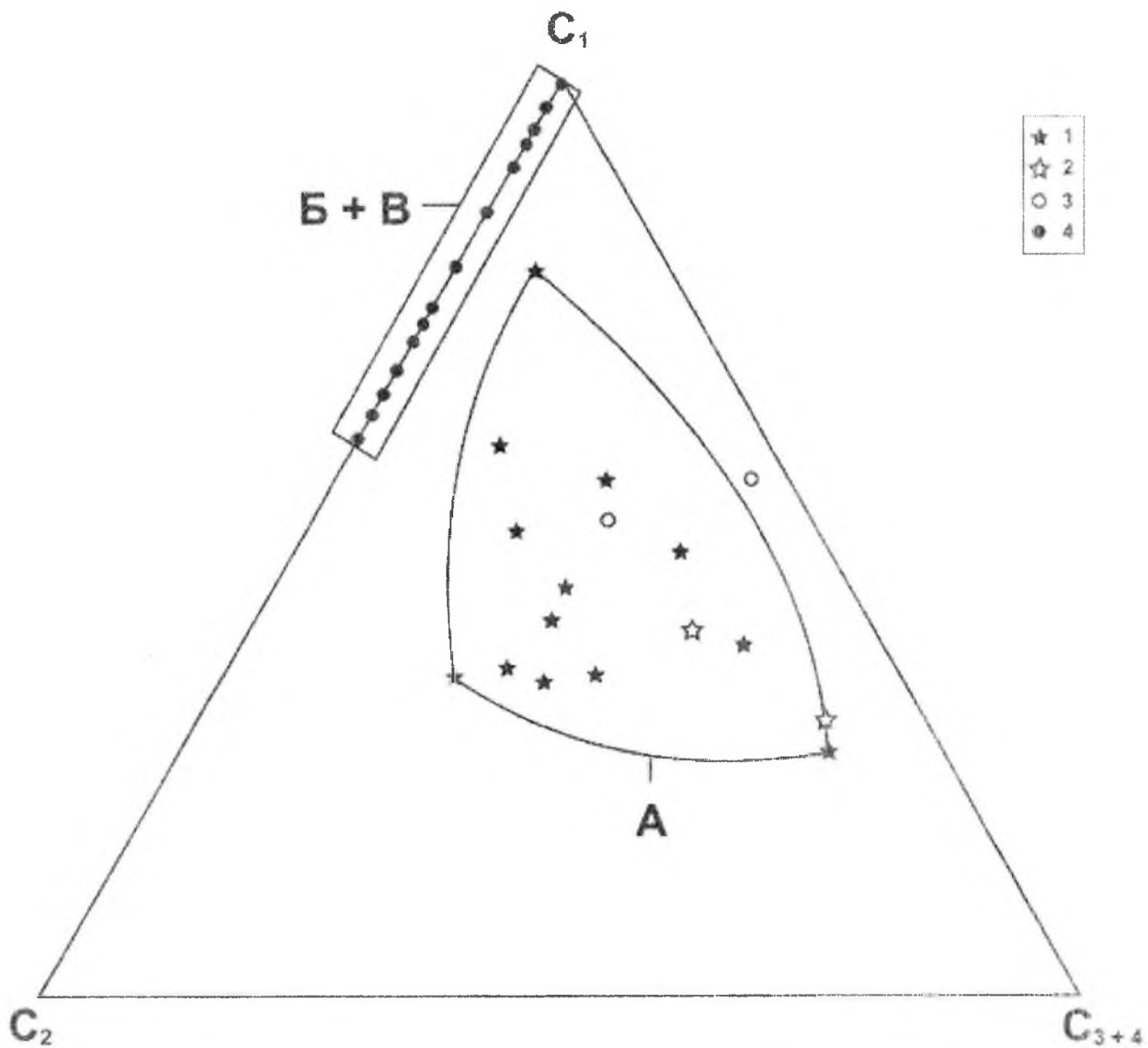


Рис. 5. Пропорции между углеводородами в пиролизатах карбонадо (1), рутила (2) и гематита (3), полученном в ходе нагревания до 1000 °С. Для сравнения приведены данные о составе флюидной фазы в породообразующих минералах из магматических и гидротермальных пород и руд (4). Области: А – магнийных производных; Б + В – продуктов корово-мантийных взаимодействий и корового породо-, рудо и минералообразования.

связано с различиями в условиях консервации и соответственно размеров флюидных вакуолей.

Симптоматично, что по данным дифференциального анализа газовой фазы рутил оказался довольно близким, а гематит и ильменит весьма далекими от карбонадо. Последнее, отражается, в частности, в том, что температурный тренд состава газовой фазы, отвечающий гематиту и ильмениту, практически не отразил тенденцию к ее обогащению угарным газом.

Вывод об аномальности состава газовой-флюидной фазы в карбонадо находит подтверждение и в относительном ее обогащении углеводородами C_{3+4} относительно C_{1+2}

(рис.6). Исследование температурной зависимости показывает, что в ходе нагревания до 500 °С в газовой-флюидной фазе карбонадо и рутила неуклонно сокращается доля относительно тяжелых гомологов метана, а при большей температуре в ее составе сохраняется только метан. В газовой фазе, выделяющейся при нагревании гематита и ильменита, также снижается содержание тяжелых гомологов, но при этом сохраняется заметная примесь углеводородов C_2 (рис.7).

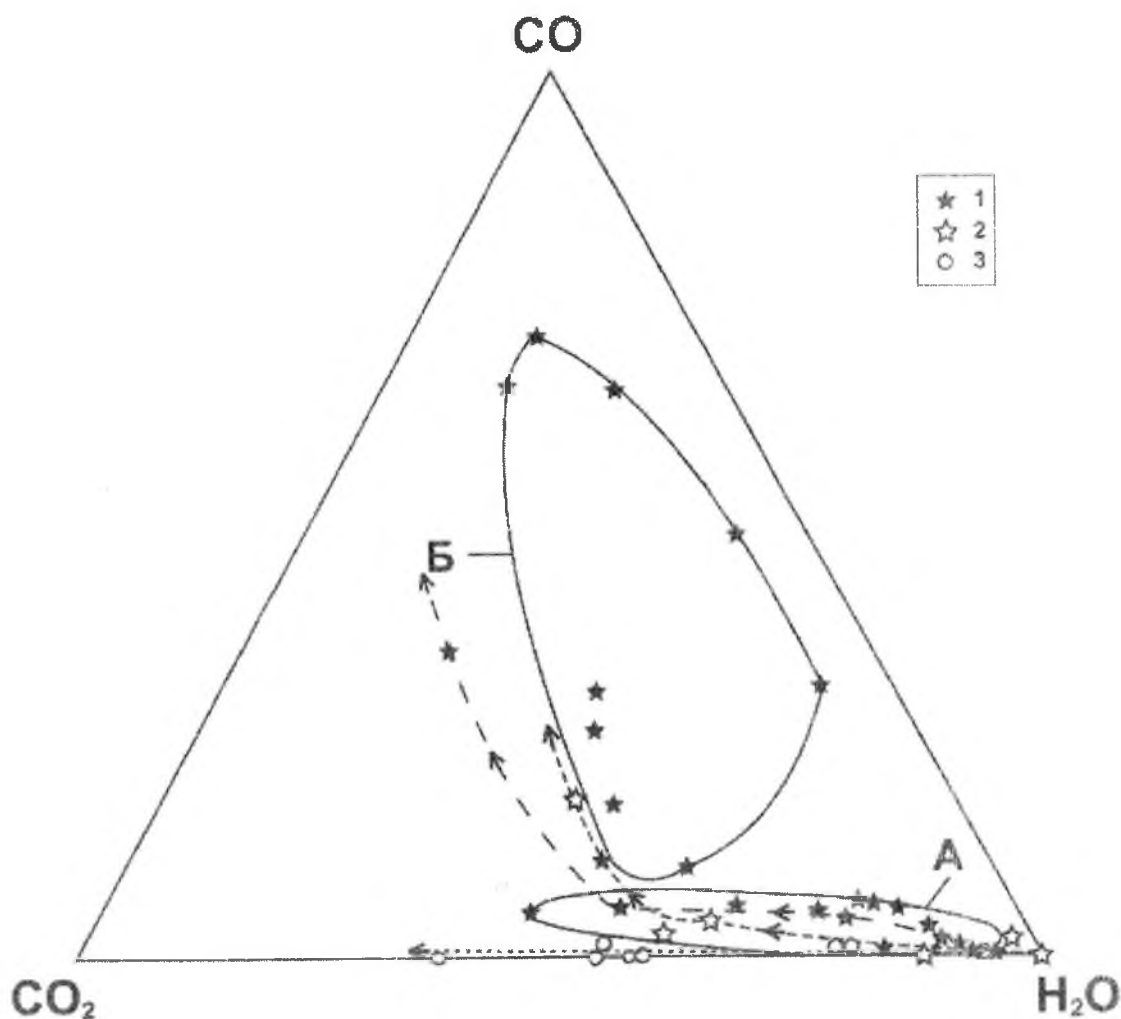


Рис. 6. Изменение пропорции между основными газами в пиролизатах карбонадо (1), рутила (2) и гематита (3) в ходе двухэтапного (поля) и многоступенчатого (криволинейные тренды) нагревания в интервале 20-1000 °С. Поля: А – 20-500 °С; Б – 500-1000 °С. Стрелками показаны направления изменения состава пиролизатов в ходе нагревания.

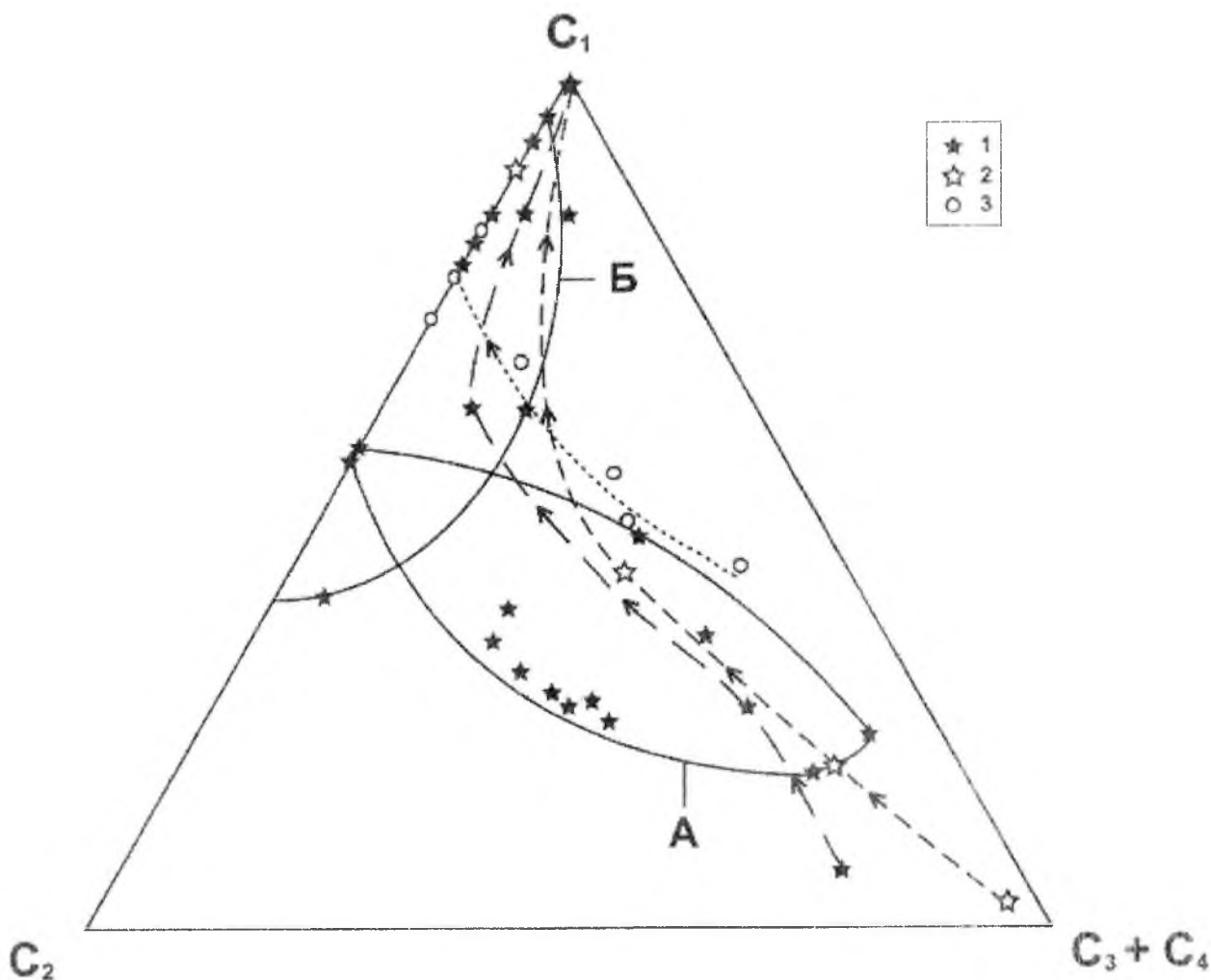


Рис. 7. Изменение пропорции между углеводородами в пиролизатах карбонадо (1), рутила (2) и гематита (3) в ходе двухэтапного (поля) и многоступенчатого (криволинейные тренды) нагревания в интервале 20-1000 °С. Поля: А – 20-500 °С; Б – 500-1000 °С. Стрелками показаны направления изменения состава пиролизатов в ходе нагревания.

Резюмируя результаты проведенных исследований мы приходим к следующим выводам.

Изученные нами карбонадо характеризуются большей на 1-3 порядка насыщенностью газовой фазы газом-флюидными включениями по сравнению с монокристаллическими алмазами. Газовая фаза, содержащаяся в карбонадо, является многокомпонентной, комплексной и широко варьирующей по составу. Ее важнейшая особенность заключается в аномальном обогащении угарным газом (рис.3). По этому критерию исследуемые карбонадо и, вероятно большинство алмазов вообще, не имеют аналогов не только среди продуктов корового породо-, рудо и минералообразования, но и среди продуктов корово-мантийных взаимодействий.

Выявление сильного температурного тренда состава газовой фазы газом-флюидных включений в исследуемых карбонадо приводит к выводу о существенной неоднородности этих

включений, как по химизму, так и температурной устойчивости вакуолей, что может быть связано с различиями в условиях локализации и соответственно размеров последних.

Весь комплекс изученных свойств газовой фазы и характер дегазации карбонадо при нагревании свидетельствуют в пользу неорганического происхождения газов, включая углеводороды, первичности газовой-жидких включений и их сингенетичности алмазу-хозяину.

Из исследованных нами аллювиально-парагенетических спутников карбонадо только рутил обнаруживает существенное сходство с карбонадо по свойствам газовой-флюидных включений, что может свидетельствовать о его тесных парагенетических отношениях с алмазом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-05-64615).

Литература

Бартошинский З.В., Бекеша С.Н., Винниченко Т.Г. и др. Газовые примеси в алмазах Якутии // Минералогический сборник, 1987. № 41. Вып.1. С.25-32.

Бартошинский З.В., Бекеша С.Н., Винниченко Т.Г. и др. Летучие в алмазах из северной части Русской платформы // Минералогический сборник, 1987. № 44. Вып.2. С.14-18.

Брянчанинова Н.И. Газовые включения в породообразующих силикатах ультрабазитов Полярного Урала как характеристика флюидного режима мантии // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С.88-90.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Кодина Л.А. Новые данные об изотопном составе углерода в карбонадо // Геохимия, 1985. № 5. С.723-726.

Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа // Геохимия, 1973. № 3. С.416-424.

Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986.

Крот А.Н., Посухова Т.В., Гусева Е.В. Генезис гранатов с углеводородными включениями из кимберлитовой трубки "Мир" (Якутия) // Минералоиды. Тез. Всесоюзного минералогического совещания. Сыктывкар: Изд-во Коми ФАН СССР, 1989. С.39.

Кучер М.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е. и др. Изотопы углерода в карбонате и монокристаллах алмазов Бразилии // *Материалы Международной Конференции «Новые идеи в науках о Земле»*. Т.2, М., 2005. С.178.

Летников Ф.А. Флюидный режим эндогенных процессов в континентальной литосфере и проблемы металлогении // *Проблемы глобальной геодинамики*. М.: Гесс, 2000. С.204-224.

Литвин Ю.А., Бурузов В.П., Никифорова Э.М., Футергендлер С.И. // *Кристаллография*, 1973. Т.18. № 2. С.435-436.

Лукьянович М.В., Верес Г.И. Термобарографическое исследование природных алмазов // *Алмазы*, 1973. № 3. С.4-5.

Мионова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // *Геохимия*, 1992. № 2. С.979-991.

Петровский В. А., Мартинс М., Лютеев В. П. и др. Включения в поликристаллических природных алмазах // *Материалы XI-й Междунар. конференции по термобарогеохимии*. Александров: ВНИИСИМС, 2003₁. – С.67-71.

Петровский В.А., Мартинс М., Лютеев В.П. и др. Минералогические и генетические особенности карбоната из штата Минас Жерайс (Бразилия) // *Сыктывкарский минералогический сборник №33*. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). – Сыктывкар, 2003₂. №33.– С.41-69.

Петровский В.А., Ракин В.И., Карфункель И. и др. Алмазы в современных россыпях бассейна реки Макаубас (Бразилия). // *Сыктывкарский минералогический сборник №33*. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.115).– Сыктывкар, 2003₃. – С.13-40.

Петровский В. А., Карфункель И., Мартинс М. и др. Морфологическое и субструктурное строение природных карбонатов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. №9. 2004. С.73-85.

Попивяк И.В., Демин Б.Г., Левуцкий В.В., Коптиль В.И. Новые данные о летучих компонентах мантийных минералообразующих сред // *Доклады АН СССР*. 1980. Т 254. № 5. С.1238-1241.

Пушкарёв Ю.Д. Два типа взаимодействия корового и мантийного вещества и новый подход к проблемам глубинного рудообразования // *Доклады РАН*, 1997. Т.355. № 4. С.524-526.

Пушкарев Ю.Д., Гороховский Б.М., Ларин А.М. и др. Роль взаимодействия корового и мантийного вещества при формировании эндогенных месторождений-гигантов: изотопно-геохимический подход // Региональная геология и металлогения, 2000. № 11. С.73-80.

Рогозина Е.А. Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород. Л.: Наука, 1983. 164 с.

Симанов В.А., Кашинцев Г.Л., Изох А.Э. Летучие компоненты в глубинных включениях Южной Тувы Красноморского региона // Структурно-вещественные комплексы Юго-Восточной Тувы. Новосибирск: Наука, 1989. С.45-56.

Сокерина Н.В., Шанина С.Н. Газово-жидкие включения жильного кварца рудопроявления Синильга, Приполярный Урал // Труды X Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: Изд. ВНИИСИМС, 2001. С.374-386.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н. и др. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // Геология и геофизика, 1997. Т.38. №... С.276-285.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. Флюидные включения в природных алмазах из россыпей Якутии // Доклады РАН, 1994. Т.336. № 3. С.662-665.

Щербаков А.В., Труфанова С.Ф., Мурогова Р.Н. Условия образования минеральных парагенезисов хромитовых месторождений Полярного Урала по газовой составляющей пород // Труды X Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: Изд. ВНИИСИМС, 2001. С.61-78.

Giardini A.A., Melton C.E. The nature of cloudlike inclusions in two Arkansas diamonds // Ibid., 1975. V.60. № 9/10. P.931-933.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // Earth Planet. Sci. Let., 2001. V. 187. № 3-4. P.323-332.

Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released natural diamonds from Africa and Brazil // Amer. Miner., 1974. V. 59. № 7-8. P.775-782.

Melton C.E., Giardini A.A. Experimental evidence that oxygen is principal impurity in natural diamonds // Nature, 1976. V. 263. № 5575. P.309-310.

Melton C.E., Giardini A.A. The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds // Ibid., 1981. V.66. № 7/8. P.746-750.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.R. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature, 1988. V.355. P.784-789.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaheng, Botswana // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1994. V.58. № 2. P.761-771.

Takaoka N., Ozima M. Rare gas elemental abundances and isotopic compositions in diamonds // Geol. Surv. Open-File Pert., 1978. № 701a. P.418-420.

Takaoka N., Ozima M. Rare gas isotopic compositions in diamonds // Nature, 1978. V. 271. P.45-46.

ВОДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ЛЕШАТЕЛЬЕРИТЕ ИЗ ИМПАКТНЫХ ФЛЮИДИЗАТОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

С.А. Вишне夫斯基 и Н.А. Гибшер

(Институт Минералогии и Петрографии СО РАН)

630090, Новосибирск-90, пр. Коптюга, 3, РОССИЯ. E-mail:svish@uiggm.nsc.ru

Попигайские импактные флюидизаты, которые впервые выделяются нами в земных астроблемах, предварительно описаны в работах [1-3]. Эти породы образуют дайки в глыбах гнейсов из мегабрекчий в бортовой части астроблемы и представляют туфовидные агломераты, сложенные частицами стекла (10-90 объ.%), обломками вмещающих гнейсов и криптозернистым базисом. В целом, частицы стекла являются флюидалными пористыми шлирами, которые «сварены» с остальными компонентами породы. Среди них выделяются гомогенные разности апогнейсового состава (тип I), гетерогенные разности, сложенные тонко-полосчатым чередованием «фемических», «салических» и апогнейсовых стёкол (тип II) и «салические» разности (тип III), часть из которых представлена коэзит-содержащими шлирами лешательерита и обломками диаплектического кварцевого стекла. Низкие суммы оксидов и пористость позволяли предполагать, что стёкла значительно флюидизированы, с содержанием от 2-4 до 12 и более вес.% летучих. Сейчас эта гипотеза подтверждена исследованиями на ионном зонде, согласно которым в данных стёклах установлено от 1.11 до 8.97 вес. % H₂O (данные готовятся к печати). В стёклах содержатся «тени» фемических минералов родительского гнейса, а также глобулы магнетита, самородного железа, циркона и рутила, которые являются индикаторами температур плавления/разложения исходных минералов >1590°C, >1530°C, ~1800°C и >1850°C, соответственно. Во вмещающих гнейсах и продуктах их дробления в составе даек петрографические следы ударного метаморфизма отсутствуют. В целом, гялиновый компонент даек представлял флюидно-расплавные смеси, которые образовались по гнейсам мишени в краевой части зоны ударного плавления (~14-15 км от центра взрыва, при давлениях ~50-60 ГПа). Что же касается вмещающих гнейсов, то исходно они находились в зоне слабого ударного метаморфизма (>25-30 км от центра взрыва, с давлениями ударной волны <8-10 ГПа).

В шлирах лешательерита обнаружено большое количество сингенетичных флюидных включений различной плотности: газовых, газовой-жидких с различным соотношением газовой и жидкой фазы и даже всецело-жидких при 20°C (рис. 1,2). Эти включения имеют особый интерес, поскольку несут в себе информацию о самых

ранних стадиях процесса образования даек. Согласно криометрическим исследованиям,

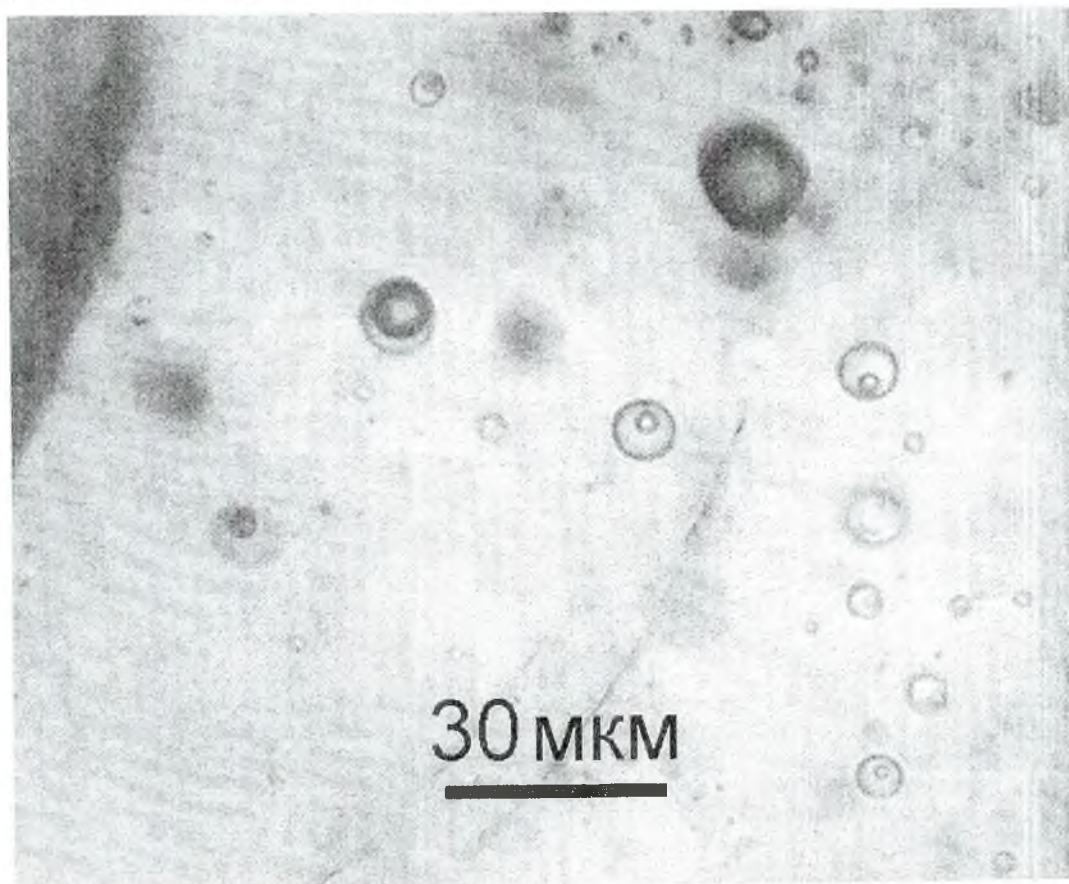


Рис. 1. Сингенетичные водные включения различной плотности в лещательерите из импактных флюидизатов Попигайской астроблемы. Образец 2379-2а-1, шпир № 4, микрофото № 8419, поляризованный свет, без анализатора.

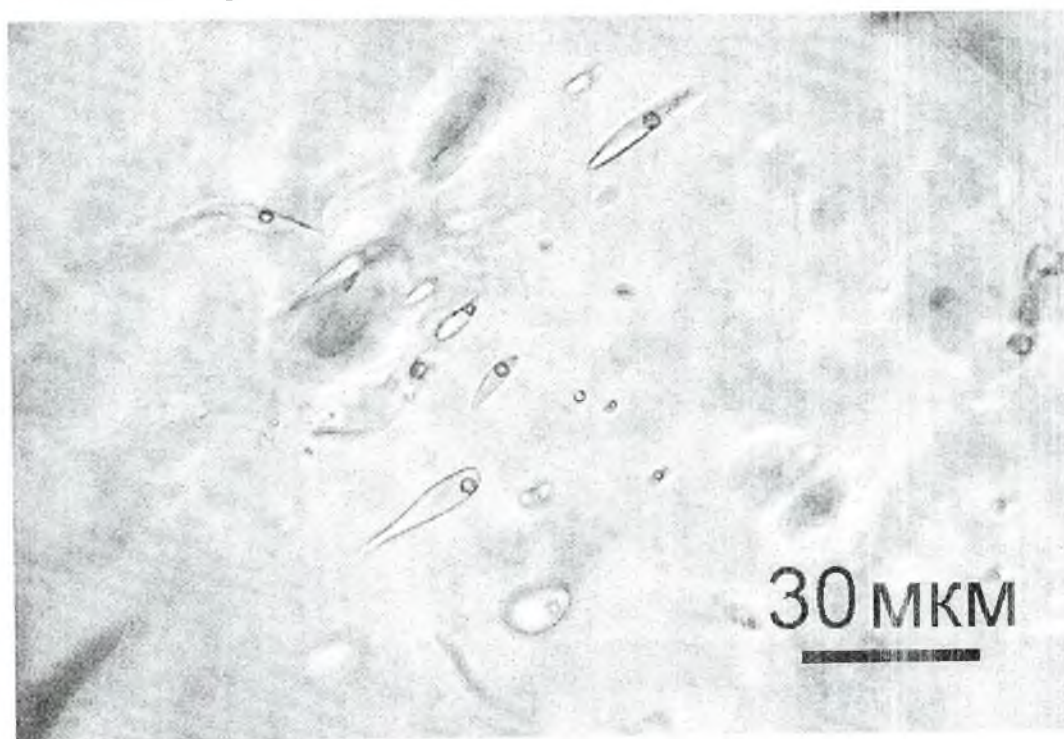


Рис. 2. Группа сингенетичных водных включений с доминированием жидкой фазы в лещательерите. Образец и условия съёмки те же, шпир № 1, микрофото № 8401

жидкая фаза включений представлена водой с низкой солёностью, которая варьирует от 0.5 до 8 вес. % в NaCl-эквиваленте. Однако, в целом солёность воды во включениях <2вес. % (Таблица и рис. 3).

Таблица. Результаты криометрического изучения флюидных включений в лешательерите из импактных флюидизатов Попигайской астроблемы (обр. № 2179-2а-1, шпирь 1+2, фрагменты а,б,в).

№№ включений по фрагментам а, б, в	Тип включений	Соотношение жидкости и газа при 20°C	Температура эвтектики, °C	Температура плавления льда, °C	Солёность, масс. %, в NaCl-эквиваленте
1а	Ж _{H2O} + Г	80 : 20	-23.2	-0.3	~0.9
2а	Ж _{H2O} + Г	60 : 40	-25.4	-0.7	~1.6
3а	Ж _{H2O} + Г	80 : 20	-23.8	-0.9	~2
4а	Ж _{H2O} + Г	80 : 20	-26.1	-1.6	~3.5
5а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	н/о	н/опр
6а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	н/о	н/опр
7а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	-0.5	~1.5
8а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	н/о	н/опр
9а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	-0.9	~2
10а	Г + Ж _{H2O}	10 : 90	н/о	н/о	н/опр
1б	Ж _{H2O} + Г	Ж > Г	-29.5	-0.9	~2
2б	Ж _{H2O} + Г	Ж > Г	-29.3	-1.2	~3
3б	Ж _{H2O} + Г	Г > Ж	-25.5	-0.9	~2
4б	Ж _{H2O} + Г	Г > Ж	-26.3	-1.3	~3.1
5б	Ж _{H2O} + Г	Ж > Г	-24.8	-2.7	~5.5
6б	Ж _{H2O}	100 : 0	-32	-3.5	~7
7б	Ж _{H2O}	100 : 0	-31.4	-3.7	~7.2
8б	Ж _{H2O} + Г	Ж ~ Г	-29.1	-2.1	~5
9б	Ж _{H2O} + Г	Ж > Г	-27.5	-0.3	~0.9
1в	Ж _{H2O}	100 : 0	-30	-0.1	~0.5
2в	Ж _{H2O}	100 : 0	-30.5	-1.4	~3.2
3в	Ж _{H2O} + Г	90 : 10	-25.6	-0.5	~1.5
4в	Ж _{H2O} + Г	90 : 10	-25.9	-0.6	~1.7
5в	Ж _{H2O} + Г	90 : 10	-25.2	-1.1	~2.8
6в	Ж _{H2O} + Г	90 : 10	-23	-0.9	~2
7в	Ж _{H2O} + Г	90 : 0	-20.5	-3.5	~7
8в	Ж _{H2O}	100 : 0	-24.8	-4.2	~8
9в	Ж _{H2O} + Г	70 : 30	-12.1	-3.7	~7.2
10в	Ж _{H2O} + Г	80 : 20	-16.3	-1.8	~4

Примечания: 1) во фрагментах «а» и «б» температура промораживания снижалась до -180°C, а во фрагменте «в» – до -120°C; 2) в существенно-газовых включениях 7а и 9а отчётливо видно вымерзание воды в виде плёнок или удлинённых кристаллов, а в существенно-газовых включениях 3б и 4б кроме H₂O вымерзают единичные кристаллики CO₂ с температурой плавления -57°C; 3) «н/о» – явления эвтектики и плавления льда здесь не проявились, и солёность не определена («н/опр»).

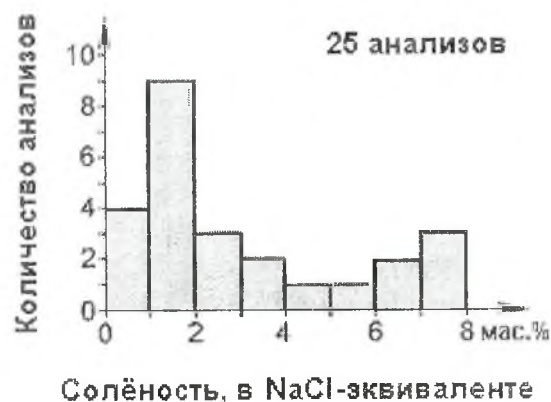


Рис. 3. Гистограмма замеров солёности воды во включениях из шпиров SiO_2

Плотные водные включения в лешательерите парадоксальны тем, что указывают на чрезвычайно высокое (в условиях земной поверхности!) давление при их консервации. Хотя минимальная температура метастабильного плавления кварца составляет $\sim 1450^\circ\text{C}$ [4,5], но находки высоко-температурных продуктов плавления/разложения в стёклах флюидизатов (магнетита, самородного железа, циркона и рутила) указывают, что температура шпиров SiO_2 могла достигать $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$, и оценка её величины значением $\sim 1700^\circ\text{C}$ является разумным пределом. В этом случае, согласно фазовой диаграмме воды по [6] давления при консервации плотных, $\sim 0.5\text{--}1\text{ г/см}^3$, водных включений при указанной оценке температуры стеклования шпиров составляли $\sim 0.8\text{--}3.3\text{ ГПа}$, соответственно.

Литостатический вариант таких давлений для постимпактной эволюции импактитов Попигайской астроблемы исключается [2]. Из этого следует, что флюидно-расплавные смеси при образовании даект флюидизатов внедрялись в гнейсы с некоторым остаточным ударным давлением, обеспечившим их высокую мобильность. Поскольку вмещающие гнейсы и источник флюидно-расплавных смесей находились в разных зонах импактирования, отсюда вытекает, что остаточное давление этих смесей сохранялось после их значительного, $\sim 12\text{--}15\text{ км}$, перемещения от области генерации до точки динамического контакта с гнейсами. Для «сухих» систем с быстрой разгрузкой от ударных давлений по «волновому» механизму это проблематично. В этой связи мы предполагаем, что именно флюидизированность огромных масс импактного расплава Попигайской астроблемы была причиной их замедленного разгружения на стадии экскавации кратера. Такое замедление известно в ударных экспериментах на «влажных» системах [7]. Согласно [7], начиная с некоторого момента разгружение сжатой флюидизированной системы начинает определяться поведением флюида, который обладает объёмным расширением, на несколько порядков более высоким, чем

это имеет место для «сухих» силикатных расплавов. Это заключение будет справедливо для широкого круга «влажных» гранитоидов и других кристаллических пород, сжатых до ударных давлений >50-60 ГПа и подвергшихся импактному плавлению. Расширяясь в таком расплаве, капельки сжатого флюида работают против сил вязкого трения, и разгрузка всей системы происходит теперь уже не «волновым», а гораздо более медленным «поршневым» способом. Поэтому, капельки сжатого флюида во «влажных» импактных расплавах играют роль буфера-замедлителя разгрузки [8]. Этим можно объяснить высокое остаточное давление флюидно-расплавных смесей астроблемы в момент их внедрения в глыбы гнейсов.

Литература

1. *Vishnevsky S.A., Raitala J., Gibsher N.A., Palchik N.A. and Ohman T.* Breccia veins, pseudotachylites and fluidizite dykes in Archean gneisses from the Popigai megabreccia. – Lunar & Planetary Institute Contribution #1167. 2003. Abstract #4034. [Http://www.lpi.usra.edu/meetings/largeimpacts2003/pdf/4034.pdf](http://www.lpi.usra.edu/meetings/largeimpacts2003/pdf/4034.pdf).
2. *Vishnevsky S.A., Raitala J., Gibsher N.A., Ohman T. and Palchik N.A.* The Popigai fluidizite dykes: new data on their mineralogy and petrology. – *Meteoritics & Planetary Science*. 2004. Vol. 39. Supplement. P. A109.
3. *Вишневецкий С.А., Райтала Й., Гибшер Н.А., Т. Охман и Пальчик Н.А.* Импактные флюидизаты Попигайской астроблемы. – *Геология и Геофизика* (в печати).
4. *Торопов Н.А., Базарковский В.П., Бондарь И.А. и Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. – Л.: Наука, 1970, с. 131.
5. *Вальтер А.А., Барчук И.Ф., Булкин В.С. и др.* О вероятном составе Эльгыгытгынского метеорита. – *Письма в Астрономический Журнал*, 1982, № 2, с. 115-120.
6. *Juza J., Sifier O., and Mares R.* Equation of state for ordinary water in the fluid state from the saturation line to the melting line at temperatures from – 45 to 300°C and in the region from 0.1 to 20 GPa between 300 and 2000°C. – In: *Proceedings of the 10-th International Conference on Properties of Steam*. Moscow: Mir Publishing, 1986, p. 106-116.
7. *Kieffer S.W. and Simmonds C.H.* The role of volatiles and lithology in the impact cratering process. – *Reviews in Geophysics and Space Physics*, 1980, vol. 18, N 1, p. 143-181.
8. *Вишневецкий С.А. и Поспелова Л.Н.* Флюидный режим импактитов: плотные флюидные включения в высококремнистых стеклах и их петрологическое значение. – Новосибирск: изд.-во ИГиГ СО АН СССР, 1988. Препринт N 16, 53 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-05-64127.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – ИСТОЧНИК УГЛЕРОДА ПРИ АЛМАЗООБРАЗОВАНИИ

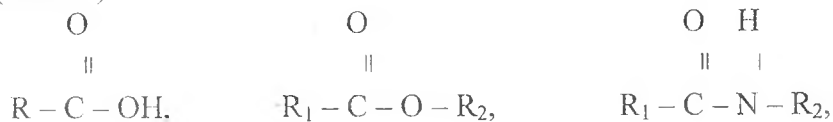
Р.Н.Мурогова

ПФ «Мосгазгеофизика» ОАО «Газпромгеофизика»
Раменское Московской обл., e-mail mosgeo@elnet.msk.ru

Существование в природе алмазов различного возраста (~2 млрд. лет и менее 500 млн. лет) позволяет говорить о различных условиях их образования. Древние алмазы по мнению Сорохтина О.Г. и др. {1} образовались из метана в областях субдукции при 1200-1400°C.

Данная работа посвящается поиску исходного углеродистого соединения, служащего затравкой для образования алмазов в земной коре при менее жестких условиях, когда химические факторы имеют решающее значение {2}, а физические и кристаллоструктурные факторы вступают в силу после того, как молекулярная структура становится основой регулярной кристаллической структуры вещества.

Высоких температур алмазообразования достигают немногие органические соединения – это карбоновые кислоты, сложные эфиры и родственные им соединения амиды (табл. 1)

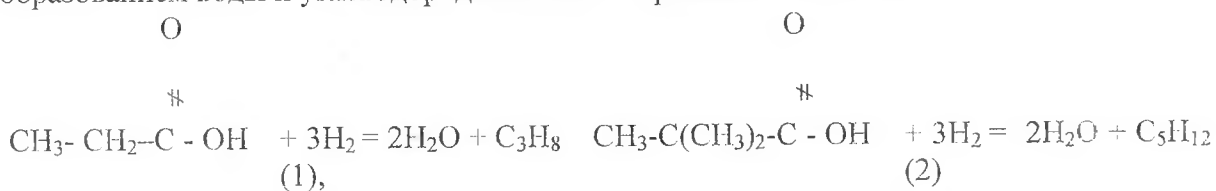


являющиеся продуктами уплотнения белковых молекул хрящей и скелетных элементов животных {3}.

Моделирование процесса деструкции органического вещества пород с определением выделяющихся при этом газов методом газоадсорбционной хроматографии позволило определить температуры разрушения некоторых карбоновых кислот (табл. 2) {4}.

В интервале 780-900°C разрушаются еще сохранившиеся в породе пропионовая и триметилуксусная кислоты. Последняя интересна тем, что имеет углеродный скелет из пяти атомов, пространственное расположение которых идентично решетке алмаза.

В восстановительной обстановке деструкция молекул этих кислот будет идти с образованием воды и углеводородных газов – пропана и неопентана



При данной температуре в породе уже присутствуют продукты деструкции и взаимодействия с водородом муравьиной и уксусной кислот – вода, метан, этан, этен, этиловый спирт, водород, диоксид и оксид углерода

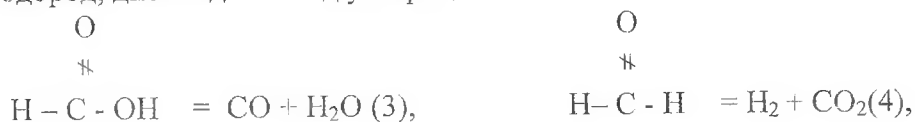
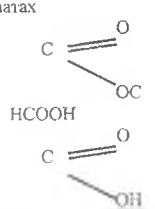
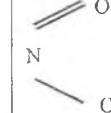
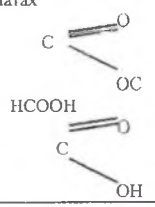
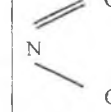
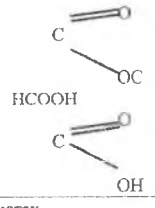
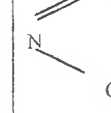
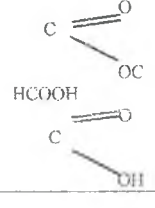
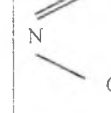


Таблица 1.

Процесс деструкции органического вещества в зависимости от температуры

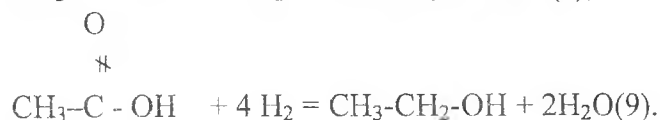
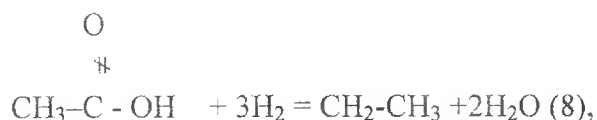
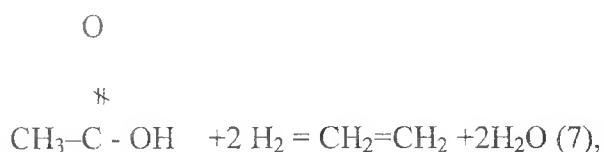
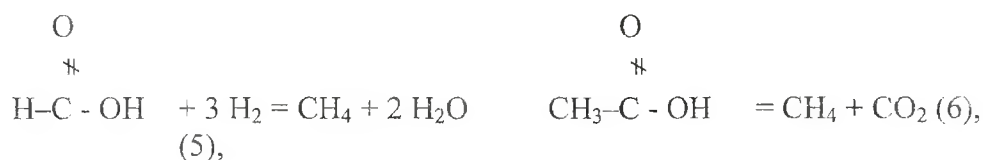
T, °C		Связь и энергия ее разрыва (ккал/моль)										
лабораторная	пластовая											
40...60	26...40	C=O в формиатах 		C=O в альдегидах кетонах	C≡C в изонитрилах C=O в CH ₂ O C≡N в HCN C≡N в нитрилах	C≡C в гомологах C ₂ H ₂	C≡C в C ₂ H ₂	C=C C-F C=S N=O O-H	N=N S-H N-H NH ₃ C=N C-H	N-O C-C C-Cl C-O	C-I C-N C-S C-Br	N-N 27+3
70...130	40...60	C=O в формиатах 		C=O в альдегидах кетонах	C≡C в изонитрилах C=O в CH ₂ O C≡N в HCN C≡N в нитрилах	C≡C в гомологах C ₂ H ₂	C≡C в C ₂ H ₂	C=C C-F C=S N=O O-H	N=N S-H N-H NH ₃ C=N C-H	N-O C-C C-Cl C-O	C-I 43 C-N 54 C-S 54 C-Br 57	
140...210	60...80	C=O в формиатах 		C=O в альдегидах кетонах	C≡C в изонитрилах C=O в CH ₂ O C≡N в HCN C≡N в нитрилах	C≡C в гомологах C ₂ H ₂	C≡C в C ₂ H ₂	C=C C-F C=S N=O O-H	N=N S-H N-H NH ₃ C=N C-H	N-O 61 C-C 63 C-Cl 70 C-O 75		
220...290	80...100	C=O в формиатах 		C=O в альдегидах кетонах	C≡C в изонитрилах C=O в CH ₂ O C≡N в HCN C≡N в нитрилах	C≡C в гомологах C ₂ H ₂	C≡C в C ₂ H ₂	C=C C-F C=S N=O O-H	N=N 80 S-H 82 N-H 83 NH ₃ C=N 84 C-H 86			

290...340	100...110	<p>C=O в формиатах</p>		<p>C=O в альдегидах кетонах</p>	<p>C=C в изонитрилах C=O в CH₂O C=N в HCN C=N в нитрилах</p>	<p>C=C в гомологах C₂H₂</p>	<p>C=C в C₂H₂</p>	<p>C=C C-F C=S N=O O-H 101- 110</p>
350...400	110...130	<p>C=O в формиатах</p>		<p>C=O в альдегидах кетонах</p>	<p>C=C в изонитрилах C=O в CH₂O C=N в HCN C=N в нитрилах</p>	<p>C=C в гомологах C₂H₂</p>	<p>C=C в C₂H₂ 128.2</p>	
410...460	130...140	<p>C=O в формиатах</p>		<p>C=O в альдегидах Кетонах</p>	<p>C=C в изонитрилах C=O в CH₂O C=N в HCN C=N в нитрилах</p>	<p>C=C в гомологах C₂H₂ > 128.2</p>		
470...490	140...150	<p>C=O в формиатах</p>		<p>C=O в альдегидах Кетонах</p>	<p>C=C в изонитрилах C=O в CH₂O C=N в HCN C=N в нитрилах 139 144 146 149</p>			
500...540	150...160	<p>C=O в формиатах</p>		<p>C=O в альдегидах Кетонах 150 155-157</p>				

550...590	160...190	<p>С=О в формиатах</p> <p>НСООН</p>	<p>169...186</p>
590...800	190...300		
800...900	300...360	<p>С=О в формиатах</p> <p>313</p> <p>327</p> <p>348</p> <p>360</p>	

Сохранность карбоновых кислот
в процессе деструкции органического
вещества пород под действием температуры

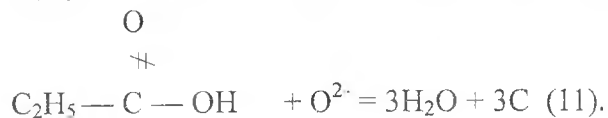
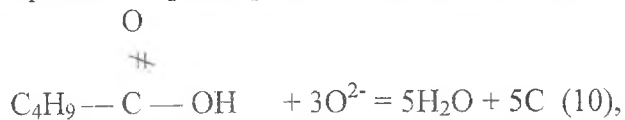
T, °C	Карбоновые кислоты
720	HCOOH, CH ₃ COOH, (CH ₃) ₃ CCOOH, C ₂ H ₅ COOH, (CH ₃) ₂ CHCOOH, C ₃ H ₇ COOH(масляная)
740	HCOOH, CH ₃ COOH, (CH ₃) ₃ CCOOH, C ₂ H ₅ COOH, (CH ₃) ₂ CHCOOH (изомасляная)
770	HCOOH, CH ₃ COOH, (CH ₃) ₃ CCOOH, C ₂ H ₅ COOH(пропионовая)
900	HCOOH, CH ₃ COOH, (CH ₃) ₃ CCOOH(триметилуксусная)
1010	HCOOH, CH ₃ COOH(уксусная)
	HCOOH(муравьиная)



Продуктами деструкции сложных эфиров и реакций взаимодействия с водородом являются углеводороды, диоксид углерода и вода

Амиды разлагаются с обязательным выделением азота.

В окислительной обстановке при разрыве связи C=O в триметилуксусной и пропионовой кислотах образуются вода и углеродные скелеты из пяти и трех атомов углерода, которые в результате поликонденсации образуют ассоциаты.



По данным математического моделирования {5} наиболее устойчивыми являются ассоциаты состоящие из 8, 15, 28, 40 и т.д. атомов углерода. Это связано с различной степенью компактности упаковки и уровнем завершенности координационных сфер структуры ассоциата. И только тогда, когда ассоциат будет состоять из 45-48 атомов углерода он превратится в зародыш – центр кристаллизации алмаза с эффективным диаметром 7,2 Å и массой $9,565 \cdot 10^{-22}$ г. Этот зародыш будет иметь две заполненные координационные сферы и обладать кристаллографическими особенностями реального макроскопического кристалла алмаза. Последующее присоединение атомов не меняет его внутренней кристаллической структуры.

Все это хорошо согласуется с исследованием составов газовой-жидких включений алмазов (табл.3).

Таблица 3

Состав газовой-жидких включений алмазов по К. Мелтону и Р. Гиардини

Компоненты	H ₂ O	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	CH ₄	Ar	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₄
%	10 - 60	2-50	0-45	2-38	2-20	1-12	1-1.2	0.05-3	0.5

и наличием в природе алмазов (37% от общего количества) с аномально высокой долей легких изотопов углерода - $10\% > \sigma^{13}\text{C} > -22\%$, указывающей на более сложный, чем у метана состав исходного углеводорода.

Итак, триметилуксусная и пропионовая кислоты (продукты уплотнения органического вещества пород животного происхождения) являлись источником углерода при образовании алмазов возрастом менее 500 млн. лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Г.Сорохтин, Ф.П.Митрофанов, Н.О.Сорохтин. Происхождение алмазов и перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита. Апатиты, 1996 г., 146 с.
2. А.П.Руденко, И.И.Кулакова. Поликонденсация углеродсодержащих молекул и некоторые аспекты теории химического синтеза алмаза. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия, 1993, т.34, №6, с. 523-548.
3. Р.Н.Мурогова, С.Ф.Труфанова, П.Д.Жуков, Т.Л.Жуйкова. Роль исходного живого вещества различного происхождения в образовании нефти и газа ниже промышленно освоенных глубин на примере Тюменской сверхглубокой скважины (СГ-6). Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. М., ВНИИОЭНГ, 2000 г., №6, с. 17-22.
4. Raisa N. Murogova Trimethyl acetic acid is source of natural diamond fuses. The International Jubilee Conference «Single crystals and their application in the XXI century – 2004», VNIISIMS, Alexandrov, Russia, June 8-11, 2004, p. 280-281.
5. Л.Ш. Базаров, Т.Н. Дребущак, В.И. Гордеев, Ф.Х. Уракаев В.С. Шевченко. Математическое моделирование процесса формирования зародышей кристаллов алмаза в силикатных расплавах. Из-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, Новосибирск, «Геология и геофизика», том 39, 1998 г., с. 1766-1771.

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩИХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА, МЕХАНИЗМ ЗАХВАТА РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ИХ СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРА ГОМОГЕНИЗАЦИИ.

Р.Н. Соболев, В.И. Старостин

МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет.

При рассмотрении процессов роста кристаллов и захвата ими расплавных включений часто используют понятие равновесная кристаллизация. Его, однако можно использовать только в случае, если постулировать, что в системе непрерывно и мгновенно устанавливается равновесие, как по всему объему жидкой фазы, так и по всему объему кристаллической фазы. Иными словами скорость диффузии в расплаве всех компонентов должна быть бесконечно большой величиной или же необходимо принять условие, что процесс кристаллизации продолжается неограниченно большой промежуток времени. При бесконечно медленном охлаждении силикатных и алюмосиликатных расплавов (равновесная кристаллизация), распределение внутренней энергии и энтальпии по степеням свободы системы успевает следовать за скоростью охлаждения $q = dT/dt$. Если же скорость установления нового состояния равновесия в системе при бесконечно малом понижении температуры становится меньше, чем скорость охлаждения, то имеет место запаздывание, так как равновесные параметры системы не успевают следовать за скоростью охлаждения.

Изучению процессов зарождения и роста кристаллов (это всегда неравновесные процессы) посвящено много работ. Установлено, что с появлением зародышей кристаллов около них образуется зона расплава (расплав на фронте кристаллизации - РФК), химический состав и температура которого отличаются от состава и температуры основного объема расплава. Вызвано это тем, что состав растущего минерала всегда отличается от состава магматического расплава. Известно, что чем больше в РФК некогерентных компонентов (примеси), тем ниже температура его кристаллизации.

Зародыш (центр кристаллизации) может возникнуть только в условиях переохлаждения (ΔT) в области его образования. Это обусловлено, в частности тем, что образование фазовой границы расплав – кристаллическая фаза требует затраты энергии. Величина переохлаждения для зародышей силикатов и алюмосиликатов варьирует для минералов разного состава от 50 до 350 °С. С увеличением переохлаждения увеличивается вязкость расплава.

Возникновение зародыша, в какой то точке системы является вероятностным процессом и происходит только при условии концентрации в ней вещества, превышающей критическую, и наличия необходимого переохлаждения. Создание таких условий возможно благодаря тому, что в расплаве непрерывно происходят флуктуации температуры и энергетических параметров.

Независимое образование зародышей минералов как одного и того же, так и разного химического состава отчетливо видно в породах разного химического состава с вкрапленниками, находящимися в стекловатой или зернистой основной массе. При этом рост кристаллов значительную часть времени остывания расплава происходит независимо друг от друга. Как следствие этого в единой системе кристаллизующегося расплава существует множество подсистем – это зерна растущих минералов и окружающие их РФК. Поэтому в кристаллизующейся системе одновременно существуют: температура всей системы и температуры РФК около каждого растущего зерна минерала.

Поверхность растущего кристалла может быть атомно-гладкой (очень медленное падение температуры и, соответственно очень медленный рост кристалла), атомно-шероховатой или диффузионной (более быстрое падение температуры и рост кристалла). При очень быстром падении температуры образуются скелетные формы. Состав РФК значительно отличается от состава основного объема расплава (ООР), поскольку в нем накапливаются некогерентные элементы. Накопление некогерентных элементов, в соответствии с формулой Шредера, приводит к понижению температуры кристаллизации. При этом около каждого минерала состава РФК разный. Соответственно температура гомогенизации зависит расплавных включений в разных минералах будет разной. В РФК может происходить спиноподобный распад и если отликвировавшая порция расплава смачивает поверхность растущей грани (угол смачивания менее 90°), то такая порция расплава, отликвировавшего от РФК резко отличается от состава РФК. Захват включений собственно РФК происходит гранями с диффузионной поверхностью и при скелетном росте. Ширина слоя РФК определяется по формуле Гречного и около каждого минерала ее ширина разная.

Таким образом, химический состав расплавных включений всегда богаче некогерентными элементами по сравнению с ООР и, соответственно, температура их гомогенизации всегда ниже температуры ООР.

ИСТОЧНИКИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА МИНЕРАЛОВ

Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Черныш Д.С.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, г. Киев

Более 10 лет в ИГМР НАН Украины функционирует специально сконструированная на базе серийного газового хроматографа установка для изучения состава продуктов пиролиза минералов в пределах от 50 до 1050°C [1]. Новизна методики состоит в том, что 1) летучие компоненты, которые образуются при пиролизе, не задерживаются в горячей зоне, а сразу поступают в криоловушку с температурой жидкого азота; 2) извлеченный газ предварительно разделяют в криоловушке по мере плавления соединений, и, таким образом, наиболее распространенные летучие компоненты минералов определяют из одной навески на одном сорбенте (полисорбе); 3) заданная температура достигается не сразу, а несколькими приемами (от 5 до 20), с анализом образовавшейся газовой смеси на каждом этапе [2,3]. Десятилетний опыт работы по данной методике и тысячи выполненных хроматографических анализов позволяют сделать некоторые обобщения относительно источников летучих соединений в продуктах пиролиза.

Газовая смесь, образующаяся при нагревании минералов, формируется соединениями двух типов: молекулярные летучие соединения, тем или иным способом удерживаемые в минерале (свободные газы) и химические группы или комплексы с летучими элементами, способные после диссоциации образовывать летучие соединения (химически связанные газы). Минерал удерживает молекулы газа двумя способами: силами межмолекулярного взаимодействия (физически сорбированные газы) и механически, как газообразные компоненты флюидных включений, содержащиеся в закрытых порах минерала (законсервированные газы). Химически связанные газы находятся в минерале в трех позициях: а) входят в структуру минерала в качестве химических групп. Наиболее известные среди них CO_3^{2-} - и OH^- - группы; б) входят в структуру соответствующих минеральных включений в минерале-хозяине в качестве таких же групп; в) присутствуют в виде хемосорбированных молекулярных соединений с летучими элементами на поверхности разнообразных дефектов в минерале. К числу последних, кроме различных ростовых и механических дислокаций, относятся стенки полостей с флюидными и минеральными включениями, поверхность минеральных включений и поверхность зерен самого минерала.

Применяемая методика поэтапного опробования пиролизного газа с интервалом 200°C позволяет с некоторой условностью определять состав физически сорбированных, законсервированных и химически связанных газов. Первые практически полностью десорбируются при нагреве до 250°C. Законсервированные газы вносят существенный вклад в продукты пиролиза в интервале 250-450, максимум до 500°C. При более низкой температуре флюидные включения декрепитируют мало, а при более высокой (особенно между 450 и 650°C) декрепитируют самые мелкие - ультрамикровключения. Количество их бывает значительным, но вклад в пиролизную смесь значительно меньше вкладов видимых включений, тем более, что не все они раскрываются. Энергетические затраты на декрепитацию ультрамикровключений, размер которых приближается к размеру молекул газа, сопоставимы с таковыми для десорбции соответствующих химических групп со стенок вакуоли, что делает практически невозможным разделение свободных и связанных газов, поступающих в продукты пиролиза на этом отрезке температуры. Выше 650°C вклад ультрамикровключений ничтожный, все поступающие в пиролизную смесь газы можно отнести к продуктам диссоциации хемосорбированных соединений. Некоторые из них диссоциируют еще раньше, практически начиная с 50°C.

Состав хемосорбированных соединений очень разнообразен, его расшифровка по сути находится только в начальной стадии. Поскольку применяемая методика сводит к минимуму взаимодействие между газовыми компонентами в пиролизной смеси, обмен компонентами возможен только между соседними хемосорбированными соединениями или соединением и поверхностью минерала. Таким образом сужается число возможных комбинаций, вследствие которых данный летучий компонент может появиться в смеси. Поверхностные соединения могут содержать группы, известные в химии, но неизвестные в минералогии или имеющие в минеральном царстве весьма ограниченное распространение. Органическая, карбоксильная и карбонильная, амиачная, сульфидрильная, сульфонная и тиоугольная, сульфо- и амино- группы обогащают пиролизную смесь CH_4 , C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, CO , N_2 , NO , H_2S , SO_2 , COS , CS_2 и другими соединениями. Доказать присутствие той или иной группы возможно только в том случае, когда она существенно доминирует над остальными.

К постоянным компонентам пиролизного газа, которые разделяются на полисорбе, относятся шесть соединений: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 и N_2 . Их фиксируем почти во всех температурных интервалах и для всех минеральных проб. Часто в газовой смеси обнаруживают C_2H_4 , C_2H_6 , H_2S и SO_2 , реже NO , C_3H_6 , C_3H_8 , COS , CS_2 .

H₂. Весь водород мы считаем продуктом дехемосорбции, хотя в некоторых случаях максимум его выделения совпадает с интервалом 450-650°C. Судя по публикациям, практически доказано, что это единственный газ, который способен мигрировать сквозь решетку минерала, и его долговременная консервация во включениях невозможна. Главный источник водорода – гидроксильные группы, а его количество зависит от типа связи, который характеризует ОН-группу. По определению академика А. Поваренных эта связь бывает водородной, гидроксильно-водородной и гидроксильной и определяется расстоянием между группами, а также свойствами окружающих их атомов. Второй источник водорода – органические группы. Механизм образования водорода за счет разрушения органических групп имеет подчиненное распространение, наоборот, чаще при пиролизе происходит формирование углеводов за счет водорода гидроксильных и атомов углерода с ненасыщенными связями.

H₂O. Вода присутствует в минералах и в молекулярном, и в связанном состоянии. Нами разработано ряд тестов, которые позволяют уточнить состояние воды. Адсорбированные молекулы можно удалить из минерала при более низкой температуре (до 150°C), увеличив при этом время нагрева; положительная корреляция между количеством воды в интервале 250-450°C и размером нагреваемых обломков – доказательство присутствия законсервированного флюида. Источником связанной воды служат только гидроксильные группы, которые поставляют H₂O в продукты пиролиза во всех температурных интервалах, и с которыми адсорбированные молекулы связаны так тесно, что тонкое разделение типов воды практически невозможно. Аналогично водороду, количество образующейся воды определяет тип связи ОН-групп. Присутствие щелочей сильно смещает равновесие в сторону воды даже при высокой температуре. При прочих равных условиях минералы щелочных пород выделяют больше воды, чем минералы кислых, содержащие Fe³⁺ больше чем Fe²⁺. Более того, наблюдается дифференциация кремнезема по характеру ОН-групп [4].

СО. Оксид углерода в минералах преимущественно химически связан. Очень редко удается доказать наличие его во включениях. Хотя молекулы СО хорошо адсорбируются на карбонизированном углероде (на угле, например), поступление СО в пиролизную смесь до 250°C обычно связано с разложением бикарбонатов, то есть обусловлено соседством гидроксильной группы, оттягивающей на себя кислород карбонатной группы. Параллельно, в большем количестве, образуется СО₂. Максимум разложения бикарбонатов совпадает с 350°C. При этой же температуре происходит максимальное разложение солей карбоновых кислот с той разницей, что в последнем

случае CO доминирует над CO₂ и параллельно образуются углеводороды. При более высокой температуре CO постоянно сопутствует CO₂, как продукт диссоциации соответствующих карбонатных соединений, причем отношение CO₂/CO зависит не только от состава карбоната, оно изменчиво для генетических разновидностей минерального вида. Среди факторов, влияющих на это отношение, можно назвать потенциал кислорода в среде минералообразования и давление. Небольшое количество CO может образоваться за счет карбонильных и карбидных соединений, образующихся в процессе дробления минерала. При высокой температуре иногда наблюдается корреляция CO с H₂ или N₂, что свидетельствует о существовании более сложных углеродсодержащих групп или комплексов.

CO₂. Диоксид углерода наряду с H₂O – обычный компонент флюидных включений, но удержать его в законсервированном виде способны немногие минералы. Если его доля в газовой смеси между 250 и 450°C стремительно падает по мере измельчения пробы, концентрирование его во включениях можно считать доказанным. Сложнее убедиться в наличии адсорбированных молекул. Хотя при наличии каналов типа цеолитных сорбция CO₂ может быть значительной. Но наибольший вклад в продукты пиролиза вносят карбонаты и по температуре максимального выделения CO₂ всегда можно определить какой именно.

CH₄. Молекула метана неполярная, и у нас нет доказательств адсорбции метана минералами, но вероятно он может удерживаться в каналах или полузакрытых порах механическими силами. Постоянно от 450 до 650°C в продуктах пиролиза минералов, особенно силикатов, фиксируется метан, как продукт диссоциации соединений с метильными группами на поверхности кремнезема, по всей видимости, органических эфиров ортокремниевой кислоты. Он выделяется с максимумом при 500-600°C, когда происходит разрушение связи SiO – C. Если его содержание не превышает 1 мкл/г, это наиболее вероятно следствие диссоциации органических соединений, образованных в процессе дробления минерала. По мере измельчения пробы количество метана на этом отрезке температуры увеличивается. Более значительное количество, если к тому же оно сопровождается смещением максимума в интервал 250-450°C – явный признак кристаллизации минерала в восстановительной атмосфере с захватом включений метана. Последние могут не сохраниться, но повышенное содержание метильных групп уже указывает на восстановительные условия в среде минералообразования.

Анализы показывают присутствие более сложных кремнийорганических соединений, с длинными углеводородными цепями. Их осколки хроматограф фиксирует в виде летучих насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

N_2 . Азот выявлен в минералах в адсорбированной, законсервированной и связанной формах. Адсорбция молекул азота из воздуха – закономерное явление, обычно они удаляются при $50^{\circ}C$ после 20-ти минутной продувки гелием. Для сильно пористого материала может оказаться недостаточно этого времени, но до $250^{\circ}C$ азот, сорбированный из воздуха, удаляется из любой пробы. Наличие включений с азотом распознается легко по выделению N_2 между 250 и $450^{\circ}C$, но чаще он отсутствует. Химически связанный азот фиксируется постоянно в количествах, близких к фоновым (1-5 мкл/г), аномальные содержания азота очень редки. С одной стороны, выявлена положительная корреляция между количеством азота (до 100мкл/г) в интервале $450 - 850^{\circ}C$ и степенью обожженности породы, что указывает на воздушный источник N_2 . Соединения с азотом явно тяготеют к железосодержащим минералам (на них сорбируется также NO), но какие именно группы служат источником азота пока не ясно. С другой стороны, аномалии азота наблюдаются для высокотемпературных минералов, образованных в восстановительной среде. Здесь источником азота, наиболее вероятно, являются аммиачные группы, максимум его выделения смещен в высокотемпературную область ($800-900^{\circ}C$).

H_2S и SO_2 . Сероводород, оксид серы, а также такие соединения как сероуглерод, сероокись углерода в продуктах пиролиза напрямую связаны с присутствием в пробе сульфидов. Поскольку последние, в отличие от гидроксилсодержащих минералов и карбонатов, преимущественно представляют акцессории, количество серосодержащих соединений определяется количеством зерен, попавших в пробу. Поэтому для соединений серы отмечены самые широкие колебания содержания. Но было бы ошибкой считать, что серосодержащие газы в пиролизной смеси являются чисто следствием разложения сульфидов. Многие сульфиды не разлагаются до $850^{\circ}C$, наоборот, после прогрева их блеск усиливается. В процессе пиролиза они теряют только серу из дефектов, возникших в процессе образования сульфидов. По отношению H_2S/SO_2 в составе дефектов можно судить о доминировании гидридной или кислородной среды.

Анализ пиролитических данных выявляет тесную связь между хемосорбированными, законсервированными и даже физически сорбированными компонентами. Это звенья целостной системы летучих элементов, преобразующейся по мере изменения физико-химических параметров минералообразования, что раскрывает широкие возможности использования данных пиролиза минералов в термобарогеохимии, как индикатора температурных, барических, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий формирования минералов.

1. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И.* Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // *Минералогический журнал.* – 1992. – **14**, №6. – С.88-98.
2. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Калиниченко А.М., Павлишин В.И.* О природе воды в опале // *Минерал. журн.* – 1995. – 17, № 1. – С. 71-81.
3. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А.* Летучие элементы в жильном кварце Украины // *Минерал. журн.* - 2000.- 22, №4. – С. 19-30 (на украинском).
4. *Кульчицкая А.А., Цьонь О.В.* Образование флюидных включений в минералоидах // *Сборник научных трудов Института геохимии окружающей среды 2001.- Вып. 5/6.* -- С. 295-306 (на украинском).

**МИКРОВКЛЮЧЕННЫЕ ГАЗЫ МИНЕРАЛОВ
КАМНЕСАМОЦВЕТНЫХ И РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ
ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА**

И. М. Наумко

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины

ул. Научная, 3-а, Львов, 79053, Украина

e-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua

Важное значение для реконструкции процессов природного минералообразования имеют микровключенные газы, находящиеся во флюидных включениях – реликтах флюидной среды кристаллизации минералов и их парагенетических ассоциаций (Наумко, Калюжный, 2001). Их состав и соотношения, установленные масс-спектрометрическим химическим методом при механическом измельчении образцов по апробированной методике (Калюжный и др., 1974) при исследованиях флюидного режима формирования камнесамоцветной (топаз, акцессорный берилл, ювелирные разности кварца) и редкометальной (акцессорные берилл и сподумен, апатит, гранат, турмалин) в пегматитовых телах разного типа Украинского щита, послужили основанием для генетических выводов.

Соотношения летучих компонентов в минералах камнесамоцветных парагенезисов (пегматиты камерного (занорышевого) типа) оказались следующими. В занорышевых областях топаз кристаллизовался из флюидов, в газовой фазе которых резко преобладала CO_2 (до 96–98 об. %). Эволюция состава флюидов, однако, происходила при некотором изменчивом содержании диоксида углерода. Включения в акцессорном берилле и альбите этих областей также характеризуются метаново-азотно-углекислотным составом. На всех этапах продуктивного кварцеобразования, как свидетельствуют обобщенные наши (Наумко, 2002) и приведенные в работах (Ковалишин, 1968; Матвиенко, 1978) данные, концентрация CO_2 удерживалась на высоком уровне и ее наибольшие содержания достигали в период завершения кристаллизации мориона и начала – ледяно-прозрачного (до 96 об. %), т.е. во время формирования основной массы минерала. Аналогичное явление установлено для кварца из редкометальных парагенезисов пегматитов жильного типа (Наумко и др., 2001). Для образований зон выщелачивания более типичным является возрастания содержания метана, превышающее 35 об. % во включениях в топазе, 70 – акцессорном

берилле, 55 – альбите (клевеландите) и указывающее на функционирование в них флюидов существенно углеродистого (преимущественно углекислотно-метанового) состава.

Для редкометальных парагенезисов (пегматиты жильного типа) установлены две отличимые ветви поведения летучих компонентов. В первом случае во включениях в кварце пегматитовых жил с аксессуарным бериллом выявлена четкая тенденция к увеличению содержания CO_2 в направлении от вмещающих гранитов (22–25 об. %) к пегматитовым телам (75–95 об. %) и от графической (75 об. %) и пегматоидной (87 об. %) к блоковой (89–95 об. %) минералого-структурным зонам собственно пегматитов. Во время кристаллизации аксессуарного берилла метасоматирующие растворы также оставались в значительной степени обогащенными диоксидом углерода (79–87 об. %), что сближает их с апатитом и турмалином и отличает от граната, хотя температурные интервалы выделения указанных аксессуарных минералов перекрываются.

Во втором случае в кварцах пегматитовых жил с аксессуарным сподуменом в составе летучих компонентов включений доминирует CO_2 (84–99 об. %). Однако во включениях в сподумене, подобно альбиту, резко преобладает азот (69–82 об. %) при подчиненном содержании CO_2 (11–28 об. %) и метана (7–9 об. %). Это подтверждает данные минералогических наблюдений о связи образования сподумена на постмагматической стадии с процессами интенсивной альбитизации при формировании кварц-альбит-сподуменового комплекса.

Таким образом, по соотношению и характеру распределения микровключенных газов минералов гранитных пегматитов Украинского щита можно сделать следующие выводы:

– аксессуарная редкометальная минерализация в целом приурочена к зонам пегматитовых тел и жил, в которых наиболее интенсивно проявилось воздействие углекислотно-водных флюидов и вызванная ими переработка первичных пегматитовых образований;

– насыщенность флюидов среды минералообразования CO_2 придавала им повышенную мобильность, что, в свою очередь, благоприятствовало переносу элементов в виде комплексных соединений, разлагающихся при гетерогенизации флюидов со вскипанием и отделением газовой фазы, и их локализации при соответствующих термобарических и геохимических условиях;

– обогащенность флюидов хлор-ионом и CO_2 имела стабилизирующее влияние на структуру сподумена (Труфанова, Глюк, 1986) и способствовала кристаллизации

минерала вследствие спада его растворимости при увеличении концентрации углекислоты (Базаров, 1975);

– присутствие значительных количеств метана способствовало увеличению параметров критической точки минералообразующих флюидов и возрастанию их способности к гетерогенизации.

ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ СИЕНИТА (ШТОК АЗОВСКИЙ) И ЧЕРНОГО ОПАЛА (ВОЛЫНЬ) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ (МЕТОД ТЕРМО-ГАЗОХРОМАТОГРАФИИ)

С.Ф.Труфанова, Р.Н.Мурогова

(ИФ «Мосгазгеофизика» г.Раменское, Московская область)

Проведено исследование двух образцов - сиенита из Азовского сиенитового массива протерозойского возраста и черного опала Коростеньского плутона протерозойского возраста (оба образца были любезно представлены Кульчицкой А.А., с.н.с. ИГ-МиР НАН Украина).

Моделирование проводилось в температурном интервале 100-900°C с исследованием газовой составляющей через каждые 20°C.

Результаты обработки приведены в таблицах (1,2).

В результате исследования сиенита (таблица 1) видно, что выделяются три геологических процесса – магматический (840° и выше), пегматитовый (800-460°C) и гидротермальный (380 –100°C).

Собственно сам Азовский шток сформировался в температурном интервале 800-460°C. Но в этом интервале отмечается дифференциация с выпадением твердых фаз на температурных барьерах – 800, 720, 600, 560,500-460.

В предшествующем магматическом процессе также наблюдается дифференциация с выпадением твердой фазы на 840°C. Начало гидротермального процесса фиксируется с 380°C. Здесь также выделяется температурные барьеры с выпадением твердой фазы (380-360, 340, 280, 240, 220-200).

Весь геологический процесс протекал очень быстро, в основном, в восстановительных условиях, за исключением интервала температур 500-360°C. Это конец формирования Азовского штока и начало гидротермального процесса.

В результате моделирования на образце черного опала из камерных пегматитов Волыни (Коростеньский плутон) определена температура его образования – 280-300°C (рис. 1).Он отлагался, скорее всего, из термальных вод, обогащенных газовыми компонентами.

Из таблицы видно, что до 800°C фиксируется магматический процесс, который переходит в пегматитовый (800-380°C), а последний – в гидротермальный.

Гидротермальный процесс возник в связи с процессами остывания магмы.

В интервале температур 360-100°С видна дифференциация раствора, связанная с выпадением (осаждением) твердой фазы (минералы, руды) на температурных барьерах 340°, 320-280° (опал) и 220°С.

Пегматитовый процесс отличается большой дифференцированностью с выпадением множества твердых фаз (800°, 760-740°, 720-680°, 620-600°, 540-520°, 500-480°, 460°, 440-420°, 400-380°).

Дифференциацию наблюдаем и в магматическом процессе также с выпадением твердой фазы при 840°. При этом геохимическая обстановка окислительно-восстановительная (900-880°) сменяется окислительной (860°) и с 840° – вновь на окислительно-восстановительную.

Начало пегматитового процесса протекает при восстановительно-окислительной обстановке, сменяясь на восстановительную (в температурных интервалах 500-480, 440-420°, где происходит выпадение твердой фазы).

Гидротермальный процесс протекает в окислительной обстановке.

Следует отметить довольно большую скорость протекания магматического и гидротермального процессов,

Скорость гидротермального процесса снижается после 300°С.

Таким образом отмечается сквозная связь магматического, пегматитового и гидротермального процессов, которые протекают в температурных интервалах 900-800, 800-380, 360-100, соответственно.

Черный опал образуется в гидротермальную стадию при температуре 300-280°С.

Температурные границы геологических процессов, интервалы минералообразования и их геохимические характеристики (сиенит, шток Азовский)

Таблица 1

Темпер-барьер	Минерал, руда, порода	Геологический процесс	Геохимическая характеристика	Геохимическая обстановка
160		гидротермальный	H ₂	восстановительная
200			K ₅ C ₄ H ₈ 2	
220			K ₃ K ₄ H ₂ C ₂ H ₄ iC ₅ C ₅ H ₁₀ 1,4 iC ₆	
240			K ₅	
280			K ₂ K ₃ K ₄ H ₂ C ₃ H ₆ C ₅ H ₁₀ 4 nC ₇	
340			K ₂ K ₃ K ₄ H ₂ C ₂ H ₄ C ₃ C ₃ H ₆ nC ₅ nC ₆ nC ₇ iC ₈	
360			Пегматитовый (формирование штока)	
380		K ₃ K ₄ H ₂ CO ₂ C ₁ C ₂ iC ₄ n C ₄ iC ₈		
460		Пегматитовый (формирование штока)	K ₂ min CO ₂	восстановительная
480			K ₄ min K ₅	
500			K ₃ min	
520			CO ₂	
560			K ₂ K ₃	
600			K ₂ K ₃	
720			K ₂ K ₃	
800		магматический	K ₂	
840			K ₂ K ₃	
880			H ₂	
900			H ₂	

Температурные границы геологических процессов, интервалы минералообразования и их геохимические характеристики (опал черный, Вольтынь)

Таблица 2

Темп. барьер	Минерал, руда, порода	Геологический процесс	Геохимическая характеристика	Геохимическая обстановка
180		гидротермальный	CO ₂	окислительная
220			K ₄ K ₅ CO ₂	
280	опал черный		K ₄ K ₅ CO ₂ C ₁ - iC ₆ iC ₇ nC ₇	
300			K ₃ min	
320			K ₄ CO ₂ C ₂ - C ₈	
340			K ₃	
360			CO ₂ C ₁ - C ₃ n C ₅ C ₅ H ₁₀ 2 nC ₆	
380		K ₄ K ₅	восстановит.	
400		пегматитовый	K ₂ min K ₃ H ₂ CO ₂ C ₁ - C ₄ iC ₈	окислительно-восстановит.
420			K ₃	восстановительная
440			K ₄	
460			K ₂ K ₅ H ₂ CO ₂ C ₁ C ₂ iC ₈	окислительно-восстановительная
480			K ₃	восстановительная
500			K ₂	
520			K ₅ H ₂ CO ₂ C ₁	окислительно-восстановительная
540			K ₂ K ₃	
560			H ₂ CO ₂	восстановит.
600			K ₃ H ₂	
620			K ₄ H ₂ CO ₂ C ₁	окислительная
640			H ₂	восстановительная
660			H ₂ CO ₂	окислительно-восстановительная
680			K ₃ K ₄ H ₂ CO ₂	
700			K ₅ min H ₂ CO ₂	
720		K ₄ H ₂ CO ₂		
740		K ₂ H ₂ CO ₂		
760		K ₃ H ₂ CO ₂		
780		CO ₂	окислительная	
800		K ₄ H ₂ CO ₂ C ₁ C ₂ H ₄	окислительно-восстановительная	
820		H ₂ CO ₂		
840		K ₃ H ₂ CO ₂	окислительная	
860		CO ₂		
880		магматический	H ₂ CO ₂	окислительно-восстановительная
900			H ₂ CO ₂	восстановительная

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ICP MS ПРИ ВАЛОВОМ АНАЛИЗЕ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

С. Г. Кряжев¹, В. Ю. Прокофьев², Ю. В. Васюта¹

¹ЦНИГРИ, Москва; ²ИГЕМ РАН, Москва

Использование современных высокочувствительных методов для анализа состава ФВ расширяет наши возможности в познании процессов рудообразования. 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, многоэлементность, высокая производительность.

В докладе предлагается унифицировать методику валового анализа содержимого ФВ для получения сопоставимых между собой данных. В качестве стандартной методики выбран комплекс высокочувствительных методов, включающий газовую и ионную хроматографию и ICP MS для валового анализа ФВ в кварце из малых навесок (0.5-1.0 г) с количественным определением широкого спектра компонентов. При разработке предлагаемой методики был использован опыт предшествующих работ Д. Н. Хитарова и Т. М. Суцевской (1968; 1980), Н. И. Савельевой и Г. Б. Наумова (1980), И. Б. Игнатьевой, О.Ф. Мироновой, Ю. Н. Пашкова (1980), Э. Реддера (1987) и многих других исследователей.

На примере многократного анализа состава водных вытяжек из ФВ в кварце месторождения золота Дарасун показаны различные источники химических элементов вытяжки, оценена точность и воспроизводимость аналитической методики.

Принципиальная схема валового анализа включает три стандартные операции: очистку пробы, вскрытие ФВ и анализ состава выделившихся компонентов. Изучалась мономинеральная фракция кварца размером 0.25-0.5 мм в количестве 0.5-1.0 г. Очистка проб осуществлялась сначала 50% раствором HNO₃, затем электролитически (Реддер, 1987). Для ускорения процесса система очистки погружалась в ультразвуковую ванну. Высушенная проба помещалась в стеклянный реактор, который вакуумировался при 110 °С и заполнялся гелием. Установка позволяет проводить вскрытие включений механическим и/или термическим способом. При термическом вскрытии пробу нагревали до 400 °С. Механическое вскрытие ФВ осуществляли при помощи корундовых шариков и вибратора при 120 °С для подавления сорбции газов и количественного анализа H₂O. Выделившиеся газы вводились в газовый хроматограф,

снабженный делителем потока для одновременного определения H_2O , CO_2 , CH_4 и других газов (использовался хроматограф ЦВЕТ-100).

Реактор с раздробленной (или декрепитированной) пробой заливался деионизированной водой (7 мл) и на 15 минут помещался в ультразвуковую ванну. Раствор вытяжки отделялся путем центрифугирования и анализировался высокочувствительными методами: ионной хроматографией, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (использовались жидкостный ионный хроматограф ЦВЕТ-3006 для определения Cl , F , SO_4 , NO_3 , чувствительность 0.01 мг/л, и ICP масс-спектрометр Elan6100). Концентрация HCO_3^- оценивалась расчетным путем, исходя из баланса катионов и анионов в растворе. Из полученных результатов были вычтены данные «холостых» вытяжек (Хитаров, 1968).

Нужно отметить, что оптимальный способ вскрытия ФВ имеет принципиально важное значение и неоднократно обсуждался в литературе. Большинство исследователей отдают предпочтение механическому способу вскрытия ФВ для экстракции их содержимого. Причинами значительных погрешностей термического способа являются избыточное количество воды, выделяющееся из дефект-каналов кварца при повышенной температуре, и неполнота извлечения солей из ФВ из-за плотного закрывания возникших при нагревании трещин. Нами использовался в основном механический способ вскрытия, однако для сравнения мы проводили исследования состава ФВ и термическим способом.

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 из-за изменения свойств поверхности минерала в процессе анализа, полным растворением твердых включений в минерале-хозяине, следы которых не обнаруживаются затем в холостом опыте и т.д. В то же время концентрации элементов в вытяжке могут быть завышены вследствие попадания в раствор компонентов твердой фазы в процессе вскрытия ФВ.

В идеальном случае две параллельные пробы должны отличаться только количеством ФВ и, соответственно, уровнями концентраций элементов в вытяжке. Представляется очевидным, что концентрации элементов, выщелачиваемых из ФВ, 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

(связанными с неоднородностями твердой фазы). Следовательно, полезный сигнал может быть выделен путем корреляционного анализа результатов изучения серии параллельных вытяжек из ФВ в однотипном кварце.

Часть фигурирующих в анализе элементов находится в кварце в форме рассеянных в матрице минерала примесей, а также микровключений минеральных фаз. Некоторые из них генетически связаны с раствором ФВ (дочерние фазы), другие являются чужеродными. Элементы, поступающие в вытяжку при растворении твердых фаз, представляют интерес в качестве типоморфной характеристики минерала-хозяина. Однако этот аспект проблемы заслуживает специального рассмотрения и является темой отдельного исследования. Контроль получаемых данных может осуществляться путем сравнения валовых характеристик флюида с результатами микротермометрических исследований ФВ.

Подводя итоги, для достоверного определения состава ФВ по результатам анализов водных вытяжек 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 ФВ и сопоставить полученные результаты с данными микротермометрических исследований индивидуальных ФВ.

Для иллюстрации вышесказанного приводятся результаты детального изучения пробы кварца золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье). Для исследования был выбран образец кварца из жилы Пирротиновая (гор. 435, образец любезно предоставлен для исследований Н. Н. Кривицкой, МГУ). Предварительное визуальное изучение под микроскопом показало наличие в кварце трех видов ФВ. Основное количество (около 80 % от общего количества ФВ) составляют первичные двухфазовые ФВ с газовым пузырьком, занимающим приблизительно 32...23 об. %. Кроме них, иногда встречаются малоплотные существенно газовые ФВ (около 5% от общего количества ФВ) и вторичные двухфазовые газовой-жидкие ФВ (примерно 15 % общего количества ФВ) с небольшим газовым пузырьком. Термометрические исследования показали, что первичные двухфазовые ФВ гомогенизируются в жидкость при температурах 384...332 °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 ФВ этого типа до температур ниже -100 °С в газовой фазе вымораживалось небольшое количество

углекислоты, плавившиеся при температуре -57.3 °С либо возгонявшееся при нагревании в интервале температур $-60...-80$ °С. Это свидетельствует о наличии углекислоты в водном растворе, причем ее концентрация для растворов указанной солености может достигать при комнатной температуре 43-39 г/кг воды (Малинин, Куровская, 1975). В существенно газовых ФВ при охлаждении фазовых переходов не видно, гомогенизация в газ происходит при $385...378$ °С. Вторичные ФВ 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).

Для выяснения источников элементов, обнаруживаемых при анализе водных вытяжек, нами были выполнены химические анализы параллельных водных вытяжек из ФВ для 8 навесок из одной и той же пробы кварца (фракция 0.5...0.25 мм, вес 1.0 г) и корреляционный анализ полученных результатов. При этом изменялось время дробления (от 4 до 7 минут) для варьирования объема флюида в анализе. Полученные относительные вариации содержаний воды (26%), CO₂ (12%), CH₄ (9%) и Cl (21 %), обусловленные различным содержанием включений в навеске и неравномерностью их вскрытия при дроблении, достаточно широки для расчета коэффициентов корреляции. Относительные вариации содержаний воды (26%), CO₂ (12%), CH₄ (9%) и Cl (21 %) невелики и обусловлены различным содержанием включений в навеске и неравномерностью их вскрытия при дроблении.

Полученные концентрации различных элементов можно подразделить на три группы.

1. Элементы, имеющие высокие концентрации (превышающие предел обнаружения) и значимую положительную корреляцию с концентрациями воды (фиг. 4), в скобках дана относительная ошибка определения, %: Na (12), K (23), Mg (74), As (23), Li (37), В (28), Rb (44), Cs (138), Mo (66), Pb (133), Ge (72), Sc (131), Co (132), Tl (42), La (131), Ce (143), Nd (174). Эти элементы содержатся в растворе ФВ и могут быть использованы для оценки концентраций в рудообразующем флюиде.

2. Компоненты, имеющие высокие концентрации (превышающие предел обнаружения), не обнаруживающие значимой положительной корреляции с концентрациями воды, но хорошо коррелирующие с концентрациями растворенных бикарбонатов: HCO₃⁻, Ca, Sr, Mn. Эти компоненты связаны с твердыми минеральными карбонатными микровключениями в кварце. Они не несут прямой информации о составе флюида, но могут использоваться в качестве типоморфных признаков исследуемого кварца.

3. Компоненты, имеющие высокие концентрации (не менее чем в 2 раза превышающие предел обнаружения) и не обнаруживающие значимой положительной корреляции ни с концентрациями воды, ни с концентрациями растворенных бикарбонатов: Ti, Nb, W. Эти компоненты связаны с твердыми минеральными микровключениями типа шеелита или рутила в кварце. Они также могут использоваться в качестве типоморфных признаков исследуемого кварца.

4. Элементы в концентрациях вблизи предела обнаружения: Br, Ag, Sb, Cu, Zn, Cd, Bi, Th, U, Ga, Fe, Co, Ni, V, Cr, Y, Zr, In, Sn, Ba, Te, Au, Hg, Se, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta. Эти элементы не несут информации о составе флюида, однако показывают состав примесей в кварце. При увеличении их концентраций в растворе ФВ (и в вытяжке, что в принципе может происходить даже в разных пробах с одного объекта) эти элементы будут переходить в 1 группу.

В целом анализ водных вытяжек показал хорошую сходимость результатов. Для элементов, входящих в состав растворов ФВ (1 группа), был выполнен расчет их концентрации в водном растворе. Гистограммы величин концентраций имеют максимум в средней части и могут быть описаны кривой нормального распределения величин. Величины средних концентраций основных компонентов раствора ФВ (при их вскрытии механическим способом) составляют (г/кг воды): CO₂ 40.3, CH₄ 2.3, Cl 11.1, Na 9.5, K 0.9, Mg 0.15. Концентрации микрокомпонентов (мг/кг воды) составляют As 60.7, Li 9.8, B 142.2, Rb 1.4, Cs 0.27, Mo 0.6, Pb 2.0, Ge 2.5, Sc 50.5, Co 0.2, Tl 0.09, La 0.04, Ce 0.08 и Nd 0.013. Для большинства микрокомпонентов это первые оценки концентраций в рудообразующем флюиде месторождения Дарасун. При этом для большинства макро- и микрокомпонентов относительная ошибка невелика (существенно меньше 100 %) и точность полученных оценок сравнима с точностью анализа индивидуальных включений атомно-эмиссионным методом с лазерным вскрытием (Ишков, Рейф, 1990).

Относительная ошибка определения концентрации углекислоты для изученной пробы достаточно велика, при этом корреляция ее с водой сравнительно слабая. Вероятно, это связано с наличием существенно газовых ФВ, дающих незакономерную добавку в анализ свободной углекислоты, не растворенной в воде ФВ. Большая относительная ошибка определения концентраций Cs, Pb, Co, La и Ce связана с их малыми количествами.

Данные анализа состава ФВ при термическом вскрытии дают существенно меньшие концентрации для большинства элементов (за исключением бора, рубидия, цезия, молибдена и таллия). Однако в логарифмическом масштабе видно, что

полученные (с термическим вскрытием) оценки концентраций имеют тот же порядок, что и при анализе с механическим вскрытием ФВ, в большинстве случаев укладываясь в точность методики.

Таким образом, как показывают проведенные исследования, анализ водных вытяжек из ФВ методом ICP MS дает неоднородную информацию. В анализ попадают элементы из разных источников – не только раствора включений, но и карбонатных и сульфидных минеральных включений в матрице минерала-хозяина. В зависимости от уровня концентраций относительно раствора ФВ, матрицы и величины предела обнаружения метода разные элементы могут быть связаны с разными источниками. Поэтому для правильной интерпретации аналитических данных необходимо предварительное изучение корреляционных связей элементов с водой и другими компонентами вытяжек из ФВ.

В целом можно сказать, что валовые методы исследования состава растворов ФВ с использованием ICP MS можно использовать для оценки концентраций элементов в рудообразующих флюидах, выявления геохимической специфики рудообразующих флюидов и последующего использования полученной информации при поисково-оценочных работах.

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета (Государственный контракт №АТ-03-28/831) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-05-65119).

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМО-БАРОГЕОХИМИИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КВАРЦЕВ)

В.Г. Балакирев, Г.И. Крылова

Электронная микроскопия (ЭМ), в частности, метод фрактографии широко применяется во ВНИИСИМСе для изучения типоморфных характеристик кварцев разного генезиса. Исследования проводятся на приборе марки IEM-200 CX путем платиноугольных реплик и в режиме просвечивания. Общая методика детально описана в работе [1]. Среди задач, решаемых ЭМ-фрактографией, есть непосредственно касающиеся включений минералообразующих сред (ВМОС) или газовой-жидких включений (ГЖВ) как наиболее распространенных следов минералообразующих флюидных систем. Подготовка препаратов производится из кускового материала или из крупки концентратов, предназначенных для наплава стекол, в т.ч. проходивших определенные стадии передела. При этом преследуются цели: 1 – дать представление о разнообразии в морфологии, концентрациях растворов и прочих особенностях ВМОС; 2 – показать принципиальные отличия у ГЖВ и пор, а также взаимосвязи их с определенными дефектами строения кварца; 3 – обозначить прямые и косвенные следствия из фактографических данных, получаемых с помощью ЭМ. Уникальные материалы, что поставляет ЭМ, имеют особую ценность как фактически подтверждаемые сведения о микровключениях в кварцах разного генезиса. Нами они накапливались в течение примерно 30 лет, и в основном на собственных материалах мы предполагаем привлечь внимание к значимости ЭМ-фрактографии в решении задач термобарогеохимии.

ЭМ – фрактография, безусловно, имеет ограничения в масштабности наблюдений, т.к. предназначена для выявления только микродеталей, значение которых следует осмысливать в связи с данными оптической микроскопии или других методов, которыми пользуется генетическая минералогия. ВМОС и ГЖВ, изучаемые под ЭМ, ограничиваются размерами от $< 0,001$ до $\sim 0,02$ мм. В разных геологических объектах они весьма специфичны по конфигурации и соотношениям по размерности, количеству выплескиваемых при их вскрытии растворов, их составу и концентрации, выражаемой наличием и количеством выкристаллизовывающихся в связи с этим разнообразных фаз, по деталям строения стенок у соответствующих вакуолей. Общий обзор фиксируемых деталей строения ВМОС имеется в работе [1], где представлены фотографии их из

кварцев пегматитов, силекситов, жильных высоко- и низкотемпературных образований, а также из природных и синтезированных монокристаллов.

Морфология ГЖВ зависит, как известно, от их «зрелости» или РТ-условий, способствовавших созданию равновесных форм, в конечной стадии отвечающих ограничению в виде отрицательных кристаллов [2]. Разнообразие форм иллюстрируется на рис. 1. Там фотографии *a* – *г* – ГЖВ из относительно низкотемпературных жильных кварцев Приполярного Урала (ПУ) с низкой минерализованностью растворов; *д* – из гранулированного кварца Среднего Урала, в котором совместно присутствуют ВМОС (обозначены буквами А-Г) от исключительно концентрированных, до чистых, возможно – газовых; *е* – близрасположенные, но разные по концентрации ГЖВ в метасоматически перекристаллизованных «суперкварцитах» В Саяна; *жс* – газовое и твердофазовое включения в кварце субщелочного гранита из В. Сибири. На фотографиях *a* и *г* – на стенках ГЖВ видны незначительные выделения твердых фаз, что по сравнению с образцами *д* – *жс*, показывают, сколь низкие концентрации растворов были при формировании приполярноуральских кварцев. Редкие среди ГЖВ ПУ – кварцев имеют фасетирование стенок (*г*), а в некоторых объектах встречаются ГЖВ с формами отрицательного кристалла, и тогда по ним оказывается возможным определение кристаллографических ориентировок кварца (*в*). Раскристаллизованная часть растворов из ВМОС отражает вариации их химических составов с учетом факторов пространства и времени.

Для всех природных кварцев характерны объемные (трехмерные) дефекты не только как ГЖВ – ВМОС, но и как поры. Последние воспринимаются как пустоты, возникающие при давлениях $> 2 - 5 \cdot 10^5$ Па. Поры, как правило ограничены и имеют размеры порядка 5 – 20 нм (до ? 3 мкм), т.е. обычно гораздо меньшие, чем у ГЖВ. Локализуются они на дислокациях (нередко – группами) или на межкристаллитных границах. В последних случаях поры имеют уплощенную вдоль границ форму. Это хорошо видно на рис. 2, где поры отмечены стрелками, а ГЖВ – крестами: сверху (фото *a*, *б*, *в*, *г*) – образцы из жильных кварцев ПУ, ниже (*д*, *е*) – из золотоносных жил и (*жс*, *з*) из субщелочных гранитов. Вероятно, в масштабах геологического времени поры могут разрастаться и становиться как бы переходной формой к ГЖВ, т.к. в них могут поступать порции поздних флюидов, делая похожими такие поры на первичные ВМОС. Судя по снимкам *жс* – *з* такой вариант не исключается, т.к. на фото – *з*, отчетливо видна корродированность стенок укрупненных пор, тогда как более мелкие поры (фото – *жс*), сохраняются в «классическом виде». На снимках *д* и *е* проявилась особенно высокая дислоцированность жильного рудного кварца с концентрацией пор преимущественно

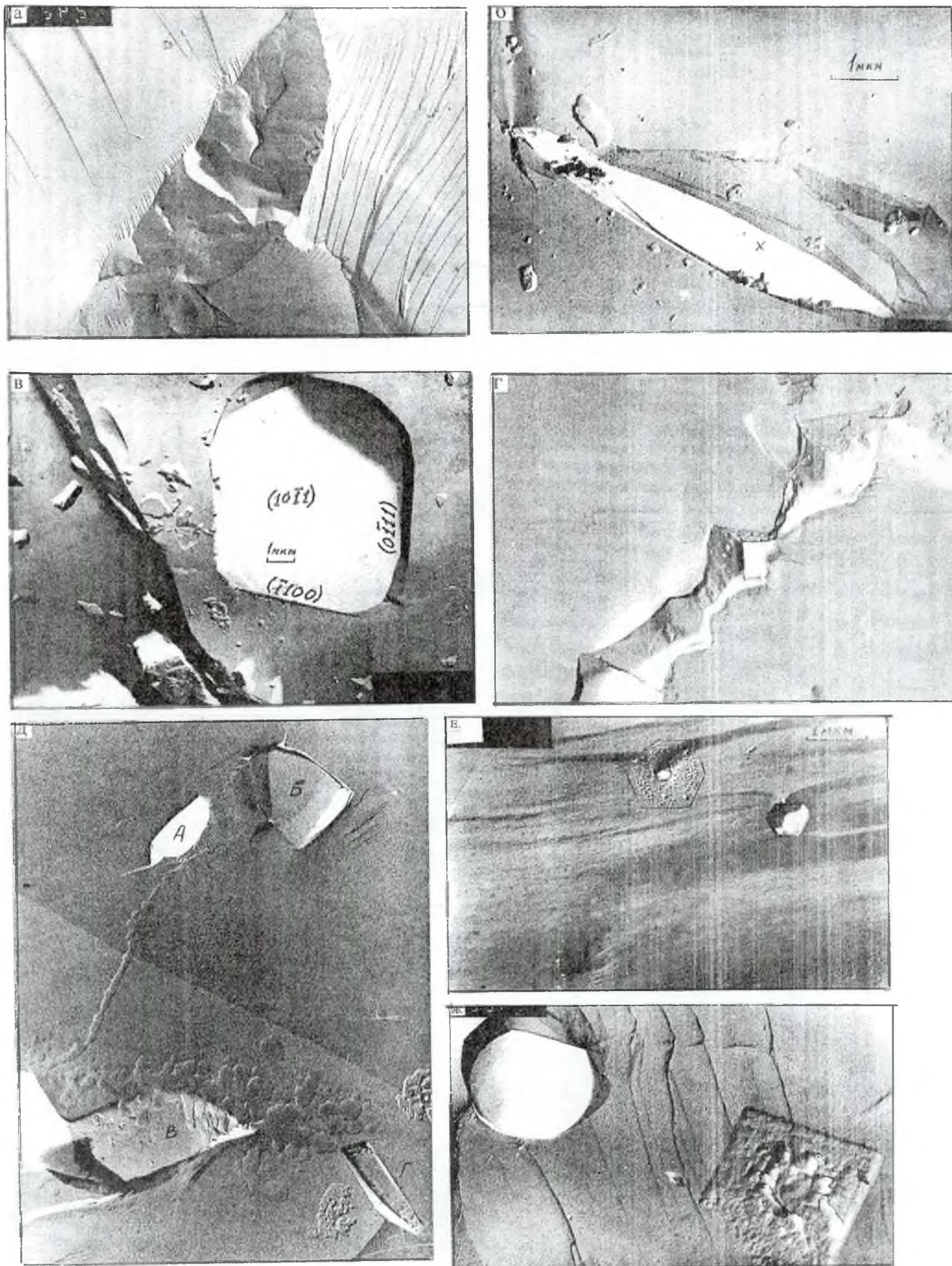


Рис. 1. Разнообразие морфологии и концентраций растворов во ВМОС – ГЖВ.
 Пояснения в тексте. а – х 3500-; б – х 13000; в – х 3500; г и е – х 11000; д – х 10000;
 ж – х 3500

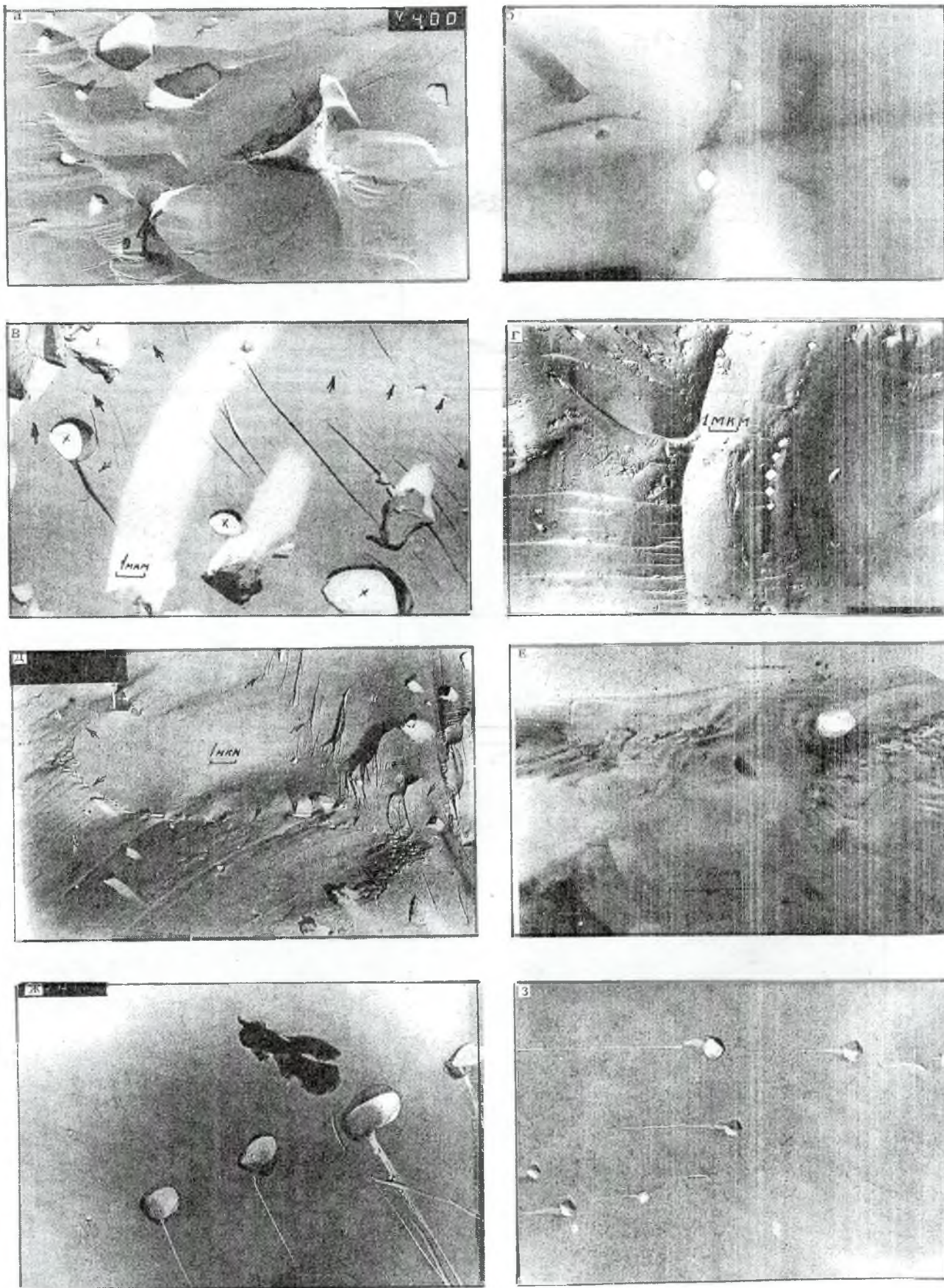


Рис. 2. ГЖВ и поры в кварцах разного генезиса.

Пояснение в тексте. а, в, г, д, ж – х 4500; б – х 30000; е – х 34000; ж, з – х 11000.

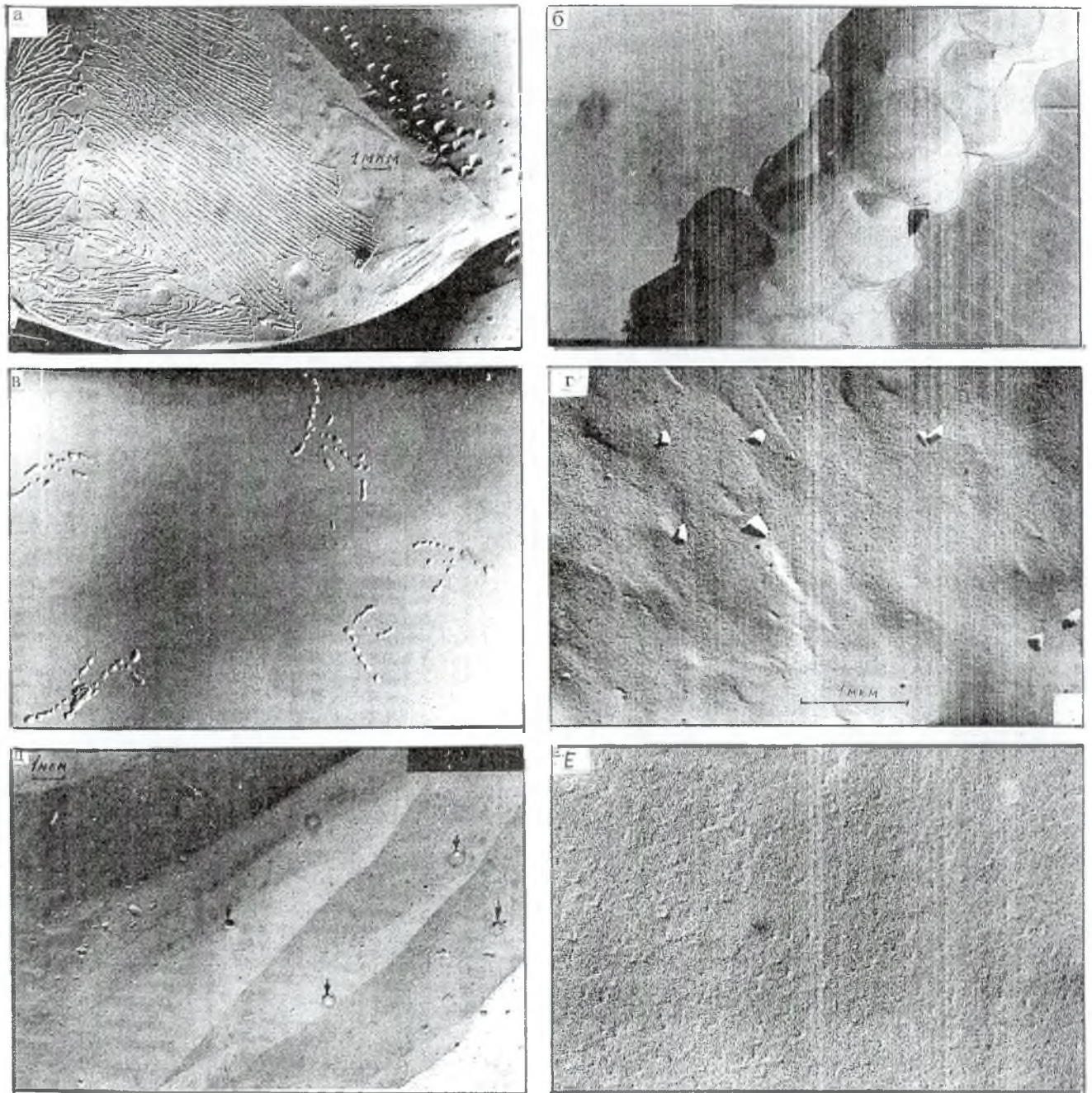


Рис. 3. Продукты содержаний ВМОС из вскрытых включений в естественных, обогащенных и синтезированных кварцах.

а, в, д – х 4800; б – х 12000; г – х 17000; е – х 8700.

а - выделение углеводородных (?) соединений в кварцитах, В. Саян; б – техногенные коллоиды в жильном кварце месторождения Желанное, ПУ; в – скопления твердых фаз за счет ГЖВ из жильного кварца месторождения Додо, ПУ; г – новообразованные микрофазы в ЮТА – кварце (США), проходившем глубокое обогащение; д – редкие новообразованные твердые фазы в жильном кварце месторождения Додо, проходившем длительное кислотное выщелачивание; е – неструктурная примесь в синтетическом кварце.

на межкристаллитных границах.

Наблюдения по синтетическим кварцам (СК) показывают, что ГЖВ и твердые фазы располагаются в них лишь на границе затравки с нарастающим слоем. Но в таких кварцах может присутствовать т.н. «неструктурная примесь». Она при $T > 500^{\circ}\text{C}$ преобразуется в поры, в цветных разновидностях СК они могут достигать очень высокой плотности (рис. 3 е).

На рис. 3 показаны некоторые из редко встречающихся ВМОС естественного и техногенного происхождения. Своеобразные выделения предположительно углеводородных соединений в виде дендритов или пальметт зафиксированы в углеродистых кварцитах В. Саян (фото 3 а). Не столь редкий, но все же довольно необычный тип выделений твердых фаз из вскрытых ВМОС в виде точечных скоплений показан на фото 3 в. А на фотографиях г и д видно, что в кварцах, проходивших разные стадии обогащения, содержимое ВМОС прореагировало с компонентами применявшихся кислот, в связи с чем образовались твердофазовые выделения, причем, в разных кварцах, судя по формам выделения, явно разные по составам. В одной из партий поставок шихтового кварца из месторождения Желанное в препаратах из кускового материала было обнаружено большое количество коллоидной массы в виде весьма экзотичных натеков (см. рис. 3 б), частично с признаками усыхания или раскристаллизации. Они свидетельствовали о том, что данный кварц обрабатывался с использованием разбавленных кислот [3]. Столь неожиданные остаточные техногенные образования пока не изучены и не известно: влияют ли они в дальнейшем на технологические свойства сырья.


Обнаруживаемые с помощью ЭМ факты поставляют дополнительную информацию о ВМОС и позволяют выявлять последствия передела кварцевого сырья в условиях высоких температур и обработки агрессивными средами. Ряд деталей строения и трансформаций ВМОС–ГЖВ можно увидеть лишь под ЭМ. Исследования ЭМ рекомендуется применять не только при изучении генетических особенностей минералообразования, но и для технологических целей.

Авторы выражают искреннюю благодарность зав. ОФИ ВНИИСИМСа А.Б. Дубовскому за оказанную помощь в подготовке данной работы.

1. В.Г. Балакирев, Е.П. Мельников. Электронно-микроскопическая фрактография кварца / Мингео СССР. ВНИИСИМС. – М., Недра, 1991. 120 с.

2. Мельников Ф.П., Дороговин Б.А., Полянский Е.В. Атлас флюидных включений в минералах. Александров, изд-во ВНИИСИМС и МГУ, 1999. 237 с.

3. V.G. Balakirev, G.I. Krylova, N.G. Sharov. Study of vein quartz samples from deposit Zhelannoe by electronic microscope /Single crystals and their application in the XXI century – 2004/ The International Jubilee Conference/-Alexandrov / Vniisims, Rans, M.n.r.
 С.226, 25, 2004.



RF, 2004. P. 226.

Колебательные спектры и нелинейные свойства некоторых компактных и техногенных стекол

Т.Н. Мороз¹, В.Г. Костровский²

¹Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Состав и структура стеклообразного вещества и минеральных фаз в природных, технических или техногенных системах отражают экстремальные условия их образования, которому предшествует плавление субстрата с последующим остыванием, и определяются составом субстрата, температурой, давлением и временем воздействия. В данной работе проанализированы результаты исследования природных и техногенных стекол методами колебательной спектроскопии. Изучены импактные стекла, появившиеся в результате кратковременного воздействия сверхвысоких температур и давлений при ударе метеорита (тектиты), молнии (фульгуриты) [1,2], тенгизит – техногенное стекло, образовавшееся при застывании озера силикатного расплава при гигантском нефтяном пожаре на месторождении Тенгиз [3,4] и шлаковые стекла двух металлургических заводов – Саткинского (СМЗ) [5] и Лысьвенского комбината (ЛМК) [2].

Колебательные спектры стекол регистрируют поглощение в инфракрасной области, основанное на возбуждении переходов между колебательными уровнями молекул (ИК-спектр) и изменение поляризуемости в процессе колебаний при облучении лазерным излучением (КР-спектр). Сочетание двух методов позволяет исследовать как ближний (ИК), так и средний и дальний порядок (КР) в строении анионов силикатных стекол. КР идентификация структурных элементов в аломосиликатных стеклах основана на определении положения полос, обусловленных валентными связями $\text{O}^- - (\text{Al}, \text{Si}) - \text{O}^0$, $(\text{Al}, \text{Si}) - \text{O}^0$, $\text{O}^- - (\text{Al}, \text{Si}) - \text{O}^-$. При наличии в стекле минеральных фаз их интенсивный КР спектр в некоторых случаях маскирует КР спектр стекла, которое в данном случае служит инертной матрицей. К усилению фонового сигнала при регистрации КР спектров приводит также люминесценция оптически активных центров (ОАЦ). В этих случаях о реальном соотношении стеклообразного вещества и минеральных включений и ОАЦ в нем можно судить по ИК спектрам, характеризующим все молекулярные и межмолекулярные колебания атомов и их группировок в исследуемых образцах.

Спектры КР регистрировались на спектрометрах RAMANOR U-1000 при использовании 514.5 нм линии аргонового лазера в режиме счета фотонов в геометрии 90° рассеяния и Фурье-спектрометре RFS 100 фирмы Брукер с возбуждением линией 1064 нм АИГ:Nd³⁺ лазера в геометрии обратного рассеяния. ИК спектры снимались на спектрометрах FT-IR VERTEX 70 фирмы Брукер VERTEX и Specord 751R с использованием метода вакуумного прессования таблеток образца с спектрально чистым KBr. Химический состав образцов тектитов, фульгурита и шлаковых стекол ЛМЗ приведен в [1,4].

ИК спектры тектитов состоят из типичных для алюмосиликатных стекол ИК полос поглощения: 460-470, 790-800, 1040-1080 см^{-1} , фульгуриты имеют подобные полосы поглощения, на которые налагается ряд линий кристаллического кварца [1,2]. ИК спектры тенгизитов, фульгурита и тектита отличаются незначительно шириной и формой полосы поглощения в области 800-1400 см^{-1} , кристаллическая фаза зафиксирована только в фульгурите и ИК спектре ТНГ-1 [1,2]. Минеральный состав шлаковых стекол ЛМК существенно отличается от тенгизита, в котором нет алюминий-содержащих минералов - корунда и шпинели, а присутствует тридимит, в шлаковых стеклах ЛМК – есть кристобалит и титановая фаза - анатаз. ИК спектры стекол ЛМЗ-2 и ЛМЗ-3 существенно отличаются от спектров других шлаковых стекол и рассмотренных ранее спектров тектитов, фульгурита и тенгизитов и характеризуются интенсивными широкими полосами с максимумами вблизи 560, 690 и 780 см^{-1} , соответствующими колебаниям тетраэдров AlO_6 , AlO_5 , AlO_4 , соответственно [2]. Высокое содержание алюминия в образцах ЛМЗ-2 и ЛМЗ-3 и дефицит щелочных и щелочноземельных катионов, компенсирующих заряд Al^{3+} , приводит к переходу части алюминия в более высокую координацию по кислороду. Основной вклад в ИК спектр ЛМЗ-3 обусловлен алюмосиликатной матрицей стекла, интенсивные характеристические полосы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который был зафиксирован в спектре люминесценции образца, отсутствовали, что свидетельствует о присутствии корунда в микроколичествах [2]. В ИК спектрах стекол и шлаков СМЗ выявлены характеристические черты как стекловатой матрицы, так и минеральной части - зафиксированы монтичеллит, гематит, фассаит, минералы группы мелилита. На рис. 1 показаны ИК спектры образца СМЗ - С12. (рис.1, кривая 1 - минеральная часть, кривая 2 – стекло). Суммарный вклад минералов группы мелилита – акерманит - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, геленит - $\text{CaAl}(\text{AlSi})\text{O}_7$, нефелин - $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ и гематит - Fe_2O_3 (отмеченный на рис.1 буквой h) в ИК спектр образца С12 (рис.1, кривая 1) отражает сложный минеральный состав этого образца, уточняя петрографические и дифрактометрические данные [5].

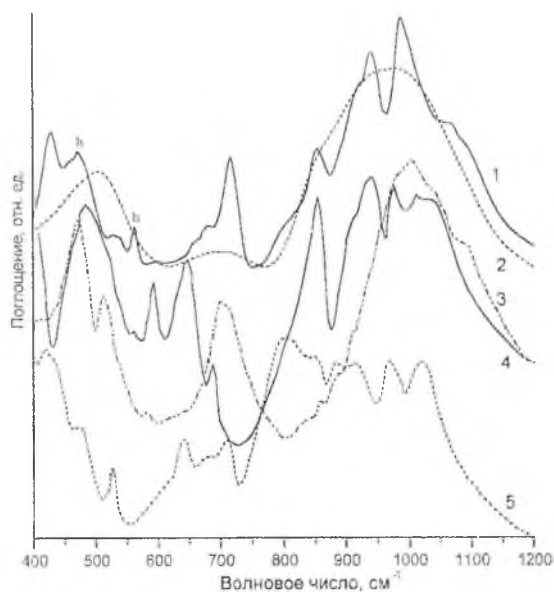


Рис.1. ИК спектры образца Саткинского металлургического завода С12: 1-минеральная часть, 2-стекло и эталонные спектры акерманита, геленита и нефелина. Наиболее интенсивные полосы в ИК спектре гематита обозначены буквой h.

В КР спектрах тектита ТК-2 зарегистрированы полоса в области 400-550 и широкая полоса 800-1200 см^{-1} . На эти полосы налагаются полосы 179 и 502 см^{-1} кристаллического полевого шпата. Положение максимумов линий в КР спектре образца ТК-2 соответствует низкотемпературному апортиту [2]. Реальным препятствием регистрации КР спектров в стеклах является люминесценция активируемых лазерным излучением оптически активных центров. Небольшие различия в химическом составе тектитов как по основным элементам, так и таким элементам, как Zr, Ba, Zn, Cr, Co, Ni, Sr, V, Y, La, Cu, концентрации которых на порядок меньшие, не позволили зарегистрировать КР спектр тектита ТК-1, спектр люминесценции которого характеризовался широкой полосой с максимумом 652 нм.

КР спектр фульгурита в интервале частот 400-1200 см^{-1} обусловлен колебаниями кремнекислородных тетраэдров в кварцевых и полевошпатовых компонентах и стеклообразного вещества фульгурита. Полоса в КР – спектре в области 457 см^{-1} в фульгурите может быть интерпретирована как высокотемпературная фаза двуокиси кремния. В спектре комбинационного рассеяния фульгуритового стекла, в сравнении с кварцевым стеклом, максимум полосы несколько сдвинут, что может быть обусловлено вхождением в структуру расплава ионов алюминия в тетраэдрической координации [6,2]. Область 1200-1600 см^{-1} более подробно описана в работе [1], она интерпретируется для черного пятна в стекле как полоса мелкодисперсных графитоподобных форм углерода с разной степенью упорядоченности. Разложение высокочастотной области КР спектров тенгизитов на суперпозицию характеристических линий, соответствующих колебаниям силикатных тетраэдров с одним, двумя, тремя и четырьмя немостиковыми атомами кислорода (Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0

соответственно) и колебаниям связей Si-O-Al высокополимеризованных алюмосиликатных группировок: $\equiv \text{Si}(\text{OAl})$, $\equiv \text{Si}(\text{OAl})_2$, $-\text{Si}(\text{OAl})_3$, $\text{Si}(\text{OAl})_4$ приведено в [3], где дано отнесение связей. В диапазоне малых рамановских сдвигов наблюдается линия при 120 см^{-1} , так называемый «бозонный пик» - универсальная характеристика стеклообразного состояния. В структуре низкочастотной полосы выделяются компоненты с частотами 500 и 560 см^{-1} , относящиеся соответственно к колебаниям Si-O-Al и Al-O-Al мостиков с тетраэдрически координированным алюминием, а также небольшое плечо при 300 см^{-1} - проявление Al-O деформационных колебаний AlO_4 -тетраэдра.

Включения кристаллических фаз выявляются аппаратурой спектроскопии комбинационного рассеяния света в виде лазерной люминесценции изоморфных ионов Cr^{3+} в корунде или характерных линий КР спектра анатаза. Стекло в данном случае является матрицей, в которой хорошо окристаллизованный минерал анатаз в ЛМЗ-4 имеет четкий спектр КР, а корунд идентифицируется по люминесценции ионов хрома в нем [2]. КР-спектр шлакового стекла ЛМЗ-3 на фоне этой люминесценции, характеризующейся интенсивными максимумами 692.5 нм и 694 нм , зафиксировать не удалось.

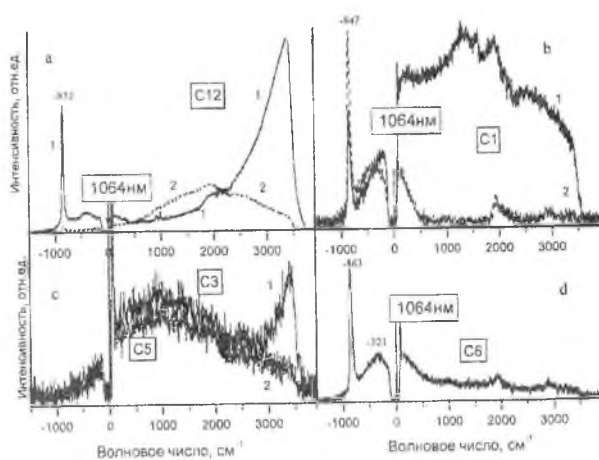


Рис.2. КР спектры образцов СМЗ: а – С12, кривая (1), кривая (2); б - С1₁ (1), С1₂ (2); с – С3(1), С5(2), d – С6, зарегистрированные на КР спектрометре с Фурье преобразованием, излучение 1064 нм .

КР спектры при возбуждении в ближней ИК области для всех образцов СМЗ были в большей или меньшей мере замаскированы люминесцентным фоном (рис.2). Очень слабые сигналы чуть выше уровня фона были зафиксированы для стекол С3, С5. Широкие полосы в КР спектрах с Фурье преобразованием с максимумами вблизи 1006 , 1110 см^{-1} для образцов С3, С5, соответственно, характеризуют люминесценцию в Стоксовой области. Для образцов С12, С1 и С6 зарегистрирована нехарактерная для колебательных КР спектров интенсивная полоса в анти – Стоксовой части спектра. На фоне люминесценции линии КР спектров минеральных включений стекол и шлаков

СМЗ были малоинтенсивными. Характеристической особенностью большинства образцов явилась люминесценция в анти-Стоксовой области спектра с максимумом около 976 нм (рис. 2). Для легированных Yb^{3+} стекол $\text{SiO}_2\text{-PbO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ наблюдалась ИК флуоресценция с максимумом 1010 нм [7]. На базе кристалла титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ создан волоконно-оптический сенсор с оптическим контролем чувствительности на частоте 976 нм [8]. Проведенное недавно исследование методом КР-спектроскопии с возбуждением 1064 нм излучением синтетических Y_2O_3 , и окислов лантаноидов La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 показало наличие характерных максимумов люминесценции в ближней ИК-области в анти-Стоксовой области спектра, а для образцов Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 в Стоксовой области спектра [9]. Анализ спектров поглощения этих соединений в ближней ИК области позволил объяснить полученные эффекты [9]. Полосы Yb_2O_3 в анти-Стоксовой области характеризуют эмиссию в результате релаксации в основное электронное состояние после поглощения 1064 нм излучения, тогда как поглощение в Стоксовой области не очень ясно. Полосы других оксидов в анти-Стоксовой области по оптическим данным не могут быть объяснены поглощением 1064 нм излучения, возможно, в них имеются в небольшом количестве ионы иттербия [9]. Люминесценция в стеклах Саткинского металлургического завода может быть объяснена наличием как РЗЭ, так и элементов, входящих в вышеописанные лазерные материалы. Для стекол СМЗ характерны также повышенные содержания хрома, марганца, иттрия, отсутствие никеля, по сравнению с тенгизитами.

Таким образом, методы колебательной спектроскопии позволили оценить вклад кристаллических фаз в сложные поликомпонентные стеклообразные образцы, понять структурные особенности этих минералов и стекловатой матрицы, выявить оптически активные центры, нехарактерные для колебательной природы спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 03-05-65312.

Литература

1. Лютоев В. П., Лысюк Г. Н., Потапов С. С., Мороз Т. Н., Лысюк А. Ю. Состав и структура импактных и техногенных стекол // Минералогия техногенеза - 2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С.68-85.
2. Мороз Т.Н., Потапов С.С., Лютоев В.П., Чесноков Б.В. Колебательная спектроскопия природных и техногенных стекол // Минералогия техногенеза - 2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 42-52.

3. Мороз Т.Н., Потапов С.С., Лютоев В.П. Структурные особенности тенгизита по результатам интерпретации спектров комбинационного рассеяния света // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. 2001, С. 158-161.
4. Потапов С.С., Лютоев В.П., Мороз Т.Н. Тенгизит: геологическая позиция, химический и минеральный состав, спектроскопические параметры // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 154- 157.
5. Потапов С.С., Паршина Н.В., Кабанова Л.Я., Рыбаков В.Н. Стекловатые псевдосталактиты на шлаковых отвалах Саткинского металлургического завода // Минералогия техногенеза - 2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. - С. 53-60.
6. Mysen B. O., Virgo D., Kushiro I. The structural role of aluminum in silicate melts - a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere // American Mineralogist. 1981. V.66. P. 678-701.
7. Dai N.L., Hu L., Chen W., Boulon G., et al. Spectroscopic and fluorescence behaviors of Yb^{3+} -doped SiO_2 - PbO - Na_2O - K_2O glass // J. Luminescence. 2005. V. 113. P. 221-228.
8. Filippov V.N., Starodumov A.N., et al.. The $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - Fiber-Optic Voltage Sensor Based on $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal // Applied Optics. 2000. V.39. P. 1389-1393.
9. Biljan T., Roncevic S., Meic Z. And Kovac K. Non-vibrational features in NIR FT-Raman spectra of lanthanide sesquioxides // Chem. Phys. Letters 2004. V. 395. Iss. 4-6. P. 246-252

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРИРОДНЫХ NaF-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ**

З.А. Котельникова¹, А.Р. Котельников²

¹ИГЕМ РАН, Москва, ²ИЭМ РАН, Черногоровка Московской обл.

1. Диаграмма состояния системы H_2O-NaF принадлежит к P-Q типу: критическая кривая пересекается с кривой давления насыщенного пара в нижней P и верхней Q критических точках. Координаты точки P лежат незначительно выше критической точки воды, точки Q - в интервале температур $700\div 750^\circ C$ и давлений выше 2кбар.
2. В интервале P-Q системы H_2O-NaF существует однофазный надкритический флюид.
3. В верхней двухфазной области системы H_2O-NaF происходит гетерогенизация раствора на две жидкие фазы: с содержанием NaF около 0,1мас.% по грубой оценке 70мас.%.
4. При высоких давлениях флюида (выше 2кбар) присутствие NaF существенно повышает растворимость кварца.
5. «Тяжелый флюид» представляет собой легкоплавкие соединения, содержащие кристаллогидраты, которые при нагреве отщепляют воду, образуя тугоплавкую твердую фазу.
6. Образование «тяжелого флюида» связано с присутствием в системе фтора, т.к. в опытах с системой $H_2O-NaCl-SiO_2$ наличие его во включениях не отмечалось. Тем не менее, NaCl влияет на ход образования промежуточных соединений в сторону снижения необходимых температур и давлений.
7. Фторсодержащие флюиды способны концентрировать в себе кремнезем, фактически это высокоподвижные раствор - расплавы с низкой температурой плавления около $150\div 300^\circ C$. Поскольку в ампулах после опытов не обнаруживали особенно вязкого, необычного по виду раствора, можно предположить, что соединения, в которых «тяжелый флюид» присутствует во включениях, разложились на воздухе.
8. Несмешиваемые фазы гетерогенного флюида, взаимодействуя при одних и тех же температурах и давлениях с одним и тем же расплавом будут иметь разную рудную специализацию. Для фторсодержащих флюидов, как и, по-видимому, для других соединений, имеющих фазовую диаграмму второго типа, при этом важны значения давления. При относительно невысоких значениях его составы

несмесимых фаз будут резко контрастными по содержаниям NaF и это вызовет осаждение его при незначительном снижении температуры. При высоких давлениях образование фазы "тяжелого флюида" приведет к аномальному тепломассопереносу силикатных и части рудных компонентов.

**МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕННЫХ МИНЕРАЛАХ –
ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О НЕФТЕГАЗОНАСЫЩЕННОСТИ НЕДР
(НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ
ВПАДИНЫ)**

И. М. Наумко, А. И. Балучинский, А. Н. Галабуда, Н. И. Галабуда, Й. М. Сворень

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины

ул. Научная, 3-а, Львов, 79053, Украина e-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua

Основные прогнозные запасы углеводородов в Украине сконцентрированы на глубинах свыше 4 км, поэтому возникает проблема разработки новых прямых геохимических методов, которые в комплексе с геофизическими исследованиями давали бы возможность с минимальными затратами выявлять здесь залежи углеводородов. Определенные результаты в этом плане достигаются использованием газового каротажа, однако в геологических разрезах осадочных толщ, насыщенных органическими останками и прослоями карбонатных пород, он становится малоэффективным. Это связано, прежде всего, с разложением органических останков на больших глубинах под действием высоких температуры и давления на такие составные как CO_2 , H_2O , N_2 , CH_4 , C_2H_6 и др. И хотя содержание углеводородов увеличивается незначительно, этого становится достаточно для получения аномальных значений. Требованиям возрастания достоверности геохимических методов отвечают методы термобарометрии и геохимии, РТ-параметры и состав объекта исследований которых – флюидных включений в минералах – остаются неизменными от момента их захвата до настоящего времени (Каложный, 1982). На них не влияют ни процессы интенсивного новогазообразования в осадочной толще, вмещающей залежь углеводородов, ни наложение этих вторичных процессов на рассеивание углеводородов глубинных источников, чем обеспечивается однозначность интерпретации полученных термобарически-геохимических аномалий. Поэтому данные методы должны занять надлежащее место в комплексе других геохимических методов поисков и разведки углеводородного сырья.

Такой подход реализован нами при исследованиях осадочных толщ карбона центральной части Днепровско-Донецкой впадины. Керновый материал с глубин свыше 4,5 км по разрезам скважин на Андрияшивской (скважины 7, 12, 14), Кампанской (скважина 2) и Шостакивской (скважина 1) площадях отбирался с учетом вещественного состава пород, наличия или отсутствия углеводородных залежей,

развития прожилков, вкрапленников, перекристаллизованного цемента.

Продуктивные горизонты в пределах Андрияшевской и Шостакивской площадей сложены терригенными породами, Кампанской – карбонатными.

Из скважин 7- и 14-Андрияшевских, 2-Кампанской и 1-Шостакивской получены пригоки углеводородов, а скважина 12-Андрияшевская оказалась непродуктивной.

Зоны с прожилково-вкрапленной минерализацией получили значительное развитие в пределах структур, где выявлены залежи углеводородов, в плотных породах: аргиллитах, алевролитах, известняках. Прожилки очень разнообразны как по форме, так и по мощности. Они пересекают породы в вертикальном, наклонном и горизонтальном направлениях с разными разветвлениями и ответвлениями. Мощность прожилков изменяется от долей миллиметра до первых сантиметров, имеются раздувы, иногда жеоды с маленькими (до 2 мм) кристалликами кальцита. Достаточно часто, особенно в карбонатных толщах, встречаются участки и гнезда перекристаллизованного цемента. Отметим, что в зависимости от размера и расположения залежи изменяется характер прожилков, их особенности, параметры.

Были идентифицированы прожилки двух типов:

а) полиминеральные, выполненные кварц-карбонатной породой, встречаются непосредственно в породах подошвы и кровли углеводородной залежи; их мощность достигает первых сантиметров;

б) мономинеральные существенно кварцевые или карбонатные, сформированные на расстоянии первых сотен метров от залежи, с мощностью, не превышающей 5 мм.

Особенности прожилково-вкрапленной минерализации, выявленные в результате онтогенических, микроскопических, термокриометрических и масс-спектрометрических наблюдений и измерений, оказались следующими.

Карбонат прожилков первого типа представленный мелко- и крупнозернистым кальцитом, а также его кристалликами пирамидального габитуса (0,20–0,25 мм) с примесью пелитового материала, придающего прожилкам бурую окраску. Характерной особенностью расположения кристалликов кальцита является определенная закономерность в направлении от периферических к центральным частям трещин: более пелитизированные находятся на периферии и становятся мельче. Таких правильных рядов кальцита в виде гребенчатых параллельно-шестоватых агрегатов насчитывается несколько. В направлении к центру трещин степень загрязненности пелитовыми частицами уменьшается и последний ряд становится похожим на частокол из чистых пирамидок размером до 0,65 мм. Центральная же часть трещин заполнена

крупными чистыми кристалликами правильной формы размером свыше 0,7 мм. Следует отметить, что указанная зональность прожилков не всегда закономерно выдержана и на некоторых участках она нарушается, сменяясь хаотическим взаиморасположением чистого и целитизированного кальцита.

Кварц в прожилках первого типа встречается как в виде микрозернистого агрегата, так и отдельных зерен размером от 0,01 до 0,15 мм. Характерной особенностью агрегатов микрозернистого кальцита является стремление занять центральные части трещин, а отдельных зерен кварца алевритовой и песчаной размерности – периферические с образованием небольших разорванных цепочек. В общем, соотношение кварца и карбоната в этих прожилках определяется как 1 к 10. Вместе с ними здесь встречаются кристаллики пирита, сфалерита, лейкоксена размером от 0,02 до 0,2 мм.

В прожилках второго (мономинерального) типа карбонат представлен белым мелкозернистым кальцитом, а кварц – микрозернистыми агрегатами.

Микротермометрическими исследованиями прожилково-вкрапленных минералов установлено, что выделенным (поли- и мономинеральному) типам прожилков соответствуют разные флюидные включения в минералах.

В кварце прожилков первого типа выявлены однофазные включения, выполненные водным раствором или газом, размером до 0,001 мм. Из-за мизерных размеров их исследование с достаточной полнотой при помощи поляризационного микроскопа неосуществимо.

Вследствие этого внимание акцентировалось на изучении включений в кристаллах кальцита из прожилков первого типа, для которых характерно большое разнообразие и высокая насыщенность ими кристалликов. Размеры включений колеблются от 0,001 до 0,05 мм, они имеют плоскую, округлую, овальную и неправильную конфигурацию и состав от существенно газовых и жидкостно-газовых до газовой-жидкостных и существенно жидких, полностью заполненных водными растворами солей. Преобладают здесь без определенной закономерности в размещении газовой-жидкостные включения размером в пределах 0,05 мм, плоской, округлой или неправильной формы, с наполнением в двух группах 75–80 и до 95 %. Температура гомогенизации включений с наполнением 75–80 % составляет 190°C, а с 95 – 110 (в жидкую фазу).

Для кальцита и кварца прожилков второго (мономинерального) типа характерны мелкие размером 0,001–0,003 мм включения флюидов и невысокая насыщенность минералов ими. Это – преимущественно однофазные существенно наполненные газом

или водным раствором солей. Редко встречаются газовой-жидкостные включения с наполнением 85–90 %. Из-за незначительного размера включений и техническую сложность температура гомогенизации не определялась. В минералах прожилков мономинерального типа какие-то закономерности в размещении включений также не прослеживаются.

Жидкая фаза флюидных включений в прожилковых минералах представлена водными растворами солей, а газовая – диоксидом углерода, метаном и его гомологами, азотом и в небольшом количестве водородом, содержание и соотношение которых различно для этих двух типов прожилков.

В газовой фазе флюидных включений в минералах прожилков полиминерального типа преобладают метан и его гомологи, содержание которых увеличивается при приближении к углеводородной залежи, а мономинерального, в особенности не имеющего к ней отношения, – диоксид углерода и азот. Отметим, что для минералов прожилков первого типа намного выше оказалась и относительная газонасыщенность. Во вмещающих же породах (аргиллитах, алевролитах, песчаниках) характер и содержание газовой фазы включений зависит от уплотненности и вещественного состава геологической среды времени их захвата.

Во всех проанализированных пробах из прожилков и вмещающих пород выявлен метан и лишь в отдельных – более тяжелые углеводороды. По нашему мнению, присутствие метана не всегда должно рассматриваться как прямой и достоверный признак наличия углеводородной залежи, поскольку возрастание концентрации CH_4 может быть обусловлено разложением органического вещества в процессе диагенетического преобразования породы. В работах ряда исследователей указывается, что надежнее с этой целью использовать метан и его более тяжелые гомологи – этан, пропан и др. Наличие же CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 в прожилках в весомых концентрациях свидетельствует о нахождении углеводородного скопления непосредственно в интервале отбора образца.

Обращаем внимание, что проведение аналогичных исследований на структурах, где отсутствуют признаки углеводородов, значительно затруднено в связи со слабым развитием прожилково-вкрапленной минерализации или ее полным отсутствием. Сравнивая результаты, полученные по вмещающим породам и прожилкам, следует признать, что последние обладают основной и более достоверной информативностью.

Таким образом, как визуальные наблюдения, так и аналитические определения прожилково-вкрапленной минерализации в осадочных нефтегазоносных толщах центральной части Днепровско-Донецкой впадины свидетельствуют о следующем:

1. Масштаб развития трещиноватости в продуктивно нефтегазоносном комплексе и, соответственно, проявлений прожилково-вкрапленной минерализации и насыщенности флюидными включениями минералов прожилков возрастает в направлении к углеводородной залежи.

2. Тип прожилков с приближением к углеводородной залежи меняется с моно- на полиминеральный.

3. Возрастание степени загрязненности кальцита прожилков пелитовым материалом свидетельствует о геологической кратковременности процесса формирования прожилков и одновременно указывает на быстротечность образования углеводородной залежи.

4. По интенсивности развития прожилков и характеру включений в слагающих их минералах, прежде всего, компонентному составу особенно касательно метана и его более тяжелых гомологов, относительным водо- и газонасыщенностям, представляется возможным прогнозирование нефтегазонасыщенности определенного участка, в частности, его глубокозалегающих горизонтов как в вертикальном, так и латеральном направлениях.

5. Эти признаки, в целом, становятся дополнительным критерием оценки локальных структур в пределах перспективных в нефтегазоносном отношении площадей, полей, регионов, а также при переходе с локального на зональный прогноз (Наумко та ін., 2001).

Приведенные выше данные исследования флюидных включений в минералах прожилков и вкрапленников из керна глубоких скважин расширяют наши представления о возможностях этих реликтов флюидной среды кристаллизации минералов и их парагенетических ассоциаций (Наумко, Калюжный, 2001) в реконструкции условий нефтегазонасыщенности недр. Изучение прожилково-вкрапленной минерализации и включений в ее минералах является новым эффективным направлением геохимических исследований, поскольку позволяет получать реальные надежные результаты при:

- оценке перспективности отдельных толщ на полезные ископаемые (нефть, газ, алмазы, золото и полиметаллы, драгоценные камни);
- уточнении направления поисковых работ при бурении в локальных структурах;

- переориентировке геологоразведочных работ с локального на зональный
способы и наоборот;

- изучении флюидопроницаемости разрывных нарушений в пределах
перспективных земель.

О ПРИРОДЕ ВОДЫ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Н.Н. Зыкин

*Всероссийский научно-исследовательский институт газовой промышленности
(ВНИИ ГАЗ)*

There are summarized data on isotope composition of water-gas fluid inclusions of the world ore deposits. Shown that the water of ore-formed fluid has meteorogenic (infiltration) origin.

Основным элементом рудообразующих растворов является вода. Изучение современных гидротермальных систем показывает [1, 3], что в подавляющем числе случаев вода этих систем имеет метеогенную природу и, более того, в каждом конкретном случае по изотопному составу соответствует воде местных атмосферных осадков. Если современные гидротермальные системы рассматривать в качестве аналогов древних систем, то следует признать, что вода тех и других имеет преимущественно инфильтрационную природу. Напомним, что в планетарном масштабе для метеогенных вод континентов устанавливается линейная зависимость $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10\%$ (SMOW) с широтным характером распределения величин δD и $\delta^{18}O$ этой воды. Таким образом, изотопный состав вод современных гидротермальных систем, имея метеогенную природу, также подчиняется климатической зональности.

В вопросе о роли "мантийной" воды в геологических процессах показательными являются результаты опробования глубоких горизонтов. По данным, полученным при прохождении Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3), впервые было установлено [2], что приуроченные к зонам трещиноватости (разуплотнения) горизонты со свободной (гравитационной) водой развиты практически по всему разрезу, при этом в интервале ~4,5 км и ниже вода сформировалась за счет дегидратации глинистых минералов при метаморфизме толщ. В силу технических сложностей и невозможности прямого опробования, состав воды определялся по ряду косвенных признаков. Так по изотопному составу гидроксильной группы мусковита из гнейса, отобранного с глубины 10190 м, было установлено, что мусковит сформировался при участии воды, изотопный состав которой наиболее близок к составу океанической воды и "соответственно далёк от изотопных отношений, свойственных "магматическим" водам".

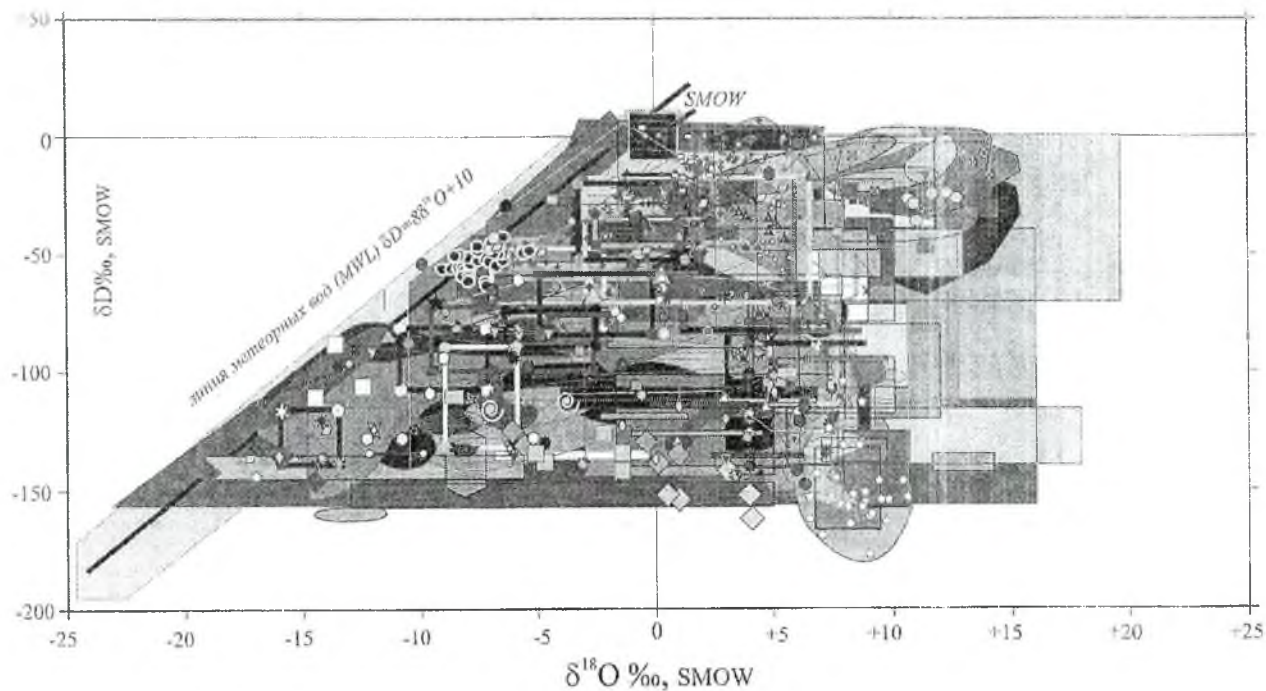


Рис. 1. Изотопный состав воды газопо-жидких включений (прямые измерения) и вычисленные значения δD и $\delta^{18}O$ рудообразующих флюидов для различных месторождений мира.

По данным: Ветштейн В.Е., 1982, Витык М.О., Демихов Ю.Н., Колтюх Ю.М., Скакун Л.З., 1990, Девирц А.Л и др., 1999, Коваленкер В.А., Покровский Б.Г., Чернышев И.В., 1994, Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г. и др., 1997, Константинов М.М., Варгунина Н.П., Косовец Т.Н., Стружков С.Ф., Сынгаевский Е.Д., Шишакова Л.Н., 2000, материалы III - XVI Симпозиумов по геохимии изотопов. м., 1968-2001, О'Нил Дж.Р. и Зильберман М.Л., 1977, Омото Х. и Рай Р.О., 1977, Робинсон Б.В., 1977, Стабильные изотопы и проблемы рудообразования, 1977, Тейлор Х.П., 1977, 1982, Уайт Д., 1977, Холл У., Фридман И. и Дж. Наш, 1977., Bohlke J.K. and Kistler R.W., 1986, Chil-Sup So, Seong-Taek Yun, K.L. Shelton, 1995, Ding T.P., Yonge C., Schwarcz H. P. and Cheng P.Z., 1986, Emsbo P., Hofstra A.H., Lauha E.A, Griffin G.L., and Hutchinson R.W., 2003, Godfrey J.D., 1962, Heinrich C.A., Andrew A.S., Wilkins R.W.T., 1989, Heitt D.G., Dunbar W.W., Thompson T.B. and Jackson R.G., 2003, Kerrich R. and Wyman D. A., 1990, Kerrich R., 1989, Kokubu N., Mayeda T. and Urey H.C., 1961, Mitchell P.A., Silberman M.L. and O'Neil, J.R., 1981, Nesbitt B.E., Murowchick J.B. and Muehlenbachs K., 1986, Nesbitt B.E., 1988, Nutt C.J. and Hofstra A.H., 2003, Ojala V.I., Groves D.I., Ridley I.R., 1995, Peters S.G., Golding S.D., and Dowling K., 1990, Richardson C.K., Rye R.O., Wasserman M.D., 1988, Ripley E.M., Butler B.K., Faib N.I. and Lee I., 1993, Rushton R.W., Nesbitt B.E, Muehlenbachs K. and Mortensen J.K., 1993, Rye D.M., Rye R.O., 1974, Rye R.O. and Sawkins F.J., 1974, Rye R.O., Hall W.E., Ohmoto H., 1974, Rye R.O., Schilling R.D., Rye D.M. and Jansen J.B.H., 1976, Rye R.O., 1966, Shelton K.L., So C.-S., and Chang J.-S., 1988, Stable Isotope Geochemistry: Special Publication №3, 1991, Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists: № 6, 1974, Taylor H.P, jr, Magaritz M., and Wickham S.M., 1974, Whelan J.F., Cobb J.C, and Rye R.O., 1988, Zhang X., Nesbitt B.E. and Muehlenbachs K., 1989.

Часто за воду глубинного происхождения принимают воду из стёкол базальтов срединно-океанических хребтов (MORB). Вода из стёкол базальтов не может однозначно считаться доказательством её мантийного происхождения. Во-первых, имеющиеся данные по δD и $\delta^{18}O$ такой воды показывают большой разброс значений. Во-вторых, некоторые признаки указывают на контаминацию расплава океанической водой. Ко всему, получаемые по включениям изотопные характеристики могут быть удовлетворительно объяснены фракционированием в системе “стекло – морская вода”. По этой причине для воды базальтов MORB исследователям каждый раз приходится делать оговорку, что она отражает *гипотетический* состав “ювенильной” воды, а изотопный состав воды мантии до сих пор не известен.

Исходя из вышесказанного, могут быть объяснены значения $\delta^{18}O$ и δD , получаемые при исследовании древних гидротермальных систем. Установить механизм формирования последних и природу их воды сегодня возможно изучая первичные газопо-жидкие включения из минералов гидротермального генезиса. На рис. 1 приводятся данные по изотопному составу воды включений из почти 100 рудных месторождений мира различного возраста и генезиса. Как можно видеть, $\delta^{18}O$ и δD включений: 1) не превышают значений морской воды, 2) составляют весь диапазон, характерный для наиболее распространенных современных метеорных вод, 3) ограничены значениями изотопного состава кислорода горных пород, 4) строго контролируются линией современных метеорных вод (MWL). При этом выявляется, что изотопный состав воды включений из минералов эпитермальных месторождений наиболее близок к линии метеорных вод и располагается вдоль этой линии. Значения $\delta^{18}O$ и δD воды включений из минералов более глубоких и высокотемпературных мезотермальных месторождений в соответствии с температурами их формирования наиболее удалены от линии метеорных вод. Значения воды включений колчеданных месторождений составляют поле по $\delta^{18}O$ и δD близкое к значениям SMOW.

Определяющим моментом при решении вопроса о доле глубинной воды в рудообразующих растворах является то обстоятельство, что даже в случае её существования, степень участия такой воды в гидротермальной системе исчезающе мала. Так, по имеющимся наблюдениям количество воды, как для современных, так и для древних магм составляет 0,5% и менее и даже по крайним оценкам не превышает 3 % от объёма расплава. В то же время количество метеорной воды, успевающей проконтактировать с интрузией за время её кристаллизации и остывания, в 10-15 раз превышает объём самого интрузива, т.е. количество инфильтрационной воды в тысячи раз превышает количество воды “ювенильной”.

Поскольку “ювенильной” воды ни в одной геологической системе установить не удаётся, из этого следует, что вся вода континентов имеет метеогенную природу, а последняя, как указывалось, в геохимическом отношении подчиняется климатической зональности. Таким образом, изотопный состав воды газово-жидких включений и равновесных с ней минералов, отражает палеошироту их образования.

Литература

1. *Есиков А.Д.* Изотопная гидрогеология геотермальных систем. М.: Наука, 1989, 208 с..
2. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины. М.: Недра, 1984, 490 с..
3. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 213-294.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОД НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н.Н. Зыкин

*Всероссийский научно-исследовательский институт газовой промышленности
(ВНИИ ГАЗ)*

Genesis of oil pools strata waters according to their isotopic composition. According to generalizing data on oxygen and hydrogen isotopic composition of stratal waters it was shown that they are formed due to infiltration water of atmospheric precipitation. Owing to geographical hydro- isotopic zoning of modern atmospheric precipitation we give a guess on possibility of paleoreconstrations by geochemistry of buried and formation waters.

Напорные воды продуктивных горизонтов являются неотъемлемой частью нефтяных и газовых месторождений, и потому состав их в значительной степени отражает условия и механизм формирования залежей природных углеводородов. Обогащенность отдельными химическими элементами, общая минерализация, механические взвеси и биологическая составляющая таких вод меняются в процессе становления залежей и не всегда достоверно отражают первичные условия и причины их образования. Кроме того, для изучения перечисленных элементов пластовых вод требуются определенные режимы опробования скважин и часто трудновыполнимые условия транспортировки и хранения собранного материала.

Наиболее консервативным параметром сингенетичных с углеводородами вод является их изотопный состав. Талассогенные (захороненные) и формационные (возрожденные) воды лишены контакта с водами иного генетического типа и изолированы от воды атмосферных осадков, при этом фракционирование в паре “вода – органическое вещество” наименее значимое по сравнению с другими элементами системы. В тоже время изотопный обмен в системе “вода – вмещающие толщи” чрезвычайно медленный и практически не проявляется при низких температурах. Таким образом, при подавленных процессах, способных привести к значительным изменениям первичного изотопного состава, геохимические свойства воды наиболее достоверно отражают условия ее формирования и, соответственно, условия и причины формирования залежей нефти и газа. Для выявления источника воды нефтяных месторождений важно сравнить их изотопный состав и закономерности его изменения с таковыми для вод иных резервуаров.

Основной объем гидросферы Земли составляет вода океанов ($\approx 97\%$ от всей воды планеты). В силу существования, как глобальных течений, так и интенсивной

вертикальной конвекции химический и изотопный состав океанической воды достаточно однороден. Время полной обновляемости объема Мирового океана оценивается от 6 до 14 тыс. лет. Поскольку изотопный состав воды океанов по имеющимся наблюдениям остается постоянным и в течение геологического времени, в

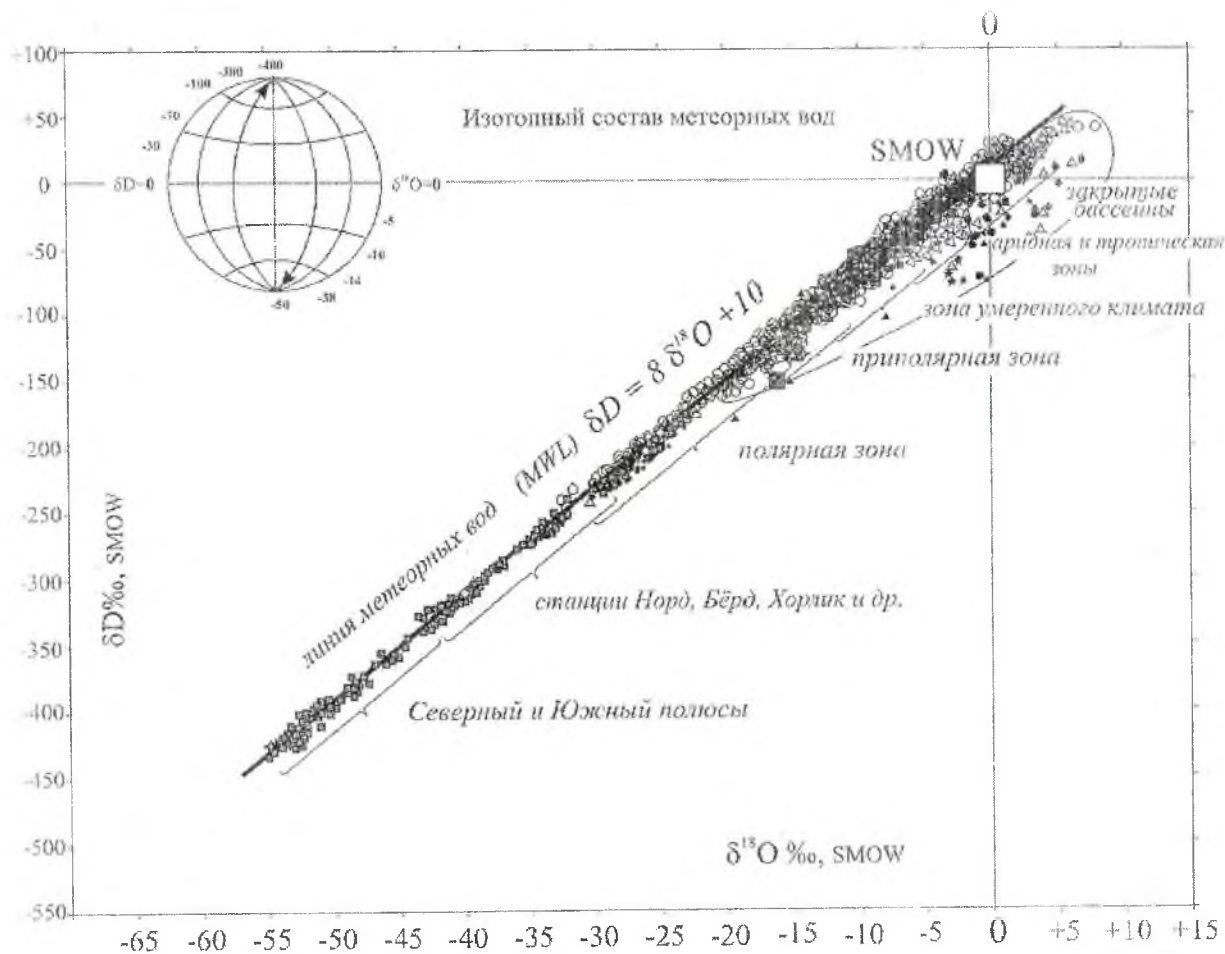


Рис. 1. График зависимости величин δD от $\delta^{18}O$ для атмосферных осадков и поверхностных вод континентов

По данным: Басков Е.А., Ветштейн В.Е., Суриков С.Н. и др., 1973, Бондаренко Г.Н. и др., 1981, Брезгунов В.С., Нечаев В.В., 1981, Брезгунов В.С., Якимова Т.В., Визгалина Н.Е. и др., 1987, Брезгунов В.С., 1978, Васильчук Ю.К., Котляков В.М., 1992, 2000, Ветштейн В.Е. и др., 1967, 1973, 1982, Виноградов А.П., 1967, 1968, Витык М.О. и др., 1990, Войткевич Г.В. и др., 1990, Дансгаард В., 1970, Девириц А.Л. и др., 1999, Ерохин В.Е., 1980, 1978, Есиков А.Д. и др., 1976, 1980, 1981, 1989, Э. Йегер, И. Хунцикер, 1984, Коваль В.Б., Коптюх Ю.М. и др., 1997, Кононов В.И., Поляк Б.Г., 1979, 1982, Константинов М.М., Варгунина Н.П., Косовец Т.Н., Стружков С.Ф., Сынгаевский Е.Д., Шишаква Л.Н., 2000, Карасёв Б.В., 1981, Курода И., Сузуоки Т., Матсуо С., 1979, Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Ветштейн В.Е. и др., 1980, Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А., 1983, 1988, О'Нил Дж.Р. и Зильберман М.Л., 1977, Омото Х. и Рай Р.О., 1977, Онуфриев В.Г., 1978, Покровский Б.Г., Викентьев И.В., Розен О.М., 1996, Покровский Б.Г., Головин Д.И., 1989, Покровский Б.Г., 2000, Поливанова А.И., 1970, Робинсон Б.В., 1977, Сакаи Х. и Мацубая О., 1977, Сафонов Ю.Г., Бортников Н.С. и др., 2000, Селецкий Ю.Б., Поляков В.А. и др., 1978, 1981, 1984, Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В., Исаев Н.В., 1973, 1975, Сержников А.И. и др., 1982, Сойфер В.Н., Брезгунов В.С., Власова Л.С., 1967, Соколовский Л.Г., Ежова М.П., Поляков В.А., 1981, Таран Ю.А., Есиков А.Д., Чешко А.Л., 1986, Таран Ю.А., Кирсанова Т.П., Вакин Е.А. и др., 1987, 1988, Тейлор Г.П., 1970, 1977, 1982, Трачук В.Г. и др., 1975, Тугаринов А.И. 1973, 1975, Уайт Д., 1977, Уханов А.В. и др., 1982, 1995, 1996, 2002, Федоров Ю.А., 1990, 1992, Ферронский В.И., Поляков В.А., 1975, 1978, 1983, Фор Г., 1989, Хёфс Й., 1983, Холл У., Фридман И. и Дж. Наш, 1977, Шеллард С.М. и Тейлор Х.Р., 1977, Шоел М., 1978, Шопф Т., 1982, Chi-Sup So, Seong-Tack Yun, K.L. Shelton, 1995, Clayton R.N., Steiner A., 1975, Craig H., 1961, 1963, Ehhalt D. et al., 1963, Giggenbach W.F., 1992, Gonfiantini R., Togliatti V., Tongorgi E., 1963, Hoefs J., 1997, Lawrence J.R. and Taylor H.P., 1971, Nesbitt B.E., Murowchick J.B. and Muehlenbachs K., 1986, 1988

изотопных исследованиях δD и $\delta^{18}O$ этой воды приняты в качестве стандарта, известного как “стандарт среднеокеанической воды” – Standard Mean Ocean Water (SMOW), где $\delta D=0\text{‰}$ и $\delta^{18}O=0\text{‰}$.

Вода континентов (атмосферные осадки, ледовые покровы, вода рек, озер, грунтовые воды – ниже описываемые как метеорные), составляющая $\approx 2,5\%$ объема воды планеты, в отличие от океанической, по изотопному составу испытывает значительные вариации (рис. 1). Диапазон полученных здесь значений достигает 500‰ по дейтерию и 60‰ по кислороду-18. В планетарном масштабе для пресных вод континентов устанавливается линейная зависимость $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10\text{‰}$ (SMOW). Впервые эту зависимость на основании обобщения большого количества экспериментальных данных установил Г. Крейг [3], поэтому линию метеорных вод (MWL) в литературе часто называют “прямой Крейга”. Эти же наблюдения показали, что наиболее “тяжелые” метеорные воды развиты в экваториальных широтах. По δD и $\delta^{18}O$ эти воды близки к среднеокеаническому стандарту. В то же время, по мере удаления от экватора, изотопный состав метеорных вод обедняется тяжелыми изотопами, и наиболее “легкие” из них установлены в атмосферных осадках, ледниковых покровах и айсбергах на Северном и Южном полюсах Земли, где величины $\delta^{18}O$ и δD могут достигать значений -55‰ и -420‰ (SMOW) соответственно. Таким образом, для поверхностных вод континентов устанавливается, что их изотопный состав контролируется климатической зональностью с проявлением в планетарном масштабе широтного характера распределения значений δD и $\delta^{18}O$. Помимо зависимости от географической широты (широтный эффект) изотопный состав также зависит от высоты местности, где выпадают осадки (высотный эффект) и от удаленности от океанов (континентальный эффект), т.к. содержание изотопов в значительной степени зависит от влажности и температуры. Поэтому для прибрежных районов и площадей с высокими абсолютными отметками для поверхностных вод локально проявляются континентальный и высотный эффекты.

Данные по воде более глубоких горизонтов земли (поровые и трещинные воды), в том числе получаемые по наблюдениям из глубоких и сверхглубоких скважин, показывают, что по изотопному составу последние соответствуют местным водам поверхностного цикла. Таким образом, величины δD и $\delta^{18}O$ всех свободно циркулирующих континентальных вод Земли подчиняются климатической зональности.

От всех перечисленных поверхностных вод геохимические отличия установлены для вод закрытых водоемов, где приток воды рек и океанической воды компенсируется

испарением. По изотопному составу вода таких водоемов "тяжелее" воды питающих источников за счет преимущественного испарения изотопно-легких молекул.

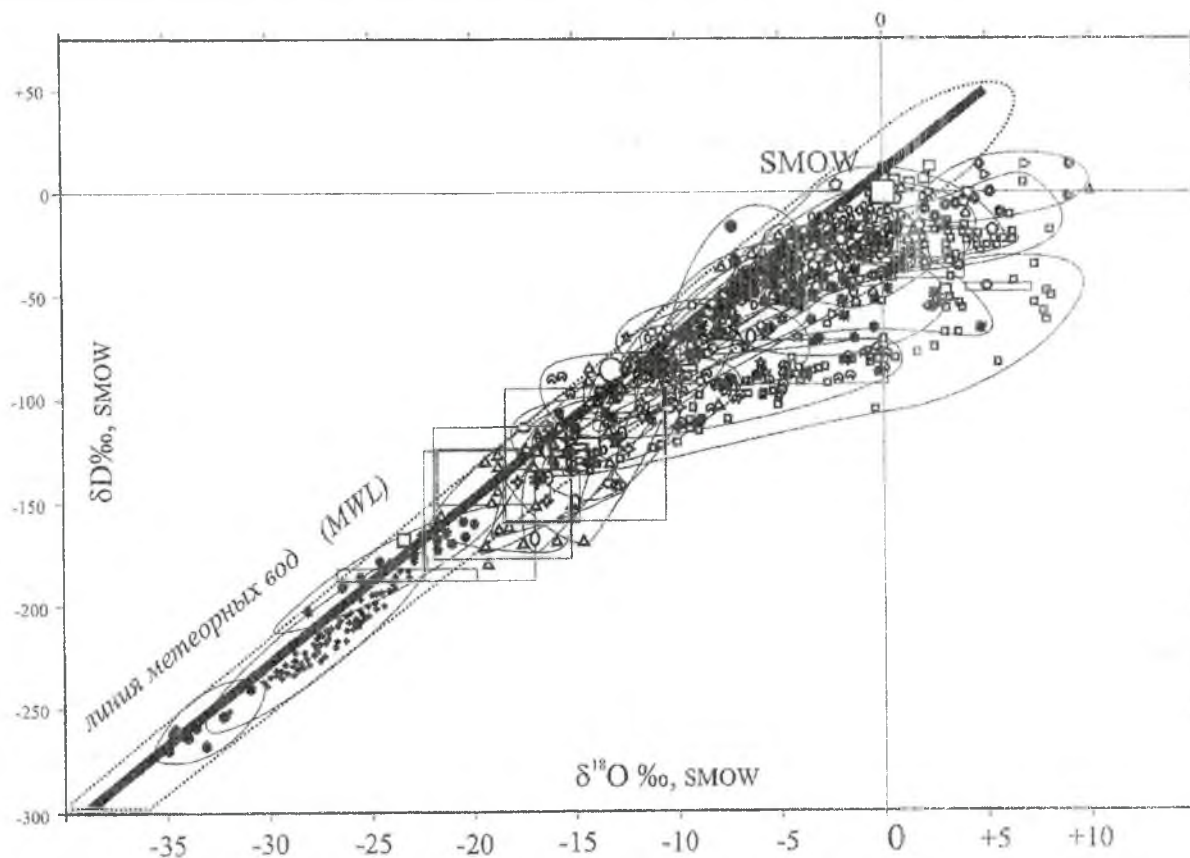


Рис. 2. Рис. 2. График зависимости величины δD от $\delta^{18}O$ для вод артезианских бассейнов, погребенных, талассогенных, "формационных" вод, древних льдов и вод нефтяных месторождений различных областей мира.

По данным: Васильчук Ю.К., Котляков В.М., 1992, 2000, Ветштейн В.Е., Гуцало Л.К., Малюк Г.А., Мирошниченко А.Г., 1973, 1982, Есиков А.Д., 1989, Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А., 1983, Никаноров А.М., Федоров Ю.А., 1988, Поливанова А.И., 1970, Сакаи Х. и мацубая О., 1977, Селецкий Ю.Б. и др., 1981, Селецкий Ю.Б. Поляков В.А., 1981, Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Романов В.В., Отман Н.С., 1981, Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В., Исаев Н.В., 1973, Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., 1975, 1978, Серезников А.И и др., 1982, Тейлор Х.П., 1977, 1982, Трачук В.Г. и др., 1975, Федоров Ю.А., 1992, Ферронский В.И., Поляков В.А., 1983, Ферронский В.И., 1978, Ферронский В.М., Дубинчук В.Т., Поляков В.А. и др., 1975, Фор Г., 1989, Шахнова Р.К., Романов В.В., Морковкина И.К., 1981, Симпозиум по геохимии изотопов, 1968-2004, Hoefs J., 1997, Stable Isotope..., 1991, 1974.

По изотопному составу пластовых вод, лишенных свободной циркуляции, (захороненные, талассогенные, формационные, возрожденные и т.п., в том числе и

высокоминерализованные воды) удается установить, что последние также имеют метеогенное происхождение, а минерализация их есть результат выщелачивания вмещающих толщ. В иных случаях для талассогенных устанавливается морской источник воды, в той или иной степени разбавленной водой локальных атмосферных осадков. Важно при этом, что в координатах $\delta D - \delta^{18}O$ значения этого генетического типа вод из различных бассейнов мира в совокупности также располагаются вдоль прямой Крейга (рис. 2).

Обобщение данных по изотопному составу вод нефтяных месторождений показывает, что в координатах $\delta D - \delta^{18}O$ в большинстве своем они также ложатся на линию современных метеорных вод и, по крайней мере, располагаются вдоль прямой Крейга. В то же время отдельные наблюдения определенно указывают, что значения δD и $\delta^{18}O$, ассоциирующих с залежами углеводородов вод, попадают в область, расположенную правее от линии современных метеорных вод (рис. 2). Для прояснения вопроса о происхождении воды в этих случаях необходимо провести дополнительные исследования, в частности: изучить изотопный состав кислорода и водорода минералов вмещающих толщ, литологию пород, установить степень (температуру) метаморфизма, определить минерализацию и солевой состав воды. Полученные изотопные характеристики вод нефтяных месторождений допускают тройное прочтение значений:

- 1) Вода нефтегазовых месторождений является захороненной водой ранее существовавших бассейнов закрытого типа;
- 2) Это вода метеогенного происхождения, испытавшая после захоронения обмен по кислороду с вмещающими толщами при прогреве пород;
- 3) Вода нефтяных месторождений образовалась за счет дегидратации OH^- -содержащих минералов при низких температурах метаморфизма отложений.

Здесь следует заметить, что в рассмотренных системах ювенильной составляющей для воды установить не удастся. Большинство исследователей для мантийной воды принимают значения $\delta^{18}O = +6\%$ и $\delta D = -70\%$ (SMOW). В случае гомогенного состава ювенильной воды и значительного участия ее в формировании вод нефтяных месторождений изотопные характеристики последних тяготеют бы к этой области. Но, как видно из рис. 2, этого не наблюдается, и, таким образом, можно заключить, что источником вод нефтяных месторождений являлась в основном инфильтрационная вода атмосферных осадков. Также отметим, что изучение воды современных гидротермальных систем (действующие вулканы, гейзеры, фумаролы, термальные источники, кипящие котлы и т.д.) показало, что в подавляющем числе случаев вода этих систем имеет метеогенную природу и, более того, в каждом

конкретном случае по изотопному составу соответствует воде местных атмосферных осадков [1, 2].

В тоже время следует обратить внимание на то обстоятельство, что в большинстве своем по изотопному составу воды нефтяных месторождений отличаются от современных метеорных вод этих районов. С одной стороны это указывает на иной климат в период накопления органического вещества материнских толщ, с другой – эти данные можно использовать с целью палеореконструкций, поскольку приобретаемые водой изотопные метки соответствуют палеошироте, на которой находился район месторождения в период его формирования.

Здесь принимается, что современная (экваториальная) ориентировка климатических зон остается неизменной в течение геологического времени. В то же время, из представлений теории тектоники плит следует, что континентальные блоки при своем дрейфе последовательно пересекают различные климатические зоны. Поскольку захороненные воды, формируясь за счет вод поверхностного цикла, фиксируют в себе гидро-изотопную зональность, соответствующую периоду формирования, то их изотопный состав, как по разрезу, так и по площади континентов должен отражать динамику этих перемещений. Использование δD и $\delta^{18}O$ для таких реконструкций методически аналогичны палеомагнитным исследованиям и фациальному анализу, т.к. последние также базируются на определении палеошироты формирования горных пород (по наклонению вектора остаточной намагниченности и характеру распределения осадков в зависимости от климатической зональности).

Аналогичные реконструкции, по мнению автора, возможно проводить и по воде, сформировавшейся за счет дегидратации глинистых минералов, поскольку изотопный состав кислорода и водорода ОН - группы глин формируется под воздействием и в равновесии с атмосферными осадками, и, таким образом, подчиняется климатической зональности [2, 4].

Литература

1. Есиков А.Д. Изотопная гидрогеология геотермальных систем. М.:Наука, 1989,208 с.
2. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 213-294.
3. Craig H. Isotopic Variations in Meteoric Waters. // Vol. 133. Science, 1961, p.p. 1702-1703.
4. Lawrence J.R. and Taylor H.P. Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1971, vol. 35, p.p. 993-1003.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОРОНАРНЫХ СТРУКТУР В АНОРТОЗИТАХ:

минералогия, геохимия, флюидные включения

А.А. Томиленко, С.В. Ковязин

Институт минералогии и петрографии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, Россия

E-mail tomilen@uiggm.nsc.ru

Коронарные микроструктуры давно известны как в метаморфических, так и в изверженных породах. Многие исследователи придают им большое значение как возможным показателям P-T-условий во время затвердевания и последующей метаморфической эволюции интрузии на глубинных уровнях континентальной (Johnson, Carlson, 1990; Ларикова, 2000; Haas et al, 2002 и др.). Одни авторы считают, что коронарные структуры имеют первичное магматическое происхождение. Другие исследователи полагают, что формирование корон происходит в результате субсолидусных реакций на постмагматическом этапе в течение медленного остывания массивов. В то же время существуют представления об образовании коронарных структур в процессе метаморфизма массивов.

В настоящей статье рассматриваются строение и минеральный состав коронарных структур на контакте оливина и плагиоклаза, а также флюидные включения в минералах из анортозитов Коростеньского плутона (карьер Головино) и возможный механизм и P-T-условия их формирования. Коростеньский анортозитовый плутон расположен в северной части Украинского кристаллического щита и пространственно ассоциирует с рапакивиподобными гранитами и архейскими/раннепротерозойскими гнейсами, кристаллическими сланцами, амфиболитами, кварцитами и мраморами, метаморфизованными в условиях амфиболитовой, а местами до гранулитовой фации (Мошкин, Дагелайская, 1974).

Главными породообразующими минералами анортозитов являются плагиоклаз, оливин, ортопироксен и клинопироксен. В небольших количествах присутствует биотит. Плагиоклаз представлен крупными идиоморфными зернами лабрадора. Ортопироксен, оливин (F_{036}) и клинопироксен (субкальциевый салит) образуют различного размера ксеноморфные выделения. Коронарные структуры образуются вокруг зерен оливина на контакте с плагиоклазом (рис. 1). Обычно непосредственно вокруг оливина развивается кайма ортопироксена, который по сравнению с первично-магматическим ортопироксеном

содержат больше железа и меньше кальция и титана. Причем, в мономинеральной ортопироксеновой кайме глиноземистость и кальциевость уменьшается по направлению к контакту с оливином. Ортопироксеновая кайма контактирует с симплектитом, представленным плагиоклазом, который насыщен «червеобразными» выделениями ортопироксена, клинопироксена и ортоклаза, вытнутыми по направлению к контакту с первично-магматическим плагиоклазом (рис. 1).

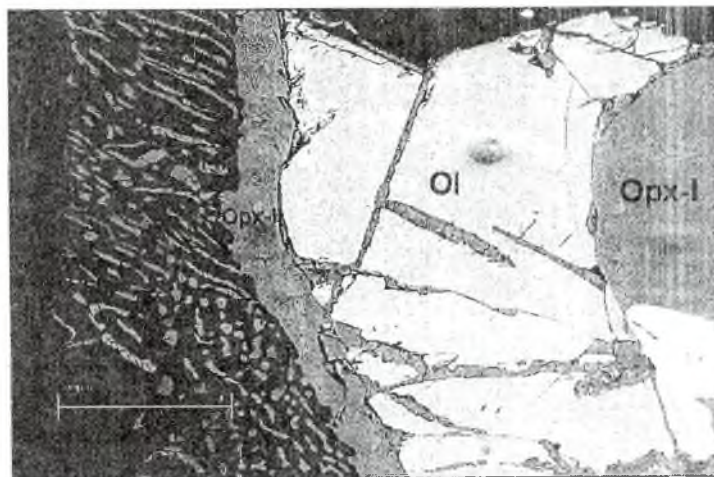


Рис. 1. Минеральный состав и структура короны на границе между первично-магматическими оливином (Ol) и плагиоклазом (Pl-I) в анортозитах Коростеньского плутона, Украинский щит: Орх-II - ортопироксеновая кайма вокруг оливина; Орх-III - ортопироксен из симплектита; Срх-II - клинопироксен из симплектита; Kfs - ортоклаз из симплектита; Pl-II - плагиоклаз из симплектита. Фотография в отраженных электронах.

Для ортопироксена из симплектитов по сравнению с первично-магматическим и коронарным ортопироксенами характерны более высокие содержания алюминия, кальция и более низкое содержание магния. Характерной особенностью является увеличение содержания глинозема и кальция в ортопироксене из симплектита и уменьшение магния по направлению к контакту с первично-магматическим плагиоклазом и в том же направлении синхронное уменьшение содержания алюминия и кальция и увеличение содержания натрия и калия в плагиоклазе из симплектита.

Для оливинов, вокруг которых развивается корона, характерно наличие многочисленных микротрещин, которые образовались, вероятно, до/либо одновременно с формированием коронарных структур и были «запечатаны» ортопироксеновой короной. К ним приурочены кристаллофлюидные включения в оливине. Фазовый состав включений представлен несколькими кристаллическими фазами, занимающими практически весь

объем вакуолей включений, и интерстиционной флюидной фазой. Размер включений от 10-15 до 40-50 микрон. Располагаются они в залеченных трещинах. По морфологическим признакам эти включения могут быть отнесены к расщурованным вторичным. По данным микрондовых и КР-спектроскопических анализов среди кристаллических фаз кристаллофлюидных включений обнаружены ортопироксен, клинопироксен, актинолит (КР-линия 668 см^{-1}), Fe-Mg и Ca-карбонаты (КР-линии 1084 см^{-1} и 1089 см^{-1}) и рудные (магнетит), а также еще несколько не идентифицированных кристаллических фаз.

Состав ортопироксенов из включений является более магниальным по сравнению с первично-магматическим и коронарным ортопироксенами, а также ортопироксеном из симплектитов. Состав клинопироксена из включений также отличается от первично-магматического клинопироксена и клинопироксена из симплектитов: он более магниальный и имеет малокальциевый состав.

Гомогенизация флюидной фазы включений происходит в жидкость при температурах от -3 до $+5^\circ\text{C}$ (плотность (ρ) CO_2 равна $0,94-0,89 \text{ г/см}^3$). Согласно данным КР-анализа состав флюидной фазы кристаллофлюидных включений представлен практически чистой углекислотой. Однако наличие актинолита во включениях свидетельствует о том, что в составе флюида при формировании коронарных структур вокруг оливина и кристаллических фаз включений, помимо углекислоты, присутствовала и вода. Опыты по гомогенизации кристаллофлюидных включений провести не удалось, поскольку при температуре около 850°C они взрываются.

Спектры редкоземельных элементов для первично-магматического ортопироксена и коронарного ортопироксена характеризуются повышенными содержаниями тяжелых редкоземельных элементов, по сравнению с плагиоклазом и отрицательной Eu-аномалией (рис. 2).

Причем для первично-магматического ортопироксена характерны более высокие содержания редкоземельных элементов, но при этом сохраняются близкие отношения Ce_N/Yb_N ($0,23$ и $0,27$ соответственно), а отношения Eu/Eu^* равны $0,2$ и $0,4$, соответственно. Прежде всего, следует отметить существенно более низкие содержания в коронарном ортопироксене средних лантаноидов, по сравнению с первично-магматическим ортопироксеном. Но при этом для коронарного ортопироксена характерно более высокое содержание La по сравнению с Ce ($\text{La}_N/\text{Ce}_N=1,3$) и La по сравнению с Yb ($\text{La}_N/\text{Yb}_N=0,38$), тогда как для первично-магматического ортопироксена установлено обратное отношение, т.е. более низкое содержание La по сравнению с Ce

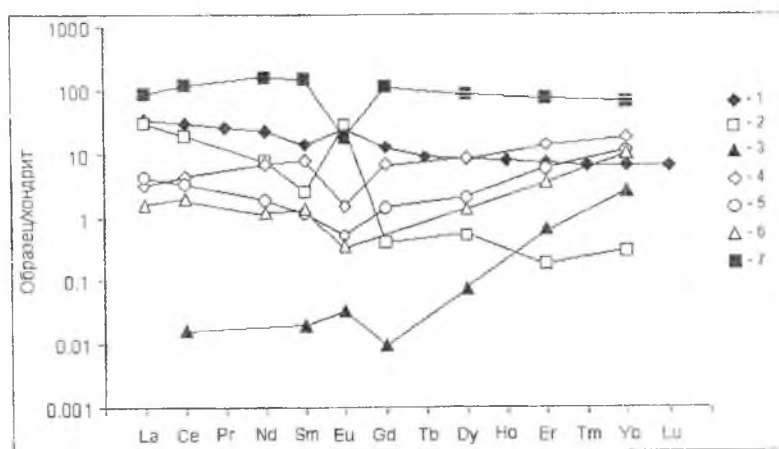


Рис. 2. Характер распределения редкоземельных элементов в породе (по данным ICP MS), породообразующих минералах (оливине, ортопироксене, плагиоклазе и клинопироксене), ортопироксене из короны вокруг оливина и ортопироксене из кристаллофлюидного включения в оливине из анортозитов Коростеньского плутона: 1 – порода; 2 – первично-магматический плагиоклаз; 3 – первично-магматический оливин; 4 – первично-магматический ортопироксен; 5 – коронарный ортопироксен; 6 – ортопироксен из кристаллофлюидного включения; 7 – первично-магматический клинопироксен. По данным SIMS.

($La_N/Ce_N=0,71$) и Yb ($La_N/Yb_N=0,17$). Еще более заметные различия для коронарного и первично-магматического ортопироксенов наблюдаются в отношениях La_N/Nd_N (2,3 и 0,45 соответственно). Для ортопироксена из кристаллофлюидного включения в оливине характер распределения редкоземельных элементов аналогичный коронарному ортопироксену (рис. 2).

Исходя из структурного положения коронарного ортопироксена, можно было предположить, что он рос за счет оливина. Однако слишком низкие концентрации редких и редкоземельных элементов в оливине не могли обеспечить тот уровень содержания этих элементов, который был установлен в коронарном ортопироксене. Высокое содержание редкоземельных элементов в коронарном ортопироксене, по-видимому, можно связывать с существенным вкладом межзерновых флюидов, взаимодействовавших с первично-магматическими оливином и плагиоклазом.

Полученные данные показывает, что формирование короны происходило в субсолидусных условиях при реакционном взаимодействии между оливином и плагиоклазом, которое осуществлялось под воздействием межзернового флюида с растворением оливина и плагиоклаза в течение медленного остывания анортозитового массива на глубине. В результате интенсивного выноса кремнезема из первично-магматического плагиоклаза в приконтактной зоне оливина образовалась

мономинеральная ортопироксеновая кайма. В приконтактной зоне основность плагиоклаза существенно повысилась вплоть до образования анортита, что типично для высокотемпературных биметасоматических колонок (Зарайский, 1989). Интенсивный массоперенос кремнезема отчетливо проявился и в залечивании микротрещин с кристаллофлюидными включениями.

Симплектиты и ортопироксеновая кайма, вероятнее всего, развивались близко одновременно и росли от первоначального контакта первично-магматических оливина и плагиоклаза в разные стороны, замещая как оливин, так и плагиоклаз. Формирование короны было одностадийным. По-видимому, главное значение при образовании коронарной структуры имела встречная диффузия кальция, алюминия и кремния из первично-магматического плагиоклаза, а магния и железа из первично-магматического оливина. Экстракция железа и магния из оливина и наличие встречного потока кальция, кремния и алюминия со стороны плагиоклаза способствовало образованию симплектитовых вростков орто - и клинопироксенов. Образование ортоклаза в симплектитах, вероятно, происходило с участием флюида, обогащенного калием, поскольку содержание калия (0,5 мас. %) в первично-магматическом плагиоклазе низкое. Образование ортоклаза с ромбическим пироксеном в симплектитах предполагает протекание этой реакции в условиях близких гранулитовой фации. Исходя из этих данных, а также значений плотности CO_2 (0,94-0,89 г/см³) в кристаллофлюидных включениях, можно предположить, что образование данных коронарных структур происходило при $T=850-1000^\circ\text{C}$ и давлении более 5 кбар. Согласно данным изучения кристаллофлюидных включений образование коронарных структур происходило в достаточно «сухих» условиях при значительной роли углекислоты в составе флюида.

Таким образом, анализ распределения содержаний компонентов в симплектите убеждает, что основные метасоматические реакции были приурочены к границам зон продвижения флюидов и в микромасштабе сопровождалась транспортом вещества через эту насыщенную флюидной фазой пограничную область. Следовательно, для образования реакционной каймы требовалось, прежде всего, присутствие достаточного количества межзернового флюида, обеспечивающего взаимодействие между первичными магматическими минералами. При его недостатке реакционные каймы, скорее всего, не развивались.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-05-64864).

Литература

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород // М.: Наука, 1989, 341 с.

Ларилова. Т.Л. Формирование друзитовых (коронарных) структур вокруг оливина и ортопироксена при метаморфизме габброидов Северного Беломорья, Карелия // Петрология, 2000, Т. 8, № 4, Р. 430-448.

Мошкин В.Н., Дагелайская И.Н. Габбро-анортозитовый комплекс Украинского кристаллического массива // Анортозиты СССР, М.: Наука, 1974, С. 48-56.

Haas G.J.L.M. de, Nijland T.G., Valbracht P.J., Maijer C. et al. Magmatic versus metamorphic origin of olivine-plagioclase coronas // Contrib. Mineral. Petrol., 2002, V. 143, P. 537-550.

Johnson C.D., Carlson W.D. The origin of olivine-plagioclase coronas in metagabbros from the Adirondack mountains, NY // J. Metam. Geol., 1990, V. 8, P. 697-717.

К ВОПРОСУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕГМАТИТОВ И МИНЕРАЛОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА

С.Ф.Труфанова¹, А.А.Самсонов², Д.В.Лисицын²

¹ПФ «Мосгазгеофизика», ²ФГУ Музей «Самоцветы»

Определение процессов формирования пегматитов Хибинского массива остается актуальным и на сегодняшний день

Авторами в предыдущих работах (3,5,6) были получены следующие результаты и выводы:

- Определена температура образования эвдиалита темнокрасного г.Юкспор (460-480°C) и эвдиалита розового г.Путеличорр (500-540°C), при этом было отмечено, что процесс кристаллизации в первом случае проходил более быстро, а во втором, более медленно;
- Выявлена преемственная связь пегматитового процесса с магматическим, граница которого проходит в температурном интервале 780-800°C;
- Отмечена температурная граница начала гидротермального процесса (380-400°C).

Вопросом классификации пегматитов занимались многие исследователи. Первая классификация включала 19 типов пегматитов, которые различались по минеральному составу и объединялись в три группы. Тихоненков И.П. объединил пегматиты в две группы (по характеру взаимосвязи с вмещающими породами и форме тел). Существуют и другие взгляды на классификацию пегматитовых тел (2,4).

А.А.Самсоновым было исследовано более 700 щелочных пегматитовых тел, в результате чего было выяснено, что, независимо от состава вмещающих пород и наличия поздних наложенных процессов, все пегматиты можно разделить на две группы.

Первая – жильные пегматиты, которые характеризуются крупнозернистой структурой и относительно простым минеральным составом, часто соответствующим составу вмещающих пород, включая основные акцессории.

Пегматиты первой группы расположены в фойяитах горы Юкспор в центральной части массива и представляют небольшое жильное тело (5 м x 0,4-0,5 м) существенно полевошпат-пироксинового состава с вкраплениями кристаллов медово-желтого титанита, черного энigmatита, сростков и отдельных грубообразованных кристаллов коричнево-красного эвдиалита, пластинчатых кристаллов астрорфиллита, зерен серого нефелина. Полевой шпат калий-натриевого состава (ортоклаз-пертит): кристаллы

пироксена (эгирина-диопсида) обычно имеют с полевым шпатом поверхности совместного роста. Кристаллы энigmatита идиоморфны относительно других минералов пегматита, что свидетельствует о его наиболее ранней кристаллизации.

Пегматиты второй группы характеризуются зональным строением и сложным минеральным составом. Они могут образовывать жильные, линзовидные, изометричные тела, иногда тела неправильной формы, с многочисленными ответвлениями (апофизами). Одним из характерных признаков этих пегматитов является наличие среди породообразующих минералов зеленого тонко игольчатого эгирина ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$). Типичными минералами являются разнообразные цирконо- и титаносиликаты щелочных металлов, виллиолит, щелочные фосфаты, карбонаты и сульфиды. Все дифференцированные пегматиты с ультраагпаитовыми зонами или цеолитовыми ядрами относятся ко второй группе.

Изучение газовой составляющей пород Хибинского массива сводилось в основном к определению состава и количества газовых компонентов и их соотношений. Всеми исследователями отмечено повышенная концентрация углеводородных газов. С.В. Икорский выделяет две зоны повышенной газонасыщенности – внутренняя (левочорриты), краевая часть (фойяиты) и внешняя (массивные и трахитоидные хибиниты).

Проведенные исследования показали, что по газовой составляющей возможно определять температуру образования минералов, пород, руд, а также проследить динамику всего геолого-геохимического процесса на основе моделирования.

Моделирование проведено на образцах из первой (г.Юкспор-эвдиалит темнокрасный, сфен, полевой шпат) и второй (г.Путеличорр – эвдиалит темный) групп пегматитов в интервале температур 100-900°C с получением газовой составляющей через каждые 20°C (подробно методика определения температуры образования различных минералов изложена в предыдущих работах – 3,5,6).

Проанализировав полученный материал, видим преемственность пегматитового процесса с магматическим, граница которого проходит при $t=800^\circ\text{C}$. Пегматиты образуются в конце собственно магматического процесса и занимают промежуточное положение между глубинными магматическими породами и гидротермальными процессами. Температурная граница с последними, по нашим данным, проходит на 400°C.

Таким образом, устанавливается единство общего геолого-химического процесса, начиная с магматического расплава и его процессов расщепления и кончая холодными растворами поверхности.

Это согласуется и с данными Н.И.Хитарова (магматический процесс до 800°, пегматитовый – 800-400°, гидротермальный 400-50°, гипергенный – 50° и ниже) и другими исследователями (Г.Н.Бунтин, Л.И.Салоп, В.Д.Никитин, А.И.Гинзбург, Е.В.Костылева-Лабунцова, Т.Ю.Базарова, Л.Н.Когарко).

Таким образом, щелочные пегматиты, представляют определенный этап процесса охлаждения магматического расплава.

По полученным данным, уже в самом магматическом процессе наблюдается дифференциация расплава с выделением твердой фазы в интервалах 1000-980°, 960°, 940-920°, 840°(полевой шпат г.Юкспор), 880° (сфен г.Юкспор, эвдиалит г.Путеличорр), 860-820° (эвдиалит г.Путеличорр и г.Юкспор) и с образованием газовой фазы (H₂ CO₂ N₂), предельные и непердельные углеводороды). Это согласуется с тем, что магматические щелочные породы значительно обогащены летучими компонентами. Особенностью щелочных магм является их способность к удержанию и накоплению летучих компонентов и воды вплоть до самых поздних стадий дифференциации. За счет понижения активности летучей компоненты и увеличения щелочности минералообразующей среды происходит совместная миграция щелочей с летучими.

Эту особенность «наследует» и пегматитовый процесс, вплоть до гидротермального.

По полученным данным видно, что избыток воды, CO₂ и других газов сохраняет растворенные вещества в расплаве очень долго. В таблицах мы видим много температурных барьеров, где происходит отсадка твердой фазы, которая сменяется интервалами с аномальными содержаниями газовых компонентов (H₂, CO₂, ув).

Определена температура образования минералов г.Юкспор: эвдиалита темнокрасного (460-480°C), сфена (520 – 540°C), полевого шпата (560-580°C). Наиболее высокая температура у энigmatита (предположительно 640-680°C). Это подтверждается его идиоморфизмом относительно вышеописанных минералов.

Минералы г.Путеличорр имеют следующую температуру образования: эвдиалит темный – 400-420°C, эвдиалит розовый - 500-540°C.

Скорость протекания геолого-геохимических процессов различна для г.Юкспор и Путеличорр. Для первого случая процесс протекает намного быстрее, т.к. исходный магматический расплав более обогащен летучими компонентами. При этом геохимическая обстановка на г.Юкспор имеет более восстановительный характер.

Следовательно, кристаллизация минералов первой группы проходит при высоких температурах и довольно быстро, что подтверждается отсутствием хорошо ограненных кристаллов и их небольшим размером.

Процесс образования пегматитов второй группы (г.Путеличорр) является более длительным и, следовательно, здесь наблюдаются крупные, хорошо ограниченные кристаллы.

В результате проведенных исследований получены следующие основные выводы.

- Определена температура образования некоторых минералов: эвдиалита розового (500-540°С г.Путеличорр), эвдиалита красного (460-480°С -Юкспор), эвдиалита темного (400-480° С – Путеличорр). Широкий температурный диапазон образования эвдиалита объясняется различной геохимической обстановкой и скоростью протекания геологических процессов.
- Температура образования сфена – 500-540°С (Юкспор), полевого шпата – 600-640°С (Юкспор), энigmatита – 640-680°С (Юкспор).
- Отмечается генетическая связь пегматитов с магматическим расплавом, граница которого фиксируется при 800°С. Окончание пегматитового процесса происходит при температуре 400°С. Таким образом, мы видим единый геолого-геохимический процесс – магматический расплав – пегматитовый процесс – гидротермальный. Определяющим фактором в этом является большое количество летучих соединений (нами фиксируются CO₂, углеводородные газы) и пары воды (H₂, O₂).
- В пегматитовом процессе отмечается от трех до семи температурных интервалов выпадения твердой фазы (образование минералов).
- В магматическом расплаве отмечается дифференциация с выпадением твердой фазы (от одного до четырех температурных интервалов).

В гидротермальном процессе количество температурных интервалов с выпадением твердой фазы колеблется от одного до четырех.

Геохимическая характеристика температурных барьеров минералообразования пегматитов г.Юкспор (полевой шпат)

Темп. образ.	Минерал	Геологический процесс	Геохимические критерии	Геохимическая обстановка
220		гидротермальный	K ₃	восстановительная
260			K ₅ min	
440		пегматитовый	K ₄ min	
520	сфен		K ₂	
560	полевой шпат		K ₂ min K ₃	
580			K ₅	
640	энigmatит		K ₅ CO ₂	окислительная
660			K ₂ K ₃ min	
680-740			CO ₂	
760-780			CO ₂ H ₂	

800		магматический	H ₂	восстанови- тельная
820			H ₂	
840			K ₄ H ₂	
880-900			H ₂	
920			K ₂ K ₃ K ₄ H ₂	
940			K ₅ H ₂	
960			K ₃ H ₂ CO ₂	окисл.-восст.
980			K ₂ H ₂	восстановите- льная
1000			K ₄ H ₂	
1020			H ₂	

Геохимическая характеристика температурных барьеров минералообразования пегматитов г.Юкспор (сфен)

Темп. обр	Минерал	Геологический процесс	Геохимические критерии	Геохимическая обстановка
100-160		гидротермальный	O ₂	окислительная
240			K ₂	восстановительная
300			K ₂ K ₅	
360			K ₄	
480	эвдиалит	пегматитовый	K ₂ min	окислительная
500	сфен		K ₃ min K ₅ min iC ₅	
520			K ₂ min iC ₄ - iC ₇	
540			K ₂ min	
600	полевоы шпат		K ₅ min	
640			K ₃	
680	энигматит		K ₅ min	
780		CO ₂		
800		CO ₂		
860		магматический	CO ₂ N ₂	
880			K ₅ CO ₂	
900			CO ₂ N ₂	

Геохимическая характеристика температурных барьеров минералообразования пегматитов г.Путеличорр (эвдиалит темный)

Темп. образ.	Минерал	Геологический процесс	Геохимические критерии	Геохимическая обстановка
200		гидротермальный	K ₅ CO ₂	окислительная
220			K ₂ K ₃	
260			CO ₂	окислительно- восстановит.
280			CO ₂	
300			K ₅ CO ₂	
320			CO ₂	
340			H ₂ CO ₂	

360			H ₂ CO ₂			
380			K ₄ min H ₂ CO ₂			
400	эвдиалит	пегматитовый	K ₂ min K ₃ min H ₂ CO ₂			
420			K ₅ min H ₂ CO ₂			
460			H ₂ CO ₂			
480			H ₂ CO ₂			
500			K ₅ min H ₂ CO ₂			
520			K ₂ CO ₂			
560			K ₄ H ₂ CO ₂			
580			K ₅ CO ₂			
600					CO ₂	окислительная
620					CO ₂	
640			K ₅ min H ₂ CO ₂	окислительно-восстановит		
660			K ₅ H ₂ CO ₂			
680			H ₂	Восстановит.		
700			K ₂ H ₂	окислительно-восстановит		
720			K ₅ H ₂ CO ₂			
760			K ₂ H ₂ CO ₂			
780			H ₂	восстановите-льная		
800			K ₃ min K ₅ min H ₂			
820		магматический	H ₂			
860			H ₂ CO ₂	окислительно-восстановит.		
880			K ₅ H ₂	Восстановит.		
900			H ₂ CO ₂	окислительная		

Геохимическая характеристика температурных барьеров минералообразования пегматитов г.Юкспор (эвдиалит темнокрасный)

Темп образ	Минерал	Геологический процесс	Геохимические критерии	Геохимическая обстановка
100		Гидротермальный	K ₂ K ₃ K ₅ O ₂	окислительная
120			O ₂ N ₂	
140			K ₂	восстановите-льная
200			K ₃	
220			K ₂ K ₅	
260			K ₂ K ₃	
280		K ₅		
300		K ₄		
380			CO ₂	окислительная
400		пегматитовый	K ₅	восстановит.
420			CO ₂	окислительная

460	эвдиалит		$K_2 \min K_3 \min K_4 \min nC_4 nC_5 C_{5ш}$	восстанови- тельная
480			$K_2 \min$	
500			CO_2	окислительная
520	сфен		$K_2 \min K_3 K_5 CO_2$	
580	полево- й шпат		K_5	восстанови- тельная
600			K_4	
640			$K_2 \min K_5$	
660			$CO_2 N_2$	окислительная
680	энигматит		K_5	
720			$K_4 CO_2 N_2$	
740			$K_5 N_2$	
760			$CO_2 N_2$	
780			$K_4 CO_2 N_2$	
820		магматичес- кий	K_4	восстанови- тельная
840			K_3	
860			K_5	
880				

Литература

1. Д.В.Лисицын, А.А.Самсонов, С.Ф.Труфанова, Р.Н.Мурогова Пегматиты Хибинского щелочного массива.
2. Костылева-Ла бунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е. и др. Минералогия Хибинского массива, т.1. Изд-во «Наука», 1978.
3. Патент РФ 21022779 «Способ определения палеотемпературы по газовой составляющей пород» 1998. Авт. Мурогова Р.Н., Труфанова С.Ф.
4. Ферсман А.Е. Хибинские апатиты, вып.3., Л., 1931.
5. Труфанова С.Ф., Мурогова Р.Н., Мельникова Ф.П., Щербакова А.В. Температурные условия образования флюорита (по данным термогеохромографии). Мат.Х1 межд. Конф. По термобарогеохимии, с. 188-191, ВНИИСИМС, г. Александров, 2003.
6. Samsonov A.A., Lisitsin D.V., Trufanova S.F., Murogova R.N/ Thermodynamic conditions of evdialite formation in varions types of pegmatites in Hibini s massiv. The Ynternational Jubibe Conferens, VNIISIMS. Alexandrov, Juka 8-11, 2004 p, 292-296.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОРОДАХ ПЛАТИНОНОСНОГО ЗАПАДНО-ПАНСКОГО РАССЛОЕННОГО ИНТРУЗИВА НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

В.А. Нивин¹, А.А. Кульчицкая², А.У. Корчагин¹

¹ - ГИ Кольского НЦ РАН, Апатиты; ² – ИГМР НАН Украины, Киев

Западно-Панский интрузив (ЗПИ) является центральным из трех крупных структурных блоков раннепротерозойского (2501-2447 млн. лет [1]) Федорово-Панского расслоенного базитового массива в северо-восточной части Балтийского щита. Этот массив признан одним из наиболее перспективных в России объектов на комплексные платинометалльные руды малосульфидного типа [6]. По совокупности имеющихся данных [7 и др.] ЗПИ сложен преимущественно мелко- и среднезернистыми габброноритами с многочисленными слоями и линзообразными телами магнетитовых габбро. Рудная минерализация платино-палладиевой специализации сосредоточена, в основном, в двух расслоенных горизонтах (рифовых пачках): нижнем и верхнем. Первый из них представляет собой ритмическое чередование габброноритов, лейкогаббро, анортозитов и широксенитов, второй слагается переслаивающимися габброноритами, анортозитами, оливиновыми норитами и троктолитами. Металлы платиновой группы (МПГ) связаны с сериями пласто- и линзообразных рудных залежей – рифов, мощностью от 10 см до нескольких метров, вытянутых согласно простиранию пород. Несмотря на сравнительно хорошую изученность геологии, петрологии и металлогении интрузива, многие вопросы, касающиеся последовательности, механизма и условий, в частности, флюидного режима, формирования рудоносных горизонтов и собственно оруденения, остаются неясными. Ранее уже предпринимались оценки флюидного режима формирования Федорово-Панского комплекса, исследования распределения тех или иных летучих компонентов в породах и связи их с рудной минерализацией. В частности, установлено, что оруденелые породы по сравнению с безрудными характеризуются повышенными содержаниями экстрагируемых при механическом измельчении образцов гелия и углеводородных газов [4,8], иногда азота и водорода [4], а также некарбонатной формы рассеянного углерода [8]. Плагиоклазы рудного горизонта отличаются высокой долей водорода в составе флюидов, выделяемых термодегазацией образцов [11]. Преобладающими компонентами относительно низкотемпературных (400-600°C) газовой-жидких включений являются вода и диоксид углерода, с увеличением температуры доля H₂O во флюидной фазе превышает 90 %, при этом в рудоносных

породах более высокие концентрации N_2 , CO , SO_2 и CH_4 [2]. Предполагались низкая, в целом, насыщенность летучими основного объема комплекса [12], эволюция газовой фазы магматической системы от водород-углеродной к существенно углекислотной при общем снижении содержания воды [11] и, напротив, смена окислительных свойств высокотемпературного флюида на восстановительные при низких температурах [3]. В последнее время наметились предпосылки использования изотопного состава гелия и аргона в качестве геохимических индикаторов источников флюидных компонентов и условий формирования рудоносных горизонтов [9,10].

В качестве одного из подходов к решению обозначенных выше вопросов в настоящей работе обсуждаются первые сравнительные данные по составу и содержанию летучих компонентов, выделенных ступенчатым нагреванием образцов рудоносных и безрудных пород. Описание используемой методики пиролиза опубликовано ранее [5]. Важная особенность ее заключается в том, что продукты пиролиза не накапливаются в реакторе, а транспортируются газом-носителем из горячей зоны и собираются в криоловушке. Таким образом, взаимодействие между компонентами газовой смеси сводится к минимуму. Обычно навеска образца 0.3-0.6 г фракции 0.5-1 мм помещается в стеклянную ампулу-реактор и нагревается до 1050 или 850⁰ С. Через каждые 200⁰ С подъема температуры полный состав продуктов пиролиза анализируется на хроматографе.

Пока таким путем изучено 12 образцов (таблица). Кроме перечисленных в таблице постоянно присутствующих газовых компонентов, которые расположены в

Таблица

Общие концентрации индивидуальных газов в продуктах пиролиза пород Западно-Панского интрузива

Образец	Порода	Газовые компоненты, мкл/г							
		H_2	H_2S	CO_2	SO_2	CO	H_2O	CH_4	N_2
28-90 ¹⁾	Норит	1037	338	217	40	10,0	42	3,4	2,0
04-110 ³⁾	Габбронорит	301	0,4	26	0,0	5,0	5,9	0,6	0,0
25-35 ³⁾	То же	415	58	108	17	9,3	3,9	0,6	0,3
25-209 ¹⁾	- « -	234	429	34	8,2	2,6	5,0	0,0	0,4
25-254 ³⁾	- « -	632	82	115	61	11,5	8,8	0,5	1,2
613 ²⁾	- « -	208	255	99	60	12,7	3,2	1,5	0,6
629 ¹⁾	Габбро	509	156	82	75	15,5	8,7	3,1	1,7
170-90 ¹⁾	Лейкогаббро	215	543	405	115	29,6	6,7	3,7	4,4
03-104 ²⁾	Габбро кварцевое	1010	288	160	4,1	12,3	10,9	1,2	0,2
25-200 ¹⁾	То же	777	300	169	144	6,5	16,4	1,1	2,8
42-90 ¹⁾	- « -	492	17	116	0,0	38,7	7,0	3,7	1,2
03-107 ³⁾	Анортозит	392	13	57	He опр.	6,8	7,1	0,9	0,2

Примечание. Образцы рудные (1), слабо руденелые (2) и безрудные (3).

порядке убывания средних содержаний, суммированных по пяти температурным ступеням, иногда обнаруживаются в незначительных количествах окислы азота, этан и этилен.

В среднем, рудоносные породы, относительно безрудных, характеризуются более высокой общей флюидонасыщенностью и повышенными содержаниями практически всех газовых компонентов (рис. 1). Состав выделяемой флюидной фазы изученных пород, в целом, можно определить как углекисло-сероводородно-водородный. Эти же газы (H_2 , H_2S и CO_2) преобладают в температурных интервалах 1050-850, 850-650 (рис. 2) и 650-450⁰ С. При нагревании от 250 до 450⁰ С, когда наряду с выделением продуктов собственно пиролиза (например, водорода), происходит вскрытие большей части флюидных включений, состав газов водородно-углекислый (рис. 3), а на ступени 50-250⁰ С – водно-углекислый.

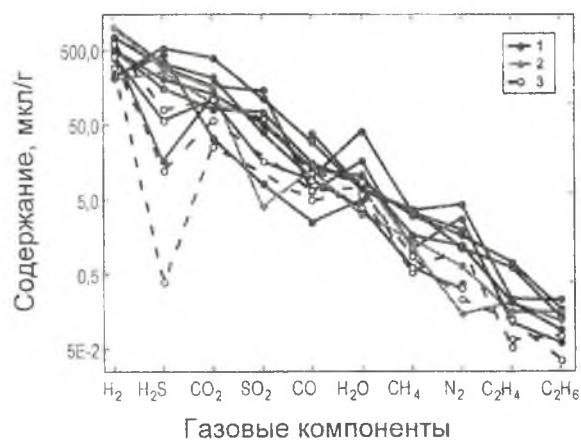


Рис. 1. Количество газов, выделенных при нагревании от 50 до 1050⁰ С. Породы: 1 – рудные, 2 – слабо оруденелые, 3 – безрудные.

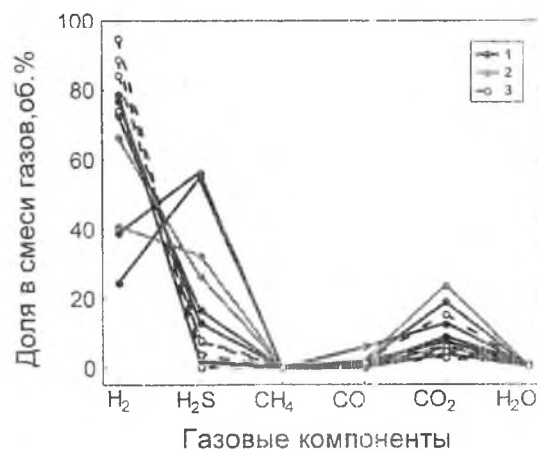


Рис. 2. Состав газов в температурном интервале 650-850⁰ С. Условные обозначения см. на рис. 1.

При сопоставлении полученных данных с изотопным составом гелия, изученного ранее в некоторых из представленных здесь образцов, намечаются корреляционные взаимосвязи разной силы и направленности между изотопно-газовыми характеристиками с одной стороны и удельными содержаниями, а также долями индивидуальных газов в отдельных температурных интервалах, с другой стороны (например, положительная корреляция между $^{650}CO_2$ и отношением $^3He/^4He$, рис. 4).

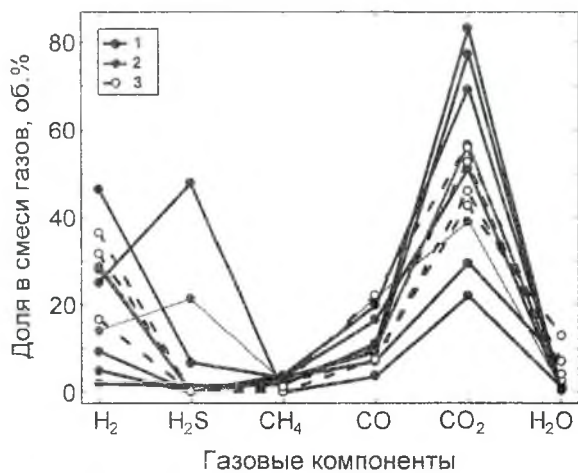


Рис. 3. Состав газов в температурном интервале 250-450⁰С. Условные обозначения см. на рис. 1.

Если при температурах выше 450⁰С рудные и безрудные породы заметно разделяются по соотношению компонентов в газовой смеси (рис. 2), то при более низких температурах такого явного разделения не наблюдается (рис. 3). Различие между этими породами видно и по температурам выделения индивидуальных газов, таких как H₂S, CH₄ (рис. 5), CO₂, CO (рис. 6).

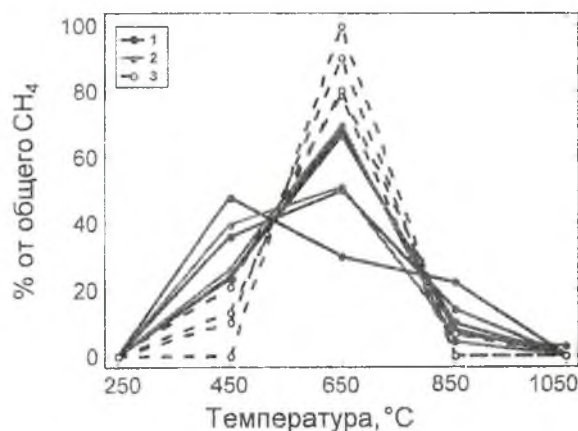


Рис. 5. Динамика выделения метана при увеличении температуры нагревания. Условные обозначения см. на рис. 1.

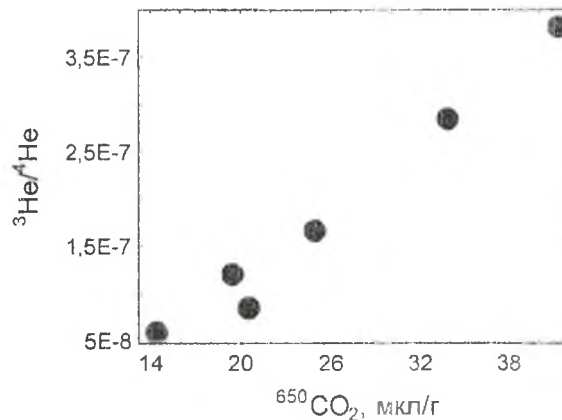


Рис. 4. Корреляция содержания CO₂ в интервале 450-650⁰ С и изотопного состава гелия во флюидных включениях.

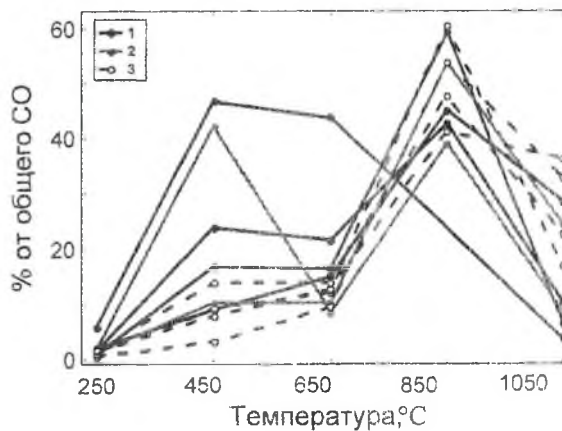


Рис. 6. Динамика выделения диоксида углерода с увеличением температуры. Условные обозначения см. на рис. 1.

Прямым сопоставлением удельных и относительных количеств газовых компонентов и содержаний рудогенных элементов выявлены разнообразные статистические связи, например, положительные между ⁴⁵⁰CH₄ и Pd, Pt, суммой МПГ (рис. 7), Au, Cu, Ni, S; ⁴⁵⁰CO₂ и Au, Cu, Ni, S; ⁶⁵⁰H₂S и Pd, Pt, суммой МПГ, Au; ⁸⁵⁰H₂O, ⁶⁵⁰⁻¹⁰⁵⁰H₂ и отношением Pd/Pt; долями ⁶⁵⁰CO, ⁸⁵⁰CH₄ от общего их количества и суммой МПГ, Au; долей в смеси газов соответствующих температурных интервалов ⁶⁵⁰H₂S (рис. 8), ⁸⁵⁰H₂S и МПГ; отрицательные между ¹⁰⁵⁰SO₂ и Cu, Ni; ⁶⁵⁰H₂O и Ni.

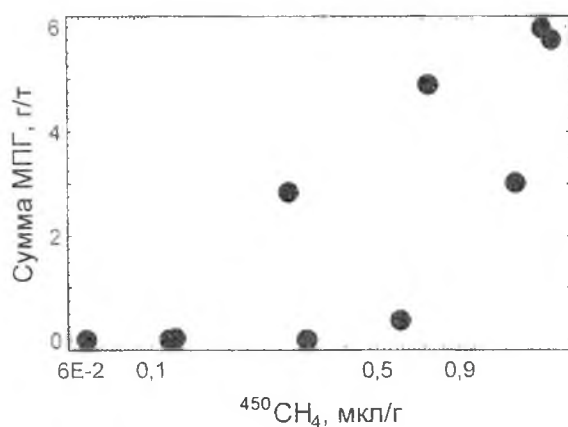


Рис. 7. Взаимосвязь содержаний метана, выделившегося в интервале 250-450⁰ С, и МПГ.

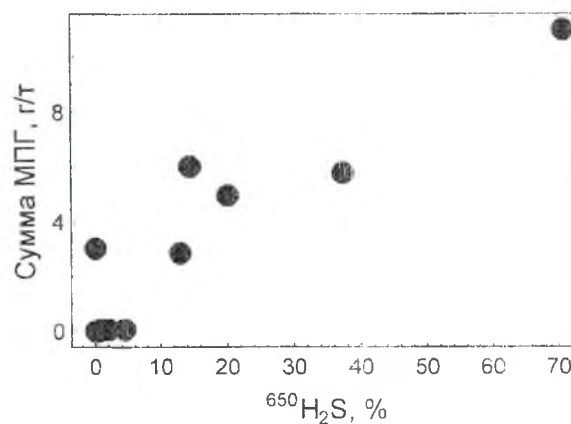


Рис. 8. Корреляция концентраций сероводорода на температурной ступени 450-650⁰ С и МПГ.

Таким образом, в рудоносных породах, по сравнению с безрудными, выше общая флюидонасыщенность, удельные содержания большинства летучих компонентов и доли сероводорода и метана в составе флюидной фазы, но ниже относительное содержание водорода. Концентрации платиноидов наиболее тесно коррелируются с восстановленными газами, выделяющимися при умеренных (450 и 650⁰ С) температурах. Полученные данные позволяют сделать следующие предположения или предварительные выводы: (1) по мере снижения температуры в рудно-магматической системе Западно-Панского интрузива флюид эволюционировал от восстановленного к окисленному; (2) платинометальная минерализация формировалась преимущественно на посткумулусном этапе при участии флюидной фазы, вероятно, в период наиболее резкой смены окислительно-восстановительных условий среды; (3) представляется перспективным дальнейшее изучение летучих компонентов в ультрамафит-мафитовых комплексах с использованием методики пиролиза и газовой хроматографии для решения вопросов генезиса, разработки газо-геохимических критериев рудоносности и признаков МПГ оруденения.

Авторы признательны А.А. Пахомову за техническую помощь при подготовке доклада.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-05-64257.

Литература

1. Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П., Корчагин А.У., Павличенко Л.В. // Докл. АН (Россия), 1994. - Т. 337, № 1. - С. 95-97.
2. Ваганов П.А., Турченко С.И., Турченко А.С. и др. // Вестник СПбГУ. Сер. 7, 2000, вып. 1 (№ 7). - С. 23-36.
3. Волошина З.М., Каржавин В.К., Петров В.П. // Вестник МГТУ, 2004. - Т. 7, № 1. - С. 42-46.
4. Докучаева В.С., Припачкин В.А. // Докл. АН (Россия), 1993. - Т. 329. - № 5. - С. 634-636.
5. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. // Минералогический журнал, 1992. - Т.14. - № 6. - С. 88-99.

6. Митрофанов Ф.П., Балабонин Н.Л., Баянова Т.Б. и др. // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999.- Т. IV.- С. 43-52.
7. Митрофанов Ф.П., Корчагин А.У., Балабонин Н.Л. и др. // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т.2. Изд. МУП «Полиграф», 2002.- С. 4-12.
8. Нивин В.А., Балабонин Н.Л., Латыпов Р.М., Корчагин А.У. // Известия ВУЗов. Геология и разведка, 2002. - № 3. - С. 59-65.
9. Нивин В.А., Корчагин А.У., Икорский С.В. и др. // Материалы XI Международной конференции по термобарогеохимии. 8-12 сентября 2003 г. Александров: ВНИИСИМС, 2003.- С. 141-143.
10. Нивин В.А., Корчагин А.У., Новиков Д.Д. и др. // Труды IV Международного семинара «Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами». Ред. Н.В. Владыкин. Иркутск – Улан-Уде, 2004.- С. 222-240.
11. Орсов Д.А., Конников Э.Г., Глотов А.И., Кислов Е.В. // Геология и геофизика, 1997.- Т. 38.- № 11 - С. 1782-1791.
12. Рундквист Т.В. Поздне- и постмагматическое минералообразование в Панском массиве (Кольский полуостров). Апатиты, изд. МУП «Полиграф», 1999, 66с.

**СОСТАВ ИСХОДНОЙ МАГМЫ ЭНДОКОНТАКТОВЫХ СИЕНИТОВ
ХАСУРТИНСКОГО МАССИВА, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ
(ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В
ПИРОКСЕНАХ)**

И.В. Бурдуков

Хасуртинский монцонит-сиенитовый массив (283 млн. лет, Цыганков и др., 2004) входит в состав крупнейшего поздне-палеозойского (320-290 млн. лет) Ангаро-Витимского гранитоидного ареал-плутона. Главная особенность массива - наличие эндоконтактной зоны (узкая каемка вокруг массива, занимающая до 10% площади), представленной пироксеновыми сиенитами (CPX-SY), имеющими собственную специфику, отличающую их от типичных пород массива. При этом в экзоконтакте со стороны вмещающих карбонатных пород проявлена зона скарнов. В ходе исследований по выяснению природы зоны эндоконтакта нами были обнаружены расплавные включения в пироксенах из CPX-SY, слагающих зону. Температура гомогенизации данных включений, составившая не менее 1050°C (Burdukov et al., 2004), свидетельствует о магматической природе пород зоны эндоконтакта Хасуртинского массива. Однако наличие скарнов в экзоконтакте и специфический состав CPX-SY, слагающих зону эндоконтакта, указывают на вероятное взаимодействие расплава с вмещающими доломитами. Каков был вклад вещества доломитов: в породы Хасуртинского массива (в целом) и в эндоконтактные CPX-SY (в частности)? Цель данной статьи – определить состав исходного расплава эндоконтактных CPX-SY, что позволит нам ответить на вышеуказанный вопрос. Для достижения поставленной цели изучались расплавные включения, наряду с комплексом геологических, минералогических и петрографических и петрохимических исследований.

Геология

Хасуртинский массив площадью около 1000 км² расположен в Западном Забайкалье, в 100 км к востоку от оз. Байкал. С юга он перекрыт мезозойскими и кайнозойскими отложениями Удинской межгорной впадины, с севера ограничен региональным разломом, на востоке и западе интрузирует вулканогенно-терригенные и терригенно-карбонатные отложения венда и раннего кембрия. Контакты массива имеют сложные очертания с множеством заливов в сторону вмещающих пород и крупными ксенолитами в теле интрузива. Размеры ксенолитов могут достигать более 1 км. Повсеместное их распространение может свидетельствовать о неглубоком эрозионном

срезе Хасуртинского массива; в таком случае, данные ксенолиты являются останцами вышележащих вмещающих пород. Массив сложен крупными чередующимися телами (шириной в несколько км) монцонитов (MZ) и грано-сиенитов (GR-SY), вытянутыми в С-СВ направлении. Главная особенность Хасуртинского массива – наличие эндоконтактной зоны, мощность которой может достигать 300 м. Зона представлена преимущественно CPX-SY, имеющими собственную специфику, отличающую их от типичных пород массива. Данные породы также окаймляют останцы вмещающих доломитов. Вероятно, зона CPX-SY представляет собой верхнюю часть массива, контактирующая с вышележащими вмещающими доломитами. Важно подчеркнуть, что породы эндоконтакта почти всегда ассоциируют с GR-SY. Даже между вмещающими доломитами и крупными телами MZ в зоне эндоконтакта, наряду с CPX-SY, присутствуют GR-SY.

Для экзоконтакта, со стороны вмещающих доломитов, характерна метасоматическая колонка, представленная на рис. 1. Мощность скарнов в этой зоне ограничена несколькими метрами.

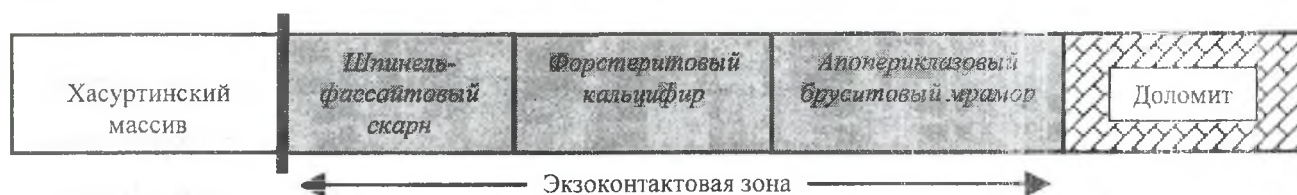


Рис. 1. Последовательная смена пород в экзоконтактной зоне (со стороны вмещающих доломитов) на контакте с Хасуртинским массивом.

Петрография

Самые распространенные – MZ – наиболее меланократовые, мелко-среднезернистые породы с характерной монцонитовой структурой. Соотношение темноцветных минералов (Cpx, Amp и Bt) в них варьирует в широких пределах (табл. 1).

Таблица 1.

Набор и концентрация минералов в породах Хасуртинского массива.

Типы пород*	Темн. мин. об.%	Cpx об.%	Amp об.%	Bt об.%	Pl об.%	Kfs об.%	Qtz об.%	Mgt об.%	Hm об.%	Ttn об.%	Zrn об.%	Ap об.%
MZ	7-17	1-5	1-7	2-8	45-80	5-45	<2	1-2		<1	<1	<1
GR-SY	1-4	0	1-2	1-2	5-15	70-80	7-15	<1	0	<1	<1	<1
CPX-SY	3-5	3-5	0	0	<5	90-95	<2	<1	0	3-5	<1	<1

*Примечание. MZ – монцониты, GR-SY – грано-сиениты, CPX-SY – эндоконтактные пироксеновые сиениты.

Pl всегда преобладает среди полевых шпатов (Fsp). GR-SY – менее распространенные (среди главных типов) разновидности пород массива. Они

характеризуются сходным с монцонитами набором минералов, отличаясь более лейкократовым обликом породы. Последнее связано с меньшим содержанием темноцветных минералов и большим – доли Qtz, достигающей 15 об.%. Кроме того, в грано-сиенитах Kfs всегда преобладает над Pl, а также для них не характерен Crx (см. табл. 1).

Породы эндоконтакта – CPX-SY – существенно отличаются от главных разновидностей пород массива (MZ и GR-SY), благодаря специфическому набору петрографических признаков. CPX-SY уверенно идентифицируются по сирневатому (благодаря господству Kfs) лейкократовому средне-крупнозернистому облику породы, содержащей 3-5 об.% Crx (единственный темноцветный минерал) и до 5 об.% Ttn (максимальные концентрации среди всех пород массива) размером 3-4 мм (см. табл. 1).

Важно отметить, что CPX-SY и GR-SY не только совмещены пространственно, но имеют также переходные разновидности пород. В частности, в некоторых CPX-SY появляются минералы, типичные для GR-SY: увеличивается доля Qtz, появляется Bt-Ampr-специфика. В свою очередь, GR-SY вблизи зоны эндоконтакта, также как CPX-SY, содержат зерна Crx, в них повышается доля и размерность зерен титанита.

Исследования расплавных включений

Изучались PB (расплавные включения) в пироксенах из эндоконтактовых CPX-SY Хасуртинского массива. Включения здесь распределены весьма неравномерно. В одних зернах Crx встречается большое количество PB, содержание которых достигает 100 и более единиц, в других – PB полностью отсутствуют. По морфологии PB можно разделить на 2 группы: неправильные и продолговатые. Причем, последние часто ориентированы параллельно длинной стороне зерна Crx. Распределение PB в пределах отдельных зерен Crx (рис. 4) – часто зональное (по периферии).

Для опытов по гомогенизации PB, с применением закалочной методики (Reif, et al., 2000), были подобраны образцы зерен Crx как с мелкими PB (2-4 мкм), так и более крупными (до 10-18 мкм). В ходе опытов полную гомогенизацию испытали только мелкие PB (2-4 мкм); во включениях размером 10-15 мкм произошла лишь неполная гомогенизация (в них всегда сохранялся газовый пузырек). В результате был получен диапазон температур – 1100-1150°C (при выдержке около 10 часов). Таким образом, с учетом предыдущих данных (Burdukov, et al., 2004), мы имеем температуру гомогенизации PB – 1050-1150°C – в пироксенах из эндоконтактовых CPX-SY. Близкие температуры известны из публикаций по Дежневскому массиву (Чукотка): там температура гомогенизации PB из пироксенов в эндоконтактовых сиенитах соответствует 1100-1160°C (ссылка на статью).

Составы гомогенных стекол РВ определены с помощью электронного сканирующего микроскопа (LEO 1430 VP), оснащённого энергодисперсионным спектрометром INCA Energy. Проанализировано четыре РВ (два из них показаны на рис. 2) размером порядка 15 мкм (усредненные составы см. в табл. 2).

Все точки составов индивидуальных замеров внутри РВ имеют довольно широкий диапазон по кремнезему – от 65 до 72 вес.% – и по сумме щелочей – от 9 до 12 вес.% (составы индивидуальных замеров показаны треугольниками на рис. 3). Такая широкая гамма, по-видимому, отвечает недостаточной степени гомогенизации данных крупных РВ.

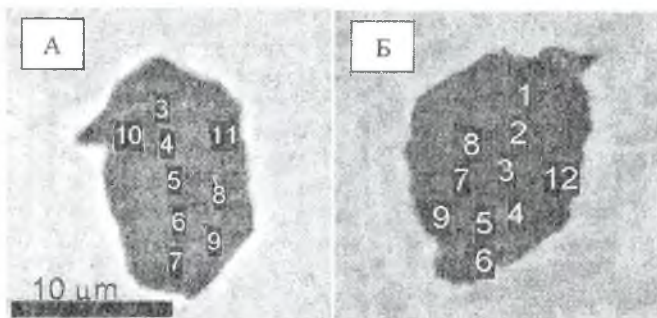


Рис. 2. Фотографии расплавных включений РВ-1 (А) и РВ-2 (Б) на электронном микроскопе. Цифрами обозначены точки индивидуальных замеров химического состава.

Таблица 2.
Состав гомогенных стекол четырех расплавных включений (РВ-1, РВ-2, РВ-3 и РВ-4) в пироксенах из эндоконтактового СРХ-СУ (образец Х-113/7-02).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	total
РВ-1 (4)*	69,51	0,00	13,04	2,25	0,00	1,22	4,47	4,40	5,77	0,22	100,85
РВ-2 (3)	68,18	0,38	13,81	2,15	0,23	0,81	3,60	4,53	5,91	0,31	99,91
РВ-3 (7)	67,62	0,05	14,46	1,47	0,00	0,58	2,58	4,49	6,59	0,03	97,88
РВ-4 (6)	68,15	0,21	13,92	2,68	0,00	0,09	1,74	3,91	7,05	0,00	97,76
Х-113/7-02	64,40	0,68	17,00	1,71	0,05	0,62	2,00	3,57	9,06	0,00	99,09

Примечание. В таблице приведены усредненные составы расплавных включений. В скобках указано количество анализов, вошедших в расчет среднего состава РВ.

На рис. 3 поле наиболее основных пород – МЗ (SiO₂=55-60 вес.%, с концентрацией щелочей 8-11 вес.%) – располагается в левой части диаграммы. GR-SY, поле которых лежит в правой части диаграммы, являются наиболее кислыми (SiO₂=68-71 вес.%) породами массива, с содержанием щелочей 8,5-10 вес.%.

Промежуточный диапазон 63-68 вес.% SiO₂ относится к СРХ-СУ (породам эндоконтактной зоны), характеризующимся максимальными концентрациями щелочей (11-13 вес.%). При сопоставлении составов РВ с валовыми составами пород Хасуртинского массива отмечается следующая картина. Составы РВ (треугольники)

располагаются как в промежуточной зоне между полями эндоконтактовых CPX-SY и GR-SY, так и в поле самих GR-SY.

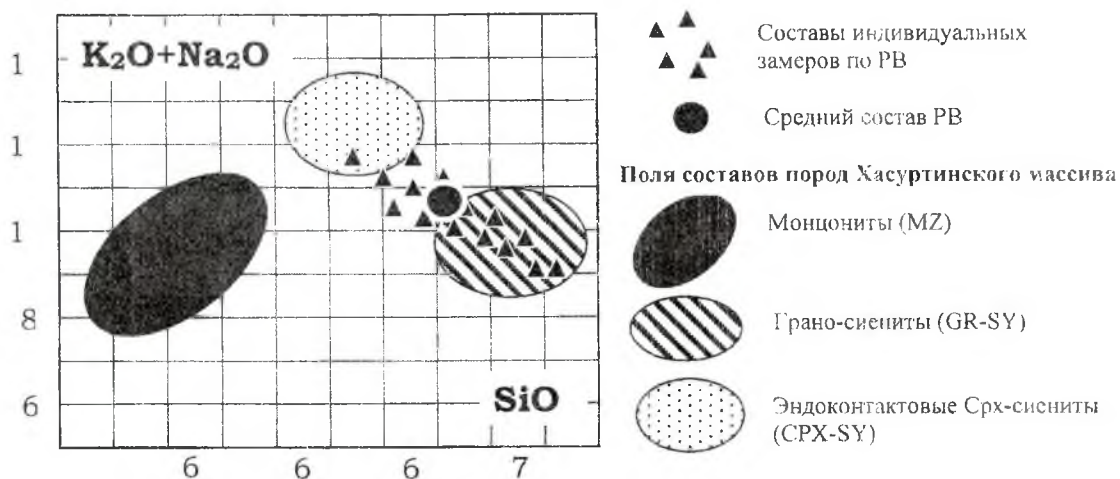


Рис. 3. Диаграмма зависимости SiO_2 от суммы щелочей (вес.%).

Обсуждение и выводы

Данные по геологии и петрографии позволяют предполагать генетическую связь CPX-SY, слагающих эндоконтактовую зону, с GR-SY. Об этом свидетельствует пространственная совмещенность CPX-SY с GR-SY, а также наличие переходных петрографических разновидностей между данными породами. Более того, сравнительный анализ петрохимических данных и данных по составу расплавных включений указывает на то, что, возможно, состав магмы, из которой образовались CPX-SY, соответствовал составу GR-SY. Причины изменения состава этих магм до состава CPX-SY – кристаллизация в условиях непосредственного контакта с вмещающими доломитами. Возможный механизм – диффузия компонентов из расплава (в первую очередь – Si) во вмещающие доломиты (Бернэм, 1970). Такое могло произойти лишь на поздних стадиях кристаллизации расплава, когда накапливался остаточный флюид, выносивший Si. Причем, этот флюид обязательно должен быть насыщен CO_2 , за счет привноса последнего в магму из вмещающих доломитов. Концентрация щелочей в расплаве, благодаря выносу Si, увеличивалась. В результате, гранитоидный расплав становился менее кислым, но более щелочным. При этом на контакте доломиты превращались в шпинель-фассаитовые скарны (см. рис. 1).

Т. о., состав расплава, из которого сформировались CPX-SY эндоконтакта, был более кислым, менее щелочным и имел состав, близкий к составу GR-SY. Максимальная температура грано-сиенитовых магм была не менее 1150°C . Изменение состава расплава в сторону увеличения щелочности и уменьшения кремнекислоты,

вероятно, обусловлено взаимной диффузией компонентов между магмой и вмещающими доломитами на поздних стадиях кристаллизации.

Список литературы

Цыганков А.А., Матуков Д.И., Бережная Н.Г., Посохов В.Ф., Цыренов Б.Ц. Ангаро-Витимский гранитоидный ареал-плутон: геохронология, условия формирования // Геология и металлогения ультрамафит-мафитовых и гранитоидных ассоциаций складчатых областей. X чтения А.Н.Заварицкого. Екатеринбург, ИГиГ УрО РАН. 2004. с.408-412.

Burdukov I.V., Tsygankov A.A., Vrublevskaya T.T. Endokontakt syenites of the Khasurta monzonite-granosyenite pluton: magmatic or metasomatic rocks? // Metallogeny of the pacific northwest: Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Proceedings of the interim IAGOD conference. Vladivostok, Dalnauka. 2004. с.184-187.

Бернэм К.У. Гидротермальные флюиды магматических стадий // Геохимия - гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 40-73.

**ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ РУСТЕНБУРГСКОЙ
УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОЙ РАССЛОЕННОЙ СЕРИИ
БУШВЕЛЬДСКОГО КОМПЛЕКСА, ЮАР**

Боровиков А.А., Житова Л.М.*, Борисенко А.С., Неволько П.А.*

*Институт геологии СО РАН, * Новосибирский Государственный Университет*

Оценка роли магматогенных флюидов в концентрировании ЭПГ, Au и Ag в дифференцированных ультрабазит-базитовых интрузивных комплексах с Pt-Cu-Ni оруденением является важной генетической проблемой и активно дискутируется в геологической литературе. Такая дискуссия ведется и в отношении формирования ЭПГ-оруденения Бушвельдского комплекса. С одной стороны, существует ряд неоспоримых фактов, указывающих на магматический генезис платиновой минерализации Бушвельда (Ballhaus&Stumpfl, 1986; Sawthorn, 1995; и др.). С другой стороны, имеются многочисленные свидетельства участия флюидной фазы в формировании промышленных концентраций платиновых минералов и золота в породах комплекса (McDonald et al., 1999; Barkov et al.2001; Prokof'yev et al., 2001). Важным источником информации для решения этой проблемы являются флюидные и расплавные включения в минералах пород и руд. С этой целью авторами было проведено изучение флюидных включений в кварце из различных магматических и гидротермальных образований Рустенбургской ультрабазит-базитовой расслоенной серии Бушвельдского комплекса с использованием методов термометрии, криометрии, КР-спектроскопии, LA ICP-MS, электронной микроскопии.

Бушвельдский комплекс является одной из крупнейших магматических провинций мира. Его площадь составляет 65 000 км², суммарная мощность магматических образований достигает 25 км. Комплекс прорывает карбонатно-терригенные отложения Трансваальской супергруппы. Бушвельдский комплекс включает в себя несколько серий изверженных пород, последовательность формирования которых установлена по геологическим и геохронологическим данным. Первой фазой внедрения считаются базитовые силлы в основании вмещающих пород Трансваальской супергруппы. За ними следует эксплозивная фаза, сформировавшая фельзитовые вулканы группы Руберг, которые составляют кровлю расслоенной серии. Следующая интрузивная фаза – Рустенбургская ультрабазит-базитовая расслоенная серия мощностью 10 км, породы которой прорваны ультрабазитовым

трубками, а также поздними дайками и силами долеритов. В пределах Рустенбургской серии прослежены платиноносные рифы – хромититовый горизонт UG2 и Меренски Риф. Завершающей фазой считаются граниты Лебова, прорывающие Рустенбургскую расслоенную серию и образующие тело мощностью до 3 км под кровлей фельзитов Руберг. Возраст всех этих изверженных пород оценивается в 2060-2054 млн.лет, наиболее поздними являются кварц-турмалиновые гидротермальные жилы, прорывающие все магматические образования Бушвельдского комплекса и связанные с остаточными гидротермальными явлениями в гранитах Лебова (Kinnaird et al.,2003).

Для изучения флюидных включений были отобраны образцы кварца из следующих ассоциаций Бушвельдского комплекса: **S.1** — кварц-полевошпатовые графические срастания в краевых зонах высоко железистых трубкообразных тел ультрабазитовых пегматоидов (IRUP), прорывающих нориты Критической Зоны в 25 м ниже хромититового горизонта UG1; **S.2** — кварц-биотит-роговообманковые срастания в интерстициях ортопироксенов из пегматитов Меренски Рифа; **S.3** — кварц-полевошпатовая пегматитовая жила, секущая габбронориты Главной Зоны и связанная с гранитами Лебова; **S.4** — кварц-турмалиновые жилы, секущие все хромититовые горизонты Критической Зоны и предположительно связанные с остаточными гидротермальными процессами в гранитах Лебова; **S.5** — кварц-полевошпатовые графические срастания из краевых зон трубкообразных ультрабазитовых пегматоидов (PLUMP), которые прорывают породы Рустенбургской расслоенной серии.

Флюидные включения обнаружены в кварце всех выделенных групп, но морфологические особенности и фазовый состав включений различны. В кварце S.1 из краевых зон IRUP преобладают одиночные двух-трехфазные и существенно газовые включения размером, размером 50-100 μm , обычны крупные двухфазные включения до 150-250 μm . Многофазные включения в кварце S.1 сравнительно редкие и мелкие (не более 10-30 μm), встречены также расплавные включения, не превышающие 1-20 μm . Характерной особенностью S.1 является присутствие в кварцевой матрице двух генераций существенно газовых включений. В основании кристаллов кварца обнаружены одиночные первичные включения жидкой CO_2 , в центральных участках кристаллов преобладают плотные вторичные включения CH_4 , во внешних зонах кристаллов наблюдаются мало плотные вторичные включения CH_4 . В кварце S.2 из Меренски Рифа преобладают одиночные, изометричные многофазные включения размером 30-50 μm , фазовый состав которых не постоянен и изменяется до соотношения (газ+жидкость+1-3 кристаллика галита+1-4 анизотропных солевых фазы). Во вскрытых многофазных включениях среди солевых фаз на сканирующем

электронном микроскопе LEO 1430VP EDX Oxford установлены галит, хлориды Ca, Fe, Mn, Mg, Ti, S. Характерно отсутствие K-содержащих фаз. В тесной ассоциации с многофазными включениями наблюдаются одиночные включения жидкой CO₂. Двухфазные включения приурочены к залеченным трещинам в кварце и являются вторичными по происхождению, в ассоциации с ними наблюдаются также газоплотные включения CH₄ или смешанного состава. Существенно газоплотные включения жидкой CO₂ и смешанного состава, а также одиночные 2-3 фазные включения преобладают в кварце S.3 из пегматитовых жил, связанных с гранитами Лебова. Одиночные многофазные включения размером до 100 мкм встречены только в тех участках кварца, которые изолированы в полевошпате.

В кварце S.4 из кварц-турмалиновых жил обнаружены многофазные включения (до 6-9 солевых фаз) размером 70-100 мкм. Во вскрытых многофазных включениях среди солевых фаз на сканирующем электронном микроскопе установлены галит, сильвин, хлориды Ca, Fe, Mn, Mg, Pb, Ba, молибдошеелит, хромит. Следовательно, многофазные включения Рифа Меренски (S.2) и кварц-турмалиновых жил (S.4) существенно различаются по набору солевых фаз и их составу. В кварце S.5 из краевых зон PLUMP преобладают мелкие 1-20 мкм двухфазные и газоплотные включения, которые образуют серии трассирующих цепочек в кварцевой матрице и являются вторичными по происхождению. Многофазные включения сравнительно редки, встречены в кварце, который находится в сростании с роговой обманкой. Следует отметить, что описанные выше включения в кварцевых образцах характеризуют две последовательные магматические фазы становления Бушвельдского комплекса. Образцы S.1, S.2, S.5 относятся к Рустенбургской ультрабазит-базитовой расслоенной серии, а образцы S.3 и S.4 связаны с внедрением гранитов Лебова и поздними гидротермальными событиями в этих породах. Результаты криометрии и термометрии флюидных включений, а также состав солевых фаз по данным электронной микроскопии представлены в таблицах 1 и 2. Согласно полученным данным физико-химические параметры флюидов, захваченных в виде включений в кварцах Рустенбургской серии (S.1, S.2, S.5) и кварцах, связанных с эволюцией гранитов Лебова (S.3, S.4), существенно различаются. Этот вывод подтверждается результатами газохроматографического анализа минералов названных магматических фаз Бушвельдского комплекса. На диаграмме (рис.1) тренд Рустенбургской серии по составу и соотношению газов и воды резко отличается от позиции гранитов Лебова. При изучении флюидных включений в кварц-полевошпатовых пегматитах (S.3) и кварц-турмалиновых жилах (S.4), связанных с гранитами Лебова, удалось проследить некоторые закономерности эволюции

постмагматических флюидов этого комплекса. Растворы многофазных включений в кварце S.3 характеризуются сложным солевым составом, о чем свидетельствуют очень низкие температуры плавления их эвтектик (-106, -68°C). Кроме NaCl и KCl эти растворы, вероятно, содержат хлориды Li, Fe, Zn, Mn и другие компоненты, резко понижающие температуру плавления эвтектики (табл. 1). Объемные соотношения твердых фаз и раствора позволяют грубо оценить общую

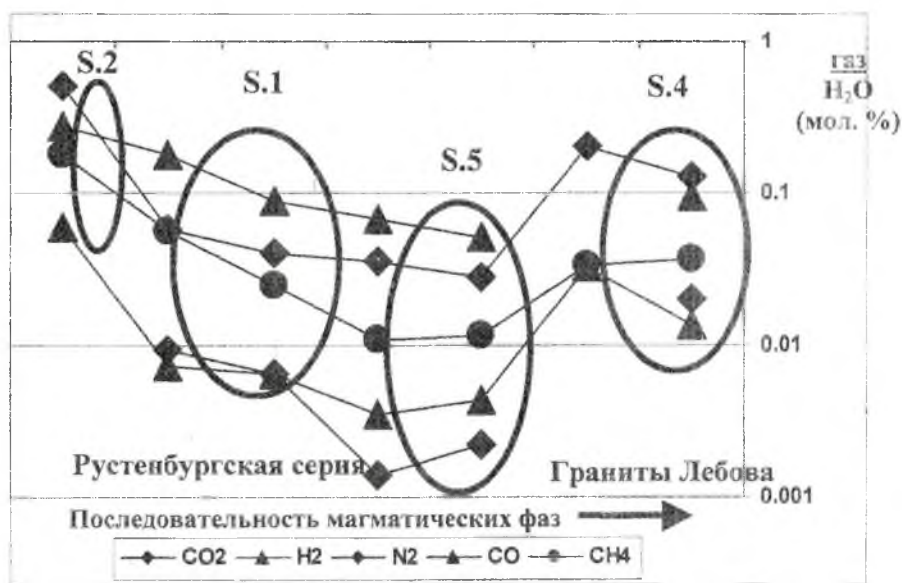


Рис.1. Результаты газохроматографического анализа кварца, полевого шпата и пироксена при температуре вскрытия 600°C (мол.% по отношению к воде)

концентрацию солей в растворах, которая превышает 60мас.% в экв. NaCl. На высокую концентрацию солей указывает и низкая температура плавления льда (-50/-52°C) в охлажденных включениях. Концентрация растворов двухфазных включений изменяется от 10 до 28 мас.% в экв. NaCl. Концентрация растворов многофазных включений в кварце S.4 составляет 52-34 мас.% в экв. NaCl. При глубоком охлаждении (-197°C) растворы включений переходят в метастабильное состояние, свойственное растворам сложного многокомпонентного состава (NaCl, KCl, хлориды Ca, Fe, Zn и др.), при этом кристаллизации растворов не наблюдалось даже при многократном замораживании. Температура флюида превышала 450°C.

Таблица 1. Термометрия и криометрия водно-солевых включений

Образец	Фазовый состав	Т пл. эвтект. (С°)	Т пл. льда	Конц. (в мас.% NaCl-экв.)	Состав солевых фаз (по данным SCAN LEO 1430VP)
S.1	L>V+S	-66/-64		60-70	
S.2	L+V+SS				Cl, Na, Ca, Fe, Mn, O, Ti, S, отсутствие K
S.3	L>V	-90/-89	-28/-26	20-30	
S.3	L>V	-63/-62	-6/-5	10-15	
S.4	L+V+SS				Cl, Na, K, Ca, Fe, Mn, O, Cr, S, Mg, Ba, Mo, W, Pb, Al,
S.5	L>V+S	-102/-100	-20	20-23	

Наблюдаются две генерации существенно газовых включений. Одна генерация представлена газовыми включениями, содержащими жидкую CO_2 с примесями CH_4 и N_2 , что подтверждается низкой температурой плавления CO_2 (-61°C). Плотность газовой смеси в эквиваленте CO_2 составляет 0,71, что позволяет оценить давление флюида без учета примесей, которое составляло более 1,5 кбар. Другая генерация газовых включений содержит газовую фазу, в состав которой по данным КР-спектроскопии, входят до 67 мол.% N_2 и до 100 мол.% CH_4 , CO_2 не была обнаружена (рис. 2). Многофазные (S2) и двухфазные (S3, S4) включения также отличаются по составу газовой фазы, первые характеризуются присутствием в газовой фазе преимущественно CO_2 и N_2 , вторые CH_4 и N_2 . Такое резкое различие в составе газовой фазы включений свидетельствует о существенном

изменении окислительно-восстановительного потенциала флюидов даже в пределах формирования кварц-турмалиновой минеральной ассоциации. Методом LA ICP-MS в двухфазных включениях в кварце S.3 и S.4 были обнаружены Au, Ag, Cr, Fe. По сравнению с кварцевой матрицей, группа многофазных включений в S.4 показала следы Pd и Ni, наряду с присутствием Ag, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi, As, Cu, Zn.

Таблица 2. Результаты криометрии существенно газовых включений

Образец	Включения с CH_4 t гомогенизации	Включения с CO_2	
		t плавления	t гомогенизации
S.1	не наблюдается	сублимация -100/-60	
S.2	-106/-104 в жидкость	-60/-59	+ 20
S.3	-98/-90 в жидкость	-57	+26 с критич. явлен.
S.4	-104 в газ	-64/-62	+18/+20
S.5	-104/-102	не наблюдается	

В результате проведенных исследований получены предварительные выводы о существенных различиях флюидного режима становления Рустенбургской ультрабазит-базитовой расслоенной серии и гранитов Лебова, завершивших формирование Бушвельдского Комплекса. Обнаружение во флюидных включениях следов благородных и других металлов методом LA ICP-MS свидетельствует о несомненном участии постмагматических флюидов в перераспределении первичных

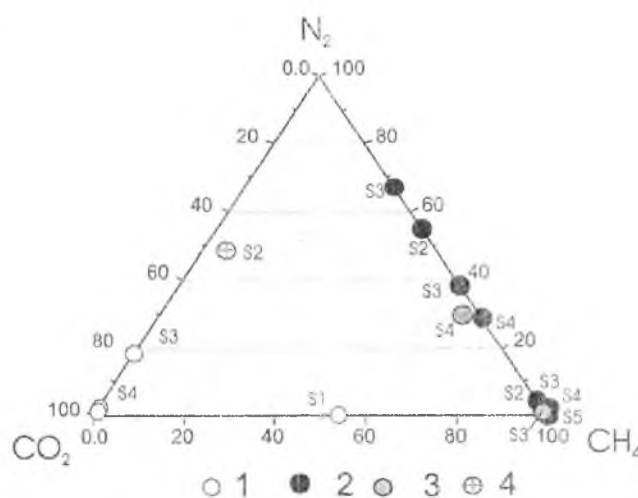


Рис. 2. Результаты КР-спектроскопического анализа газовой фазы флюидных включений: 1 – газовые с жидкой CO_2 , 2 – газовые метановые, 3 – двухфазные (р-р>газ), 4 – многофазные (твердые фазы>р>газ).

концентраций металлов в процессе длительной эволюции ортомагматической флюидной системы Бушвельдского комплекса.

Авторы искренне признательны профессорам R.G. Cawthorn, J.A. Kinnaird, F.J. Kruger и доктору P.A.M. Nex (University of the Witwatersrand, Republic of South Africa) за предоставленные образцы и помощь во время полевой поездки на Бушвельдский комплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№04-05-64399, 05-05-64422 и гранта ФАО “Университеты России” UR.09.01.214.

**ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В КОРУНДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕЗАМЕТНИНСКОЕ
(ПРИМОРСКИЙ КРАЙ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ)**

Пахомова В.А.¹, Залищак Б.Л.¹, Одариченко Э.Г.¹, Лапина М.И.², Карманов Н.С.³

1 - Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

2 - Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия;

3 - Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Современная минералогия, ориентированная на изучение процессов, построение моделей минералообразования и фазовых диаграмм состояния флюидных систем, требует привлечения метода термобарогеохимии, с помощью которого можно получить максимально точные сведения об условиях кристаллизации минерала. При всех известных недостатках и ограничениях, этот метод во всем мире стал привычным, наиболее достоверным и самым точным научно-исследовательским инструментом, особенно в связи с развитием методов анализа индивидуальных включений, таких как лазерно-спектральный анализ жидкой фазы включений (ЛСА), протон-индуцированная рентгеновская эмиссия (PIXE), масс-спектрометрия с лазерной абляцией (LA-ICPMS) и др.

Одно из самых перспективных в России россыпное месторождение благородных корунда (сапфира) и циркона (гиацинта) Незаметнинское известно как коренное и россыпное золото-вольфрам-оловянное месторождение. Район месторождения расположен в пределах Самаркинской аккреционной призмы Сихотэ-Алиня. Магматические образования, главным образом гранитоиды маревского интрузивного комплекса, представлены штоками и дайками раннемеловых биотитовых гранитов, гранит-порфиров, аплитов, граносиенитов, сиенитов и гранодиоритов. Известны также редкие маломощные дайки позднеюрских габброидов, кварцевых диоритов, спессартитов и вогезитов; неогеновых базальтоидов и долеритов. Все породы месторождения за исключением неогеновых базальтоидов, в той или иной степени подвергнуты метасоматическим изменениям. Из аксессуарных минералов в метасоматитах постоянно присутствуют апатит, рутил, циркон, вольфрамит, шеелит, флюорит, реже монацит, колумбит, корунд и циркон.

Корунды россыпи представлены в разной степени окатанными кристаллами и их обломками размером до 20 мм, которые имеют боченковидный и таблитчатый облик. В разрезах, параллельных пинакоиду, наблюдается ростовая зональность. Характерна «шелковистость», вызванная включениями игл рутила, реже астеризм в виде звезд. В корундах из россыпи установлены три группы включений: минеральные, расплавные, флюидные. Результаты наших генетических построений основаны на информации, полученной по сингенетичным корунду минеральным и первичным расплавным включениям.

По результатам локального рентгеноспектрального анализа, сингенетичные минеральные включения представлены рутилом, цирконом, альбитом, цинксодержащим герцинитом, колумбитом, монацитом и флюоритом [6]. Первичные включения в корундах представлены двумя типами: включениями силикатного расплава (Фото 1) и существенно углекислотными, что является свидетельством кристаллизации корундов из расплава, находящегося в гетерогенном состоянии. Анализы стекол прогретых первичных расплавных включений, выполненные на электронном сканирующем микроскопе JSM-5300 с EDS-системой LINK ISIS (ИГЕМ РАН) и микроскопе LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (ГИН СО РАН), показали, что они состоят преимущественно из SiO_2 (59 - 62 мас%), Al_2O_3 (14 - 20 мас%), щелочей - с тенденцией преобладания Na_2O (4 - 10 мас%) над K_2O (2 - 6 мас%), Fe_2O_3 (0.4 - 1,2 мас%), в некоторых стеклах присутствуют также CaO (0.3 - 3.7 мас%), P_2O_5 (0,92 - 1,28 мас%), Cl (0,18-0,66 мас%) и V_2O_5 (0.2 - 1.5 мас%). Вычисленный для стекол этих включений коэффициент агпаитности варьирует в пределах 0,81 - 1,74, в большинстве случаев он близок 0,9. Химический состав стекол и величина коэффициента агпаитности свидетельствуют о том, что, кристаллизация корунда происходила из граносиенитовых расплавов.

Первичные существенно углекислотные включения образуют самостоятельные азональные группы, слепые шлейфы или являются сопутствующими расплавным включениям. Анализ первичного углекислотного включения (Фото 2) на приборе Dilor OMARS 89 с охлаждаемым CCD детектором и возбуждением образца монохроматическим светом (514 нм) аргонового газового лазера (ИГГИГ СО РАН) показал отсутствие метана и сероводорода и содержание азота на уровне чувствительности прибора. Плотность содержимого включений по температуре гомогенизации жидкой и газообразной углекислоты (31.2°C в жидкую фазу) составляет 0.46 г/см³. По сингенетичным углекислотным и расплавным включениям определены

интервалы температур начала кристаллизации корунда: 780 - 820°C и давлений 1,7 – 3 кбар.

Наиболее вероятный механизм образования корунда Незаметнинского месторождения предполагает не только магматический, но и метасоматический процессы, что не противоречит моделям, построенным для других объектов, где корунд установлен в материнских породах.

В связи с тем, что полученные данные указывают на граносиенитовые магмы как источник корундов, первостепенное значение приобретает вопрос о существовании и местоположении в районе аналогичных магматических пород. Среди гранит-порфиров Незаметнинского штока установлены высокоглиноземистые разности: альмандин-мусковитовая и альмандин-биотит-мусковитовая. Аксессуарный гранат образует хорошо ограненные кристаллы, иногда ситовидного облика. По составу он отвечает альмандин-спессартину. Корунд представлен зернами неправильной, иногда скипетровидной формы размером 0,3 × 0,16 мм и микроагрегатами 0,5-1,0 мм. В шлифах он приурочен к участкам, сложенным полевым шпатом, мусковитом и серицитом, а также неравномерно развит среди полевошпатовой основной массы. В гранит-порфирах Незаметнинского штока повсеместно развита грейзенизация, проявленная новообразованиями мусковита, кварца, пирита, шеелита, колумбита и корунда.



Фото 1. Первичное расплавленное включение в корунде: стекло + газ + углекислота + биотит



Фото 2. Первичное включение углекислоты в корунде

подавляющая масса незаметнинских гранитоидов представлена нормальными лейкогранитами калиево-натриевыми крайне и весьма высокоглиноземистыми, среди которых встречены граносиениты калиево-натриевые крайне высокоглиноземистые, содержащие аксессуарные циркон и корунд (скипетровидные кристаллы размером до 0,4 мм по наибольшему измерению). Присутствие высокоглиноземистых разностей

среди гранитоидов Незаметнинского штока, обнаружение в них и связанных с ними метасоматитах акцессорного корунда позволяет рассматривать эти породы в качестве основного коренного источника корунда.

Принимавшаяся нами в качестве рабочей в начальный период исследований дискуссионная гипотеза, постулирующая происхождение корундов из щелочных базальтов, несмотря на несомненную привлекательность, оказалась в явном противоречии со следующими геологическими и петрогенетическими фактами: 1) совпадение ареала распространения россыпи с полями проявления гранитоидов на площади месторождения; 2) совместная концентрация золота и камнесамоцветов в приплотиковой части аллювиальных отложений и отсутствие корундов в незолотоносных россыпях района; 3) отсутствие оливина, пироксенов и других минералов, характерных для базальтов, среди минеральных включений в корундах, при том, что сингенетичные минеральные включения в корундах представлены рутилом, цирконом, альбитом, цинксодержащим герцинитом, колумбитом, монацитом и флюоритом – т.е. минералами, соответствующими акцессориям в метасоматитах и грейзенах гранитоидов. Этот аргумент служит серьезным доводом в пользу того, что эти минералы являются продуктами процессов, происходивших до излияния базальтоидов; 4) обнаружение корунда в шлифах и протолочках высокоглиноземистых грейзенизированных гранит-порфиров и граносиенитов; 5) и, наконец, результаты анализа первичных расплавных включений в корунде, которые указывают на кристаллизацию его из граносиенитовых расплавов, обогащенных летучими компонентами.

Получены надежные доказательства того, что щелочные базальтоиды, до сих пор считавшиеся коренным источником незаметнинских корундов, по крайней мере, не имеют генетического отношения к рассматриваемой минерализации, что имеет важное значение при изучении подобных корундосодержащих объектов для решения вопросов, касающихся генезиса корунда и его места в эволюционном ряду образования пород на конкретных месторождениях.

Принципиальная возможность кристаллизации корунда в условиях, подобных установленным нами для природных кристаллов, подтверждена экспериментами по его выращиванию методом ХТР (химико-транспортных реакций) [3].

Острая дискуссия в публикациях последних лет [1, 2, 6], посвященных происхождению незаметнинских корундов, связана с устоявшимся мнением среди сторонников «базальтовой» версии о невозможности совместного нахождения кварца и корунда в природных условиях. Известные публикации о наблюдениях в шлифах

тесного соприкосновения корунда и кварца в корундовых породах Калак-таса и выделение Н.И.Наковником, а затем В.А.Жариковым и В.Л.Русиновым фации и парагенезиса корундовых кварцитов (кварц + корунд + рутил + гематит или пирит), не привели к признанию этого очевидного факта. Сторонники «базальтовой» версии происхождения корундов не учитывают также выводы J. Guo, который изучил более 80 минеральных включений в корундах из Австралии, Китая, Кении и США, отобранных как из аллювия, так и из «базальтового матрикса» и пришел к выводу, что в образовании кристаллов корунда принимали участие, по крайней мере, два источника – весьма дифференцированные гранитоидный и карбонатный расплавы [5]. Невозможно объяснить простым фракционированием базальтового расплава при любых геологически возможных условиях появление среди дискретных вдулей таких акцессориев, как корунд и циркон, а среди сингенетичных включений в корундах – таких минералов, как рутил, циркон, альбит, цинксодержащий герцинит, колумбит, монацит, флюорит др.

Таким образом, J.Guo, Ю.С. Генштафт, а также G.M. Oakes, F.L. Sutherland рассматривают щелочные базальты в качестве «конвейера», доставлявшего корунды и некоторые другие мегакристаллы к дневной поверхности из гипотетических уровней в земной коре.

Очевидно, что абстрагирование от конкретных свойств среды, в которой развиваются те или иные процессы, изучаемые и теоретически анализируемые геологами, иногда приводят к сомнительным и даже ложным выводам, благодаря тому, что в этих выводах не были в должной мере учтены достижения современной петрологии и термобарогеохимии.

Успехи последнего десятилетия в области исследований физико-химических условий образования корунда и петрогенезиса сиенитовых магм вызвали необходимость пересмотра генезиса известных тайландских и австралийских месторождений сапфиров, традиционно относимых к формации щелочных базальтов [4].

Литература

1. Высоцкий С.В., Щека С.А., Нечаев В.П. и др. Первая находка сапфиров в кайнозойских щелочно-базальтовых вулканах Приморья // ДАН, 2002, том 387, № 6, с. 806-810.
2. Одариченко Э.Г., Рейф Ф.Г., Залищак Б.Л., Пахомова В.А. Генезис корунда

по термобарогеохимическим данным (месторождение Незаметнинское, Приморский край) // Вестник ДВО РАН. 2004. № 5. С. 110-121.

3. Родионов А.Я., Коновалова Т.И., Махов В.Г. и др. Кристаллизация корунда из газовой фазы в открытой и закрытой фторсодержащих системах // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск: Наука, 1988. с. 107 – 129.

4. Amour St.N., Linnen R.L. Microprobe analysis of melt inclusions in sapphires from Bo Phloi, Thailand. // Terra Nostra 99/6: ECROFI XV. Abstracts and Program. Potsdam. 1999. P. 6.

5. Guo J., O'Reilly S.Y. and Griffin W.L. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 122. p. 368-386.

6. Khanchuk A., Zalishchak B., Pakhomova V., Odarichenko E., Sapin V. Genesis and Gemmology of Sapphire from the Nezametnoye Deposit, Primorye Region, Russia // Australian Gemmologist, Vol. 21, 2003. p. 329-335.

**ФЛЮИДЫ РУДНЫХ И БЕЗРУДНЫХ КВАРЦЕВО-ЖИЛЬНЫХ ЗОН
СОВЕТСКОГО КВАРЦ-ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ,
ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ, РОССИЯ**

(данные исследования флюидных включений, S, C, He, Ar - изотопы, ICP-MS)

А.А.Томиленко¹, Н.А.Гибшер¹, В.Н.Реутский¹, Ю.В.Дублянский¹, Л.Далай²

¹Институт минералогии и петрографии СО РАН, ²Igg-CNR, Pisa, Italy

Советское месторождение является крупным месторождением золота на Енисейском кряже. За время эксплуатации с 1908 года добыто более 100 тонн золота (Русинова и др., 1999). На площади месторождения широко распространены кварцевые жилы и кварцево-жильные зоны различной мощности и протяженности, но золотоносные из них лишь единицы. Ранее проведенными исследованиями (Петровская, 1956; Богданович, 1962 и др.) установлено, что кварцево-жильные зоны Советского месторождения имеют сложное строение. Золотоносные участки этих зон перемежаются со слабо золотоносными или вообще не содержат золота. Выявлено также, что основная масса золота заключена в кварце и в меньшей степени в сульфидах.

Район месторождения сложен углеродсодержащими зелеными сланцами верхнепротерозойского возраста. Магматические породы распространены незначительно; в 2.5 км от месторождения выявлены диабазы, а ближайший гранитоидный массив расположен в 18 км.

Образцы кварца для исследования были отобраны из поверхностных и подземных горных выработок, а также керны скважин рудных и безрудных кварцево-жильных зон месторождения.

Результаты исследования

Среди первичных и первично-вторичных включений в безрудном кварце встречены существенно водные и углекислотно-водные включения. Количество последних не превышает 10-15 %.

В кварце золотоносных кварцево-жильных зон месторождения кроме существенно водных и углекислотно-водных включений (доля последних увеличивается до 35-40%) появляются азот-метан-углекислотные и азот-метановые включения.

Температура гомогенизации включений в кварце безрудных зон варьирует от 100 до 410 °С. Большая часть включений гомогенизируется в интервале температур от 250 до 350°С

В кварце золотоносных зон отмечены более высокие температуры, которые эпизодически достигали 450-500°С и более при гомогенизации как в жидкую, так и газовую фазы, хотя основная часть включений гомогенизировалась также в интервале температур от 250 до 350°С.

Концентрация солей водной фазы включений в кварце из безрудных зон составляла в основном 4-8 мас.%, NaCl-экв., а во включениях в кварце из рудных зон она достигала 15-25 мас.%, NaCl-экв.

Согласно данным, полученным по флюидным включениям в кварцах с помощью ICP MS анализа, флюиды рудных зон по сравнению с безрудными характеризуются положительной европиевой аномалией (Рис.1).

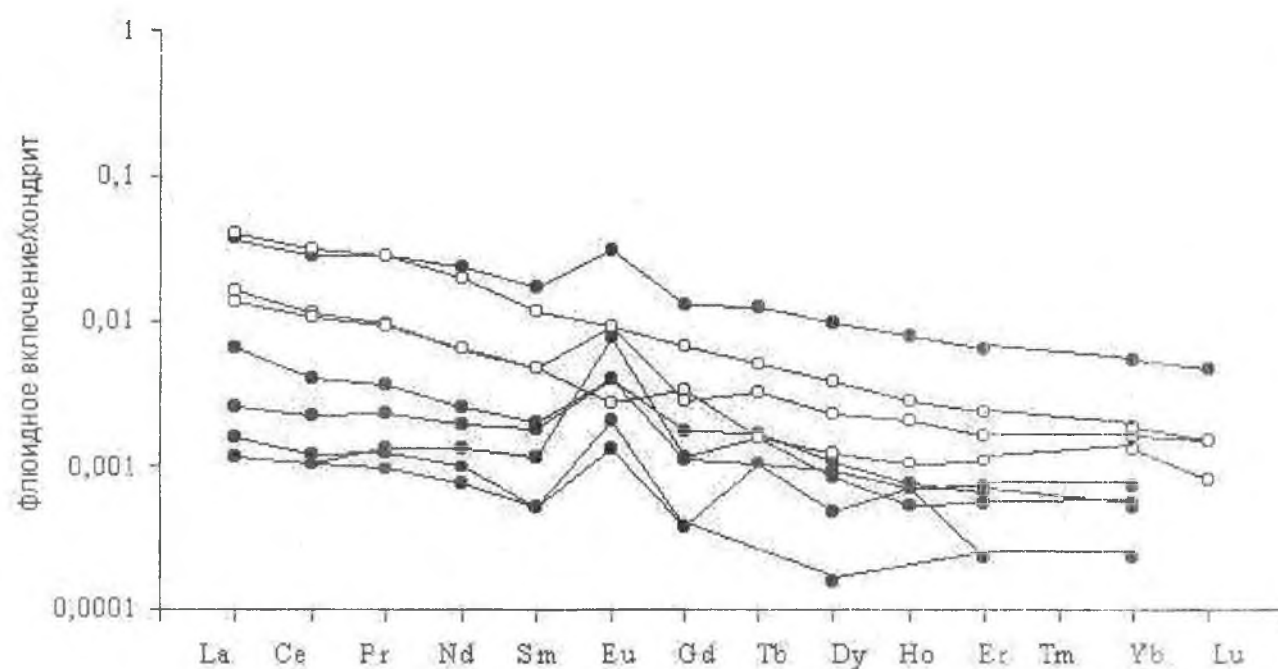


Рис. 1. Спайдеграмма нормированных к хондриту содержаний редкоземельных элементов во флюидных включениях в кварце из рудной (залитые кружки) и безрудной (пустые кружки) зон Советского кварц-золоторудного месторождения.

Во флюидных включениях из самородного золота (по данным газовой хроматографии) содержание CO₂ колеблется от 29.0 до 62.0 мол.%, а в золотоносном

кварце - от 18.0 до 41.0 мол.%. В незолотоносном кварце содержание углекислоты значительно меньше – от 2.7 до 7.5 мол.%.

КР-спектроскопические исследования индивидуальных включений показали, что в кварце из рудных зон отдельные порции флюида были обогащены помимо углекислоты метаном и азотом. Содержание последних в рудных зонах достигало 83.6 мол.% и 66.4 мол.%, соответственно. В кварцах из безрудных зон содержание метана и азота значительно ниже 10 мол.%.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов, как рассеянных во вмещающих породах, так и сконцентрированных в кварцево-жильных зонах месторождения, близки. Для пирита значения $\delta^{34}\text{S}$ располагаются в интервале между +13.3 и +17.9‰, а для пирротина и арсенопирита соответственно между +12.9 и +19.9‰ и +14.8 и 16.5‰. Это позволяет предположить, что существовал единый коровый источник серы.

Изотопы углерода углекислоты и метана из флюидных включений в кварце из рудных и безрудных зон существенно различаются. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) углекислоты флюидов рудных зон меняется от -4.9 до +5.2 ‰, VPDB, а в безрудных - от -8.1 до -10.2 ‰, VPDB, (Рис. 2).

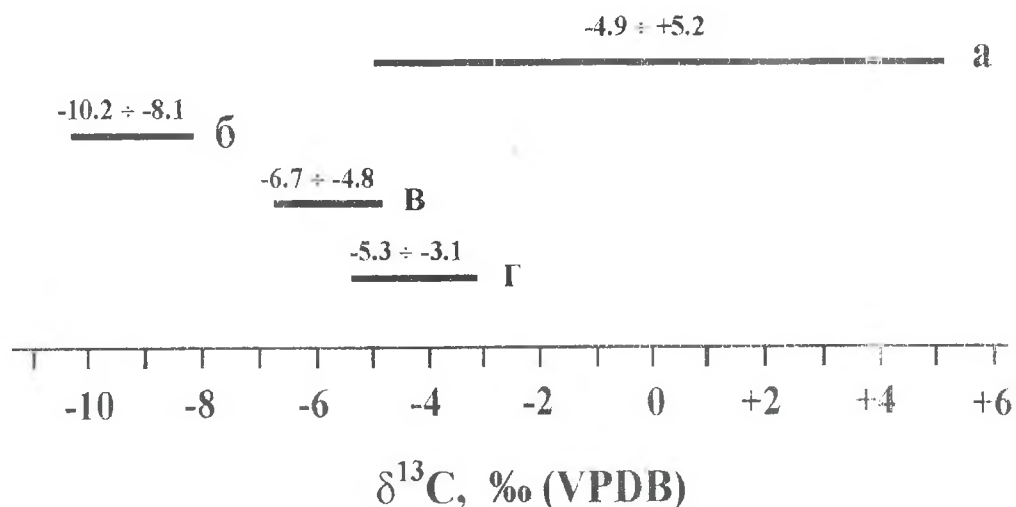


Рис. 2. Изотопный состав углерода углекислоты флюидных включений в кварце из рудных (а), безрудных (б) кварцево-жильных зон, кальцита и доломита из пострудных кварц-карбонатных прожилков (в) и подстилающих известняков (г) Советского кварц-золоторудного месторождения.

Изотопные отношения ($^3\text{He}/^4\text{He}$) во флюидных включениях в кварце из рудных и безрудных зон месторождения составляют 0.05 и 0.02 раз по сравнению с воздушным отношением, соответственно. Эти отношения можно интерпретировать как типичный коровый источник (Torgersen et al., 1982).

Проведенное $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ датирование серицитов из вмещающих пород, рудных и безрудных кварцево-жильных зон Советского месторождения показало, что время формирования рудных зон составляет 729.6 ± 1.5 млн. лет. Полученный возраст совпадает с возрастом тектоно-магматической активизации Северной части Енисейского кряжа, о чем свидетельствует возраст ближайших гранитоидов Татарско-Аяхтинского комплекса от 760 до 630 млн. лет (Верниковская и др., 2004)

Обсуждение результатов

Широко распространенные безрудные кварцевые жилы и кварцево-жильные зоны месторождения формировались при температурах ниже 410°C из слабосоленых, преимущественно водных флюидов. Полученные температуры и солености близки параметрам, которые характерны для зеленосланцевого метаморфизма. Такой флюид мог образоваться при дегидратации и декарбонатизации вмещающих пород.

В рудных кварцево-жильных зонах важное значение имела более поздняя наложенная гидротермальная деятельность, активную роль в которой играли флюиды, поступающие по зонам глубинных разломов. Эти флюиды имели более высокую температуру и повышенную соленость (до 20-25 мас.%, NaCl экв.). Здесь же активную роль играл флюид, обогащенный углекислотой, метаном и азотом. Установлена зависимость между продуктивностью кварца и изотопными характеристиками захваченных им флюидных включений. При содержании золота в кварце в десятки г/т изотопный состав углерода CO_2 флюида достигает +5.2‰. В кварцах безрудной зоны с содержанием золота менее 0.1 г/т изотопный состав углерода CO_2 более легкий (от -8.1 до -10.2 ‰, VPDV).

Утяжеление углерода CO_2 флюидов рудных зон, скорее всего, связано с поступлением в зоны рудоотложения более восстановленных флюидов, обогащенных CH_4 . Поступающий в рудоносные зоны метан обогащается легким изотопом углерода (значение $(\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4})$ составило -33.0 ‰), а углекислота, соответственно, утяжеляется изотопом ^{13}C до +5.2 ‰. Узкий интервал изотопного состава углерода CO_2 флюидов безрудных зон, вероятнее всего, свидетельствует об местном источнике углерода, а широкие вариации $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ флюидов в рудных зонах Советского месторождения

обусловлены вовлечением в минералообразующую систему углерода из разных источников осадочной толщи.

Исходя из результатов изучения флюидных включений, можно предположить, что часть флюидов рудных зон образовалась в результате термического воздействия не вскрытых интрузий на первично-осадочные породы с линзами известняков. При этом энергетический вклад этих интрузий в процесс метаморфизма вмещающих пород был значительно существеннее, чем вещественный. Можно допустить, что при поступлении в зону рудоотложения горячих растворов из боковых вмещающих пород начали дополнительно извлекаться рудные компоненты, в том числе и золото. На интенсивный обмен минералообразующего флюида с вмещающими породами рудных зон указывает присутствие в нем ощутимых концентраций CH_4 и N_2 , а также значительное обогащение CO_2 , по сравнению с безрудными зонами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-05-64283).

Литература

Богданович В.А. Новые данные о строении Советского золоторудного месторождения //Геология и геофизика, 1962, № 7, с. 87-96.

Верниковская А.Е., Верниковский В.А., Вингейт М.Т.Д., Попов Н.В., Яснев А.М. Древнейшие гранитоиды Заангарья Енисейского края.//Доклады академии наук, 2004, т.397, № 2, с. 225-230.

Петровская Н.В. Некоторые особенности внутрирудного метаморфизма золото-кварцевых жил на примере месторождений Енисейского края //Отдел технической информации. Тр. Института "НИГРИЗОЛОТО", М., 1956, вып. 21, с.3-45.

Русинова О.В., Русинов В.Л., Абрамов С.С., Кузнецова С.В., Васюга Ю.В. Околорудные изменения пород и физико-химические условия формирования золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский край, Россия) //Геология рудных месторождений, 1999, т. 41, № 4, с. 308-328.

Torgersen T., Jenkins W.J. Helium isotopes in geothermal systems: Iceland, The Geysers, Raft River and Streatboat Springs //Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, v. 46. p. 739-748.

СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ AU-SB МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Борисенко А.С., Айриянц А.А., Боровиков, А.А., Наумов Е.А., Павлова Г.Г.

(ИГ СО РАН, г.Новосибирск), Анисимова Г.С. (ИГАБМ СО РАН, г.Якутск)

Золото-сурьмяные месторождения представляют своеобразную группу золоторудных объектов, существенно отличающихся от других типов золотого оруденения по минеральному составу руд и геологическим условиям проявления (Бергер, 1978). Они, как правило, представлены жилами или штокверками кварц-антимонитового состава локализованными среди березитизированных углистых терригенных отложений. Главными минералами руд являются антимонит (в жилах), пирит и арсенопирит (в околорудных метасоматитах). Иногда в связи с проявлением более поздних гидротермальных процессов в них в значительных количествах появляются ассоциации сурьмяных сульфосолей (халькостибит, цинкениит, буланжерит, тетроздрит) и сульфидов (галенит, халькопирит, сфалерит), замещающих ранний антимонит.

Несмотря на хорошую изученность геологического строения Au-Sb месторождений, вещественного состава руд и околорудных метасоматитов, эндогенной зональности месторождений и т.д., многие проблемы их генезиса освещены весьма слабо, в том числе и состав и металлоносность рудообразующих растворов и их происхождение.

Изучением флюидных включений в минералах руд Au-Sb месторождений (Бергер, 1978; Манучарянц и др., 1979; Дистанов и др., 1977, Kontak et al., 1996; и др.) показано, что они формировались при температурах 350 – 100°C из слабо концентрированных (до 5 – 8 % NaCl-экв.) растворов, обогащенных углекислотой (3 m и выше), и давлениях от 1 – 2 кбар до 100 – 50 бар. Отложение антимонита происходило при температурах 220 – 100°C. Рудообразующий флюид, как правило состоял из слабоконцентрированного раствора и обособленной газовой фазы, в которой резко преобладала углекислота ($\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$). Проявление в золото-сурьмяных рудах поздних наложенных сульфидно-сульфосольных парагенезисов связано с поступлением в зону рудоотложения высококонцентрированных (до 30 % NaCl-экв.) хлоридных растворов с принципиально иным солевым составом (NaCl, FeCl₂, CaCl₂ и др.).

Для выяснения особенностей состава и металлоносности рудообразующих растворов золото-сурьмяного оруденения авторами проведено изучение методом КР-спектроскопии газовой фазы индивидуальных флюидных включений в кварце рудных жил Сарылахского (Якутия), Удерейского (Енисейский край) и Апрельковского (Вост. Забайкалье) месторождений, и ICP-MS-LA анализ флюидов Сарылахского и Апрельковского месторождений (табл. 1, 2). Главными компонентами рудообразующих растворов, содержание которых рассчитано через концентрацию Na определенной криометрическим методом, являются Na и K, а также Fe, Mn и Zn. Достаточно высокие содержания в растворах определены и для основных компонентов руд Sb и As (до $n \cdot 0,1$ мас.%). Золото отмечается в количествах $n \cdot 1$ мг/кг ($n \cdot 10^{-6}$ т), серебро – $n \cdot 10$ мг/кг ($n \cdot 10^{-5}$ т). Характерно присутствие в растворах W, Bi, Cu. Концентрация элементов в газовой

Таблица 1. Содержание рудных и петрогенных элементов в растворах флюидных включений в кварце Au-Sb месторождений по данным анализа ICP-MS-LA (в масс.%).

Месторождение		Сарылахское		Апрельковское		
Фазовый состав		Р-Р + Г	Р-Р + Г	Р-Р + Г	Р-Р + Г	Ж _{CO2} + Г
Элементы	Na	2,4	2,4	9,0	9,0	0,04
	K	0,4	0,9	1,4	0,4	0,0006
	Ca	0,09	0,07	0,02	0,006	0,0003
	Mn	0,02	0,05	0,4	0,2	0,001
	Fe	>0,1	>0,1	0,2	0,4	0,009
	Zn	1,1	0,5	0,5	0,2	0,001
	Cu	0,13	0,02	0,02	0,02	0,002
	As	0,3	0,12	>0,2	>0,2	0,2
	Rb	0,002	0,009	0,007	0,003	0,0002
	Sr	0,009	0,03	0,09	0,09	0,001
	Ag	0,004	0,002	0,003	0,002	0,00002
	Sb	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2	0,05
	Cs	0,0011	0,0003	0,03	0,05	0,00006
	Ba	0,008	0,008	0,003	0,004	0,00008
	W	0,004	0,0	0,0006	0,0013	0,00002
	Au	0,002	0,0004	0,0008	0,00013	0,0
Bi	0,0005	0,09	0,001	0,0003	0,00002	

фазе на несколько порядков ниже, чем в растворах (Апрелковское месторождение), при этом наибольшие концентрации в газовой фазе отмечаются для As и Sb.

Состав газовой фазы рудообразующих флюидов месторождений Удерейское, Апрелковское, Кускунуг и др. характеризуется преобладанием CO_2 ($\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$). Для Сарылахского месторождения характерно присутствие метана (табл. 2, рис. 1). В наибольших количествах он отмечается во включениях на глубоких горизонтах месторождения и отсутствует на верхних, что, вероятно, связано с его окислением.

Таблица 2. Состав газовой фазы флюидных включений в кварце месторождения Сарылах по данным КР-спектроскопии (в мол.%)

№ пробы	абс. отм., м	2-х фазные включения (ж>г)			Газовые включения (г>ж)		
		CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2	CH_4
346	830	69,5	30,5	0	97,5	2	0,5
346	830	94,2	5,8	0	77,8	21,6	0,6
180	782	-	-	-	88,2	11,8	0
180	782	-	-	-	53,4	46,6	0
703	600	0	96,9	3,1	89,6	9,3	1,1
703	600	-	-	-	82,8	13,9	3,3
900	440	72,4	24,9	2,7	92,4	6,9	0,7
720	380	0	96,3	3,7	0	95,2	4,8

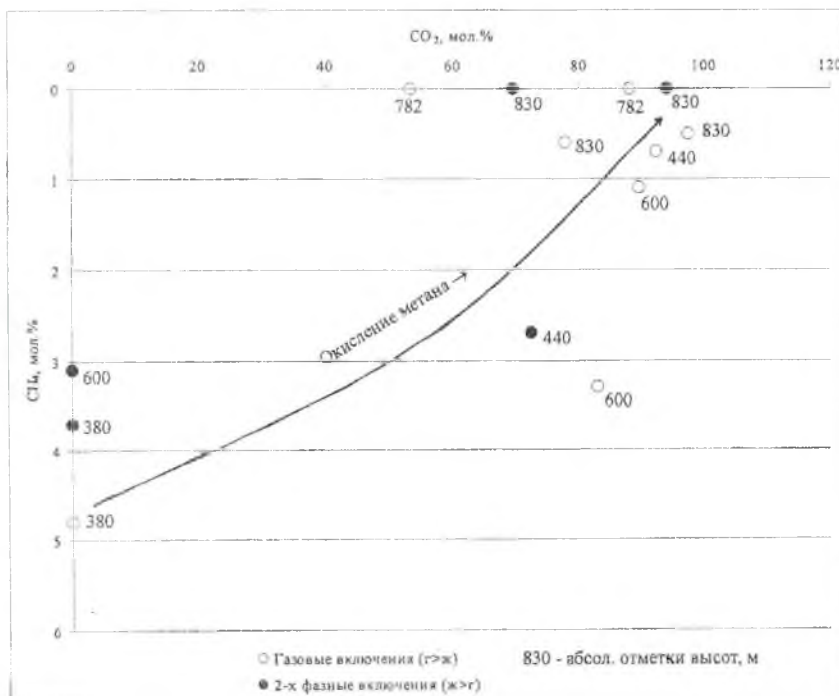


Рис. 1. Состав газовой фазы флюидных включений в кварце на разных горизонтах Сарылахского месторождения.

Для месторождений Сарылах и Удерей был изучен изотопный состав С, Н, О и Не флюидных включений в кварце. Вскрытие включений для отбора газов для изотопных исследований осуществлялась методами дробления и декрипитации при нагреве проб. Аналитические работы проводились в лаборатории геохронологии и геохимии изотопов Геологического института КНЦ РАН на масс-спектрометрах МИ-1201 и МИ-1201 ИГ (Каменский И.Л.), ДВГИ ДВО на масс-спектрометре Finnigan – MAT 252 (В.Н. Реутский, А.В. Игнатьев) и ОИГТМ СО РАН (В.Н. Реутский). Результаты представлены в табл. 3. Здесь же приведены для сравнения литературные данные по аналогичным объектам.

Таблица 3. Изотопный состав (в ‰) С, Н и О флюидных включений в кварце Au-Sb месторождений

Месторождение	CO ₂		H ₂ O	
	δ ¹³ C (PDB)	δ ¹⁸ O (SMOW)	δ ¹⁸ O (SMOW)	δD
Сарылахское (Якутия)	-13,0; -14,3	10,7	4,5	-173,5
Удерейское (Енисейский кряж)	-5,3 ÷ -5,7	15,9; 16,8	2,7; 3,6	-147
Апрелковское (Вост. Забайкалье)	-7,0	13,4	1,0	-
Кускунугское (Тыва)	-6,2	9,6	7,2	-
Сноубёрд (Канада)*	-8,6 ÷ -10,7	-	13,2±1,5	-136 ÷ -142
Стюард Лейк (Канада)**	-	-	10,3 ÷ 13,3	-139
Вест Гор (Канада)***	-19,5 ÷ -22,6	-	9 ÷ 15	-42 ÷ -64

* - по данным Madu et al., 1990; ** - Nebitt et al., 1989; *** - Kontak et al., 1996

Проведенные исследования показали, что рудообразующие флюиды рассматриваемых месторождений имеют коровое происхождение, на что указывают низкие значения ³He/⁴He: < 0,33·10⁻⁶ (Сарылахское месторождение). Изотопный состав углерода CO₂ из флюидных включений колеблется от -5,6 до -14,3 ‰ (PDB). Причем наиболее низкие значения (-13,0; -14,3‰) характерны для месторождения Сарылах, что может быть связано с окислением до CO₂ метана, содержащего углерод обогащенный легким изотопом. С этим же фактором, вероятно, связаны низкие значения δD (табл. 3). Как и для углерода, окисление метана, содержащего водород обогащенный легким изотопом, до CO₂ и H₂O неизбежно приводит к снижению значений δD

рудообразующих растворов. Такой изотопный состав водорода флюида характерен и для золото-сурьмяных месторождений других регионов (Madu et al., 1990; Nesbitt et al., 1989 и др.). Роль других факторов, приводящих к резкому снижению δD флюидов (например, разбавление их метеорными водами) маловероятна и не согласуется с изотопным составом кислорода ($\delta^{18}O$ – 2,7 – 13,3 ‰, табл. 3).

Таким образом полученные данные свидетельствуют о том, что рудообразующие флюиды Au-Sb месторождений имеют коровое происхождение, характеризуются низкими концентрациями солевых компонентов и резко обогащены углекислотой. На глубоких горизонтах (Сарылахское месторождение) флюиды обогащены метаном, с окислением которого связана специфика изотопного состава углерода и водорода рудообразующих растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 04-05-64399, 03-05-65056, 04-05-64485)

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОЙ И УРАНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ АЛДАНА (РЕСПУБЛИКА САХА, ЯКУТИЯ).

А.Н. Краснов¹, Т.Л. Крылова¹, Е.О. Грознова¹, В. Ю. Прокофьев¹, Т. Ломм²

¹ИГЕМ РАН, г. Москва, Россия; ²Университет им. А.Пуанкаре, г. Нанси, Франция

Уникальность Центрально-Алданского золото-уранового рудного района (республики Саха, Якутия) состоит в пространственном совмещении золотой и урановой минерализации, генетически связанных с щелочным магматизмом мезозойского возраста (Казанский и др., 2004). В то же время данных об условиях формирования этих двух типов оруденения для Алданского щита крайне мало и все они характеризуют в основном температурный режим. Авторами настоящего сообщения получена информация о составе флюидов при образовании эндогенной золотой и урановой минерализации путем изучения флюидных включений (ФВ) в минералах золотого месторождения Самолазовское, расположенного в южной части Центрально-Алданского района.

Месторождение приурочено к скарнам на контакте сиенитов юрского возраста с нижнекембрийскими доломитами. Наиболее ценные промышленные руды с содержанием золота от первых г/т до 600 г/т сосредоточены в коре выветривания месторождения. По нашим данным, в первичных рудах месторождения существует следующая последовательность формирования минеральных ассоциаций: 1 - скарновая с содержанием золота не более 0.2 г/т; 2 - кварц-флюоритовые жилы с содержанием золота 0.02-0.05 г/т; 3 - беризитоподобные метасоматиты с локализованными в них прожилками и значительно более высокими содержаниями золота до 5 г/т; 4 - прожилково-вкрапленная урановая минерализация.

Первичное золотое оруденение месторождения Самолазовское связано с беризитоподобными метасоматитами, в которых локализованы кварц-анкеритовые прожилки. Рудные минералы, составляющие 3-5 % объема руды (редко до 20 %), представлены пиритом, блеклыми рудами (теннантитом и тетраэдритом), сфалеритом, марказитом, халькопиритом и галенитом. Менее распространены борнит, ковелин, пирротин, сульванит, молибденит.

Прожилково-вкрапленная урановая минерализация представлена уранинитом, настураном и коффинитом, ассоциирующими с марказитом, кварцем, флюоритом и кальцитом. Содержание U, по данным РФА, варьирует от 3 до 120 г/т (в среднем 15-20

г/т). Для урановой минерализации характерно широкое распространение и незначительные концентрации.

Исследования индивидуальных ФВ проводилось методами микротермометрии в секторе минераграфии ИГЕМ РАН на термокриокамере "Linkam-THMSG 600" с объективом 80^x фирмы "Olimpus". Дополнительно валовый состав включений был изучен методом газовой хроматографии в ГЕОХИ РАН (аналитик О.Ф. Миронова, хроматограф «Цвет 100М»). Впервые для месторождений Центрально-Алданского района состав растворов и газовой фазы индивидуальных ФВ был изучен методом Рамановской спектроскопии. Анализы выполнены в лаборатории G2R университета им. А. Пуанкаре (Нанси, Франция) на приборе DILOR XY. Изучены первичные и вторичные ФВ в кварце из кварц-сульфидных прожилков золоторудной минеральной ассоциации и в кварце из прожилков с повышенным содержанием урана. Генетическая классификация включений проводилась согласно критериям Э. Реддера (Roedder, 1984).

При комнатной температуре в кварце золоторудной ассоциации наблюдаются первичные включения трех типов: трехфазные (газ+раствор+жидкая углекислота), Двухфазные (газ + раствор) и однофазные ФВ. Однофазные ФВ локализованы в зонах роста совместно с двухфазными, т.е. были захвачены одновременно, что свидетельствует о существовании гетерогенного флюида. Вторичные включения имеют состав газ+раствор.

Растворы первичных двухфазных и трехфазных ФВ имеют температуры плавления эвтектики (Т пл. эвт.) -33/-21,4⁰С, которые принято считать характерными для растворов Na-Cl, однако растворение солей в интервале от 0 до +32⁰С указывает на присутствие в растворах бикарбонат- или сульфат-ионов (Борисенко, 1974). Более высокие значения Тпл. эвт.=-19.6/-14.1⁰С характерны как для растворов K-Cl, так и для растворов, содержащих бикарбонат- или сульфат-ион и однозначно не интерпретируются. Концентрация варьирует от 11.7 до 0.4 мас. % экв. NaCl. Углекислота в трехфазных ФВ плавится в интервале от -60.9 до -57.2⁰С, гомогенизируется, как правило, в газ при T=11-12⁰С.

В большинстве двухфазных ФВ фаза жидкой углекислоты в виде тонкой каймы, невидимой визуально, появляется при охлаждении образца в процессе криометрии. О ее присутствии свидетельствует замерзание в интервале -100/-120⁰С и плавление при температурах -60.8/-58⁰С, тогда как гомогенизация не видна, т.е. происходит в газ.

Существенное уточнение состава первичных двухфазных ФВ было получено методом Рамановской спектроскопии. В растворах обнаружены бикарбонат-ион (от

менее 0.05 до 0.13 мол. %, рассчитано для 0.5М раствора NaCl) и заметные количества иона SO_4^{2-} , что подтверждает предположения, сделанные по результатам криометрии. В газовой фазе малоплотных ФВ, в которых криометрей углекислота не установлена, обнаружены CO_2 (97-95 мол.%), CH_4 (менее 0.1 мол.%), азот (1.5-2.5 мол. %) и H_2S (0.2-0.1 мол.%).

Однофазные ФВ содержат жидкую углекислоту ($T_{пл}=-57.2$, $T_{гом}=-14.0$, плотность - $1.004г/см^3$).

Таким образом CO_2 в составе флюидов присутствует постоянно и варьирует лишь ее концентрация. По-видимому, состав растворов в течение всего процесса формирования прожилков оставался постоянным и менялось лишь соотношение компонентов раствора.

По данным хроматографического анализа основным компонентом флюидов является вода (до 94 мол.%). В газовой фазе присутствуют также углекислота (до 5.1 мол.%), азот (до 0.9 мол.%) и метан (до 0.05 мол.%). Следует отметить, что, результаты, полученные Рамановской спектроскопией и газовой хроматографией совпадают в той степени, в какой это возможно учитывая специфику методов. По данным обоих методов преобладающими компонентами, помимо воды являются CO_2 и азот.

Таблица Результаты изучения флюидных включений в кварце из руд месторождения Самолазовское.

№	п	Фазы	T _г	T _э	T _{пл.л.}	С	T ₁	T _{пл.СО₂}	T _{г.СО₂}	
Включения в золоторудном кварце										
ANS-1	п	10	г+r+ СО ₂ ж	347/320	-16,7/-18,1	-8,0/-4,7	11,7/7,5	7,2/5,9	-57,6/-57,0	21,4/19,3 → ж
С-7	п	5	г+r	330/322	-14,1/-17,6	-7,5/-0,2	11,1/0,4	9,9/4,5	-58,6/-57,1	-
С-7	п	2	Г	-	-	-	-	-	-57,3/-57,2	-13,9/-14,0 → ж
446	п	6	г+r	327/306	-16,4/-19,6	-0,6/-0,2	1,05/0,4	-	-	-
729/108	п	2	г+r	321/317	-21,7/-22,3	-7,5/-7,0	11,1/10,5	14,0/11,0	-	-
С-13	п	16	г+r	300/228	-11,2/-28,1	-8,5/-3,0	12,3/4,9	17,1/9,8	-60,9/-58,9	-
С-14	п	5	г+r	308/311	-16,7/-24,8	-6,5/-4,9	9,9/7,7	7,8/6,5	-58/-59,8	-
С-14	п	26	г+r	311/300	-24,0/-25,0	-	9	7,8	-	-
С-14	п	3	г+r+ СО ₂ ж	310Г	-23/-24	-6,5/-6,4	8	6,5	-59,0/-58,9	11,8 → г
Сам51	п	6	г+r	260/255	-30/-33	-7,5/-7,0	7	4,6	-	-
729/108	в	2	г+r	178/163	-21,1/-21,9	-3,8/-3,6	6,2/5,9	-	-	-
Включения в урановорудном кварце										
445	п	5	г+r	206/149	-24/-24,5	-5,5/-5,4	8,6/8,4	-	-	-
S-01-20	п	4	г+r	203/199	-18,3/-23,2	-4,6/-3,8	7,3/6,2	16,3/8,4	-	-
S-01-30	п	8	г+r	195/170	-20/-24,3	-2,7/-2,5	4,5/4,2	-	-	-
492	п	6	г+r	189/179	-16,4/-20	-4,9/-2,8	7,7/4,7	12,0/3,0	-	-

Примечания: п- количество, проанализированных включений; T_г- температура гомогенизации включений, °С; T_э- температура плавления эвтектики, °С; T_{пл.л.} - температура плавления льда, °С; С – концентрация растворов в мас. %, экв. NaCl; T₁ - T_э- температура растворения гидратов солей, °С; T

пл. CO_2 - температура плавления CO_2 , $^{\circ}\text{C}$; Т г. CO_2 - температура гомогенизации CO_2 , $^{\circ}\text{C}$; п- первичные ФВ; в – вторичные ФВ; г- газ; р-раствор; ж – жидкость.

Для кварца, содержащего реликты гетерогенного флюида, по методу В.А. Калюжного (Калюжный, 1982) рассчитано давление, которое для температуры 311°C составило 250 бар. Гомогенизация углекислоты в газовую фазу также свидетельствует, что формирование золотого оруденения происходило при невысоком давлении.

Вторичные включения имеют двухфазный состав газ + раствор, Тпл. эвт. = - $21.9/-21.1^{\circ}\text{C}$, характерные для растворов NaCl, и концентрацию 6.2-5.9 мас.%, экв. NaCl. В растворах вторичных ФВ по данным Рамановских анализов также присутствуют бикарбонат- и сульфат-ионы, тогда как для газовой фазы характерны CO_2 (до 97 и более мол.%) и азот (до 2.5 мол.%). Метан и сероводород не обнаружены. Интересным для этой генерации ФВ является присутствие молекулярного водорода (до 0.5 мол.%), который является чужеродным компонентом при таком составе флюида.

Первичные ФВ в кварце урановорудной ассоциации имеют двухфазный состав газ+раствор. Большой разброс Т пл. эвт. от -38 до -16°C говорит о значительных вариациях состава растворов. Концентрация меняется от 4.2 до 8.4 мас.% экв. NaCl.

Исследования этих ФВ методом Рамановской спектроскопии не проводились, но дополнительную информацию дают вторичные ФВ с молекулярным водородом в кварце золоторудных прожилков. Молекулярные H_2 и O_2 , обнаруживаются обычно в составе ФВ в минералах урановорудных стадий на многих урановых месторождениях несогласия в Канаде (Freiberger, Cuneo, 2003; Derome et al., 2003) и Карку в Приладожье, на месторождениях Стрельцовского рудного поля (Krylova et al., 2003) и других. Появление их обусловлено радиолизом воды под действием радиоактивного излучения. Продукты радиолиза могут образоваться внутри включения если растворы содержат какое-то количество урана или могут быть захвачены в процессе роста кварца при циркуляции минералообразующих растворов через зону урановой минерализации. В настоящее время недостаточно ясны многие аспекты этого явления, в частности нестехиометрическое соотношение продуктов радиолиза в вакуолях. В то же время для многих месторождений статистически установлено, что признаком бедных урановых руд является преобладание H_2 , тогда как ФВ в минералах из богатых урановых руд содержат преимущественно O_2 . Тгом вторичных ФВ соответствуют Тгом включений в кварце урановорудной ассоциации. Следовательно вторичные ФВ в золоторудном кварце характеризуют растворы урановорудного процесса.

Таким образом, формирование первичной золоторудной минерализации происходило при температурах 350-250⁰С в существенно водной среде из натриевых хлоридно-сульфатно-бикарбонатных растворов в присутствии CO₂, N₂, CH₄ и H₂S. Заметное понижение температуры плавления CO₂ с падением общей температуры флюидов, связанное с возрастанием концентрации газов-примесей, по данным хроматографии, обусловлено увеличением концентрации CH₄ и коррелируется с повышением содержания Au в рудах. Совместное присутствие иона SO₄²⁻ в растворе и H₂S в газовой фазе указывает на неустойчивость окислительно-восстановительного потенциала флюидов. Не исключено, что именно изменение Eh являлось основным фактором отложения первичного золота.

Формирование урановой минерализации происходило при более низких температурах 200-180⁰С из Na- хлоридно-сульфатно-бикарбонатных растворов, аналогичных растворам, сформировавших золотос оруденение. Вторичный характер включений с молекулярным водородом однозначно указывает на то, что на Самолазовском месторождении урановая минерализация отлагалась после завершения формирования золотой минерализации. По-видимому, такие взаимоотношения между золотой и урановой минерализацией мезозойского возраста характерны для всех типов месторождений Центрально-Алданского района.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-05-65119 и 04-05-64407).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисенко А.С. О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений в минералах // Доклады АН СССР. 1974, т. 214, № 4, сс. 917-920.

Казанский В.Н. Уникальный Центрально-Алданский золото-урановый рудный район (Россия) // Геология рудных месторождений. 2004, т. 46, №3, сс.197-211.

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

Миронова О. Ф., Наумов В. Б., Салазкин А. Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия. 1992. №7. Р. 979-991.

Freiberger R and Cuney M. New evidence for extensive fluid circulations within the basement in relation to unconformity type uranium deposit genesis in the Atabasca basin,

Saskatchewan, Canada. Proceedings of an International conference "Uranium Geochemistry 2003", Nancy, France, 2003, p. 151-154.

Derome D., Cathelineau M., Cuney M., Farbe C. Reconstitution of the P, T, X characteristics of paleofluids McArthur River unconformity- type uranium deposit (Saskatchewan, Canada). Proceedings of an International conference "Uranium Geochemistry 2003", Nancy, France, 2003, p. 141-144.

T.L. Krylova, A.P. Aleshin, V.I. Velichkin, M. Cuney, J. Pironon, A. Chabipon & B. Poty - Physico-Chemical conditions of uranium ore formation at the Streltsovskoye and Antei deposits (Eastern Transbaikalie, Russia). Материалы международной конференции "Uranium geochemistry 2003: Uranium Deposits - Natural Analogs - Environment", Nancy-France, 2003, p. 205-208.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЕК ИЗ СРЕДНЕЮРСКИХ БАЗАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗОЛОТОНОСНОГО РОССЫПЕПРОЯВЛЕНИЯ БЕЗДУБОВО

Н. В. Сокерина¹, Ю. В. Глухов¹, Э. С. Щербаков²

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

² Коми государственный педагогический институт, Россия

В процессе работы нами были изучены, базальные грубообломочные среднеюрские осадки Сысольской структуры, относимые к региональному стратиграфическому подразделению - сысольской свите (J₂ss) [1]. Ранее в них были обнаружены золото, платина, алмаз и его спутники [2, 3]. Очевидно, что восполнение пробелов в изучении вещественного состава этих псефитов может помочь в вопросах происхождения высокоценных минералов в регионе. Цель данной работы заключалась в изучении вещественных характеристик галечного материала из аллювиальных среднеюрских осадков россыпепроявления н.д.Бездубово (Койгородский р-он, Республика Коми).

Материалом для работы послужили гальки среднеюрских псефитов размерностью более 1 см и общей массой около 40 кг, которые при полевых работах в 2003 г. в Бездубово были извлечены из промытых базальных золотоносных осадков (общий объем ~ 0.5 м³, общая масса ~ 900 кг), пересеченных тремя шурфами с общим сечением около 5 м². Для работы использована полученная квартованием 1/64 часть (640 г, N = 224) от первоначальной массы галек.

По составу пород гальки Бездубово были подразделены на шесть разновидностей, имеющих различное представительство (рис. 1).

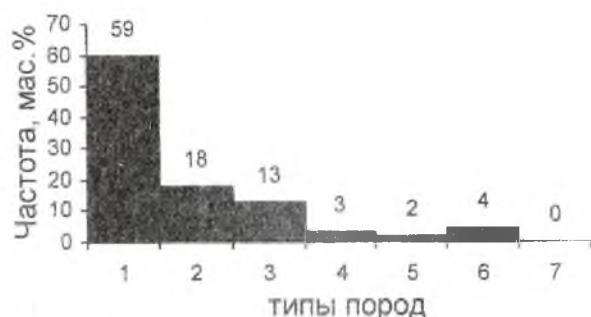


Рис. 1. Распределение галек по литологической принадлежности россыпепроявления Бездубово (N=223): 1 - кварц, 2 - кремни, 3 - кварциты, 4 - кварцито-песчаники, 5 - опокоподобные биолиты с фораминиферами, 7 - оксигидроксидножелезистые линзовидные песчаники, 6 - все остальные типы пород.

По данным химического анализа первые пять групп пород (которые вместе составляют 92 мас.%) можно охарактеризовать как существенно кремнистые (таблица). Содержание SiO_2 в этих наиболее часто встречаемых породах варьирует в интервале от 92 до 98 мас.%. Основными примесями являются алюминий и железо, образующих оксидные концентрации от десятых до первых мас.%. В небольших количествах встречаются калий, натрий, титан, марганец и фосфор, оксидные концентрации которых изменяются в диапазоне от тысячных до химического анализа. Важной чертой галек Бездубово является практически полное отсутствие карбонатных пород. Исключение составляет состав одной гальки из пятой группы, в которой как выражение частичной сохранности изначально карбонатных раковин фораминифер фиксируется содержание CO_2 в количестве 0.4 мас.%.

Таблица

Химический состав галечных пород, мас.%

Комп онент	Номера проб									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	97.67	97.66	94.48	96.95	96.71	92.43	97.15	96.83	92.62	97.28
TiO_2	0.01	0.02	0.08	0.11	0.03	0.22	0.13	0.04	0.18	0.06
Al_2O_3	0.38	0.78	2.00	0.86	1.29	3.98	1.29	0.89	3.52	0.96
Fe_2O_3	0.22	0.29	1.77	0.34	0.18	0.35	0.26	0.37	0.80	0.36
MnO	0.001	0.001	0.01	0.001	0.003	0.004	0.004	0.001	н.обн	0.004
CaO	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
MgO	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
K_2O	0.06	0.19	0.44	0.14	0.20	0.29	0.08	0.06	0.07	0.10
Na_2O	0.07	<0.05	0.11	0.07	0.07	0.05	0.07	<0.05	0.84	<0.05
P_2O_5	<0.005	<0.005	0.06	0.011	0.008	0.053	0.013	0.013	0.07	0.016
П.п.п.	н.обн.	0.84	0.80	<0.5	<0.5	1.50	0.51	0.77	1.46	<0.5
Сумма	98.54	100.00	100.04	99.06	99.17	99.00	99.68	99.24	100.28	99.39
FeO	<0.25	0.45	1.24	0.28	<0.25	<0.25	<0.25	0.26	0.29	<0.25
H_2O^*	н.обн.	<0.1	0.25	н.обн	<0.1	<0.1	<0.1	0.12	0.29	<0.1
CO_2	<0.1	<0.1	н.обн.	<0.1	<0.1	н.обн	<0.1	<0.1	0.40	<0.1

Примечание. Внизу под строкой "П.п.п." (потери при прокаливании) приведены сведения по дополнительному определению содержания ряда компонент. Полное обозначение проб: 1 – пр.1895-БЕЗ-03, кварц "жилый", молочно-белый; 2 – пр.1903-БЕЗ-03, кремнь черный, фтанитоподобный; 3 – пр.1893-БЕЗ-03, кремнь светло-коричневый; 4 – пр.1894-БЕЗ-03, кварцит темно-коричневый; 5 – пр.1905-БЕЗ-03, кварцито-песчаник белый, полосчатый; 6 – пр.1897-БЕЗ-03, песчаник серый; 7 – пр.1906-БЕЗ-03, песчаник темно-серый; 8, 9 – пр.1892-БЕЗ-03, пр.1814/ГО-БЕЗ-03, трепело- или опопоподобные породы; 10 – пр.1904-БЕЗ-03, кремнистый сланец, темно-серый.

Методом гомогенизации проведено изучение некоторых галек непонятного генезиса. Они характеризуется большим количеством флюидных включений. В

основном (более 90 %) это однофазовые жидкие включения. Реже встречаются двухфазовые газо-жидкие включения. В одном из образцов наблюдались трехфазовые включения, содержащие жидкость, газ и кристаллик соли. По генезису все включения делятся на сингенетичные (первичные и первично-вторичные) и эпигенетичные (вторичные). Нами выделены следующие разновидности.

Однофазовые эпигенетичные включения. Они расположены вдоль трещин, имеют разнообразные, в основном неправильные формы. Размер включений, как правило, не превышает 7 мкм.

Двухфазовые эпигенетичные включения с объемом газовой фазы 5-10 %. Они также расположены вдоль трещин и имеют разнообразную форму. Размер включений не превышает 15 мкм. Температура гомогенизации изменяется в пределах 73-194 °С.

Однофазовые сингенетичные включения. Они расположены внутри зерен, либо вдоль трещин, не выходящих за пределы зерен. Включения имеют разнообразные формы. Размер включений обычно не превышает 10 мкм.

Двухфазовые сингенетичные включения с объемом газовой фазы 5-10 %. Они имеют разнообразную форму. Размер включений не обычно не превышает 10 мкм. Температура гомогенизации изменяется в пределах 86-322 °С.

Двухфазовые сингенетичные включения с объемом газовой фазы 15-25 %. Они имеют столбчатые формы, формы с элементами огранки. Размер включений не обычно не превышает 15 мкм. Температура гомогенизации изменяется в пределах 181-460 °С.

Двухфазовые сингенетичные включения с объемом газовой фазы 30-50 %. Часто они имеют форму с элементами огранки. Размер включений не обычно не превышает 15 мкм. Температура гомогенизации изменяется в пределах 327-354 °С.

Двухфазовое сингенетичные включения с объемом газовой фазы ≈ 80 %. Нами было встречено только одно такое включение. Оно имеет каплевидную форму и размер около 5 мкм. Температура гомогенизации равна 395 °С.

Трехфазовые сингенетичные включения с объемом газовой фазы 5 %. В их составе кроме жидкой и газообразной фазы наблюдается кристаллик соли. Такие включения встречены только в одной галке. Они имеют разнообразную форму. Размер включений не обычно не превышает 15 мкм. Температура полной гомогенизации 164-254 °С.

На гистограмме частот встречаемости температурных параметров гомогенизации заметен неэлементарный характер распределения, обусловленный наличием как минимум двух групп включений – низко- и высокотемпературных (Рис. 2).

Данные по температурам гомогенизации двухфазовых газо-жидких включений, полученным по отдельным образцам галек, приведены в таблице.

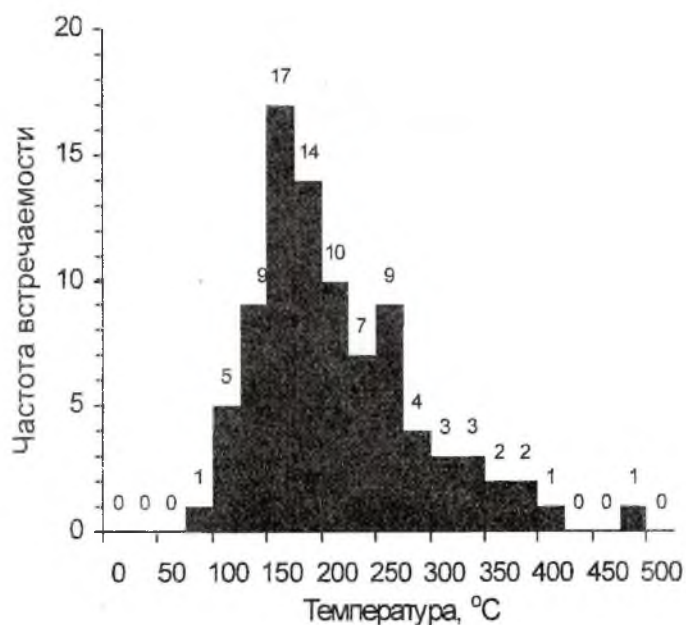


Рис. 2. Распределение двухфазовых газово-жидких включений в галечном кварце по температурам гомогенизации.

Таблица

Статистические параметры	Температуры гомогенизации газово-жидких включений, °C					
	Щ-4	Щ-11	Щ-24	Щ-9	Щ-5	Щ-47
Образец						
N	13	10	23	13	9	19
Xmin	143	86	92	96	73	119
Xmax	340	354	460	393	217	227
Xmax-Xmin	197	268	368	297	144	108
Xср	223	214	195	201	155	159
σ	56	32	88	90	46	32

Примечание. Обр. Щ-4 - кварц кристаллоподобный, серый, полупрозрачный, полуокатанный; обр. Щ-11 - кварцевый агрегат со структурой "перекристаллизации", серый, полупрозрачный, пятнистый, щебнистый; обр. Щ-24 - кварцевый агрегат типа "зальбанд жилы", серый, прозрачный, щебнистый; обр. Щ-9 - кварцевый агрегат "жильный", белый (непрозрачный), полуокатанный оскольчатый; обр. Щ-5 - кварцевый агрегат "жильный", белый, полупрозрачный, полуокатанный; обр. Щ-47 - кварцевый агрегат "жильный", молочно-белый, полупрозрачный, полуокатанный.

Анализ полученных экспериментальных данных по температурам гомогенизации и морфогенетическим характеристикам изученных включений указывает на захват флюидных фаз в кварце в интервале температур, отвечающих обстановкам от гидротермальных до гидротермальных. Для всех образцов без исключения удавалась регистрация "гидротермальных" температур гомогенизации при наличии признаков "первичности" включений. Одновременно отмечалась широкая распространенность включений наложенных посткристаллизационных процессов, имеющих как низкие, так

и высокие температуры гомогенизации. По результатам экспериментального изучения методами термобарогеохимии и текстурно-структурным особенностям кварцевый галечный материал можно отнести к жильным образованиям гидротемалитов.

Существенно кварцево-кремнистая специализация большой массы галечного материала – аргумент в пользу дальности или длительности и его переноса, возможно из районов, подвергавшихся интенсивному выветриванию. Эти заключения подчеркнуты ксеногенным (чужеродным) характером галечных пород среднеюрских псефитов по отношению к подстилающим более древним алевро-песчаным породам триаса, а также отсутствием достоверных данных по магматизму или гидротермальной деятельности в регионе, которые могли бы дать обильный кварцево-кремнистый материал. Судя по современным масштабам распространения юрских пород в Сысольской структуре транзит галечного материала, мог превосходить сотни километров.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ: НШ 2250-2003-5.

Литература

1. Дедеев В.А., Молин В.А., Розанов В.И. Юрская песчаная толща европейского севера России. - Сыктывкар, 1997.- 80 с. (Институт геологии Коми научного центра УрО РАН).
2. Митяков С.Н. Россыпи ценных минералов в южных районах Республики Коми // Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми. Информационные материалы 2-ой научной конференции, 12-14 марта 1996 г. - Сыктывкар: Геопринт, 1996.- С. 97-98.
3. Первая находка платины в базальных среднеюрских осадках в районе Бездубово (Республика Коми) /Ю.В.Глухов, В.Н.Филиппов, Б.А.Макеев и др.// Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. №33.– С. 101 – 105 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115).

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СОСТАВ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ ЭКСПЛОЗИВНЫХ БРЕКЧИЙ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

В. Ю. Прокофьев*, Н. С. Бортников*, Л. Д. Зорина**

• ИГЕМ РАН, г. Москва, ** ИГХ СО РАН, г. Иркутск

Крупное месторождение золота Дарасун (Восточное Забайкалье) образовано серией протяженных крутопадающих золоторудных кварцевых жил и минерализованных зон, сконцентрированных вокруг Дарасунской каркасной интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиров. В краевых частях интрузии отмечаются трубообразные тела взрывных брекчий, сцементированных кварцем с турмалином и сульфидной минерализацией, которые рассматриваются в качестве рудоподводящих каналов (Тимофеевский, 1972). Руды месторождения богаты сульфидами и относятся к богатому сульфидами сложному сульфидно-сульфосольному минералогическому типу, получившему название «дарасунского». Основными минералами руд являются пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, блеклая руда, сфалерит, галенит, сульфосоли Cu, Ag, As, Bi, Pb (сульфиды составляют 40-60 %), минералы висмута и теллура, самородное золото. Среди жильных минералов описаны кварц, турмалин, карбонаты, гипс, ангидрит, флюорит.

В кварце цемента взрывных брекчий имеются первичные, первично-вторичные и вторичные флюидные включения (ФВ), которые по фазовому составу можно подразделить на три типа: 1) – трех- и многофазовые ФВ хлоридных рассолов, в которых наблюдается газовый пузырек, водный раствор, крупный изотропный кристалл галита кубической формы, с близким к кварцу показателем преломления, и (иногда) мелкие изотропные кристаллы других хлоридов, а также анизотропные удлиненные фазы с ярким двупреломлением; 2) – двухфазовые ФВ, содержащие водный раствор и газовый пузырек (иногда с мениском жидкой углекислоты) и 3) – существенно газовые ФВ, содержащие водяной пар с мениском водного раствора и (иногда) жидкую CO_2 . Газовые ФВ, как правило, сингенетичны ФВ 1 и 2 типов и свидетельствуют о гетерогенном состоянии рудообразующего флюида. В кварце ранних ассоциаций находятся ФВ всех трех типов, в кварце более поздних минеральных ассоциаций наблюдаются в основном двухфазовые ФВ.

Микротермометрические исследования проводились с использованием измерительного комплекса, созданного в ИГЕМ РАН на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы "Linkam" (Англия), микроскопа "Amplival" (Германия), снабженного набором длиннофокусных объективов, видеокамеры и управляющего компьютера. Комплекс позволяет в режиме реального времени производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до $+600^{\circ}\text{C}$ и получать цифровые микрофотографии. Концентрация солей в растворе ФВ оценивалась по температуре плавления льда. Давление определялось для гетерогенного флюида по сингенетическим существенно газовым и газовой-жидким ФВ. Расчеты концентраций солей и давлений проводились с использованием программы FLINCOR. Валовой состав ФВ из мономинеральных навесок 1.0-0.5 г фракции 0.5-0.25 мм проанализирован разными

методами (газовая и ионная хроматография, ICP MS) в ЦНИГРИ.

Кварц цемента взрывчатых месторождений Дарасун (рис. 1) формировалась при высоких температурах ($618-314^{\circ}\text{C}$) и давлениях ($1460-170$) бар из хлоридных растворов с концентрацией солей 50.3-7.0 мас. % экв. NaCl. Анизотропные фазы растворяются при нагревании при температурах $95.5...6.9^{\circ}\text{C}$ и могут являться кристаллической борной кислотой, свидетельствуя о повышенных концентрациях бора.

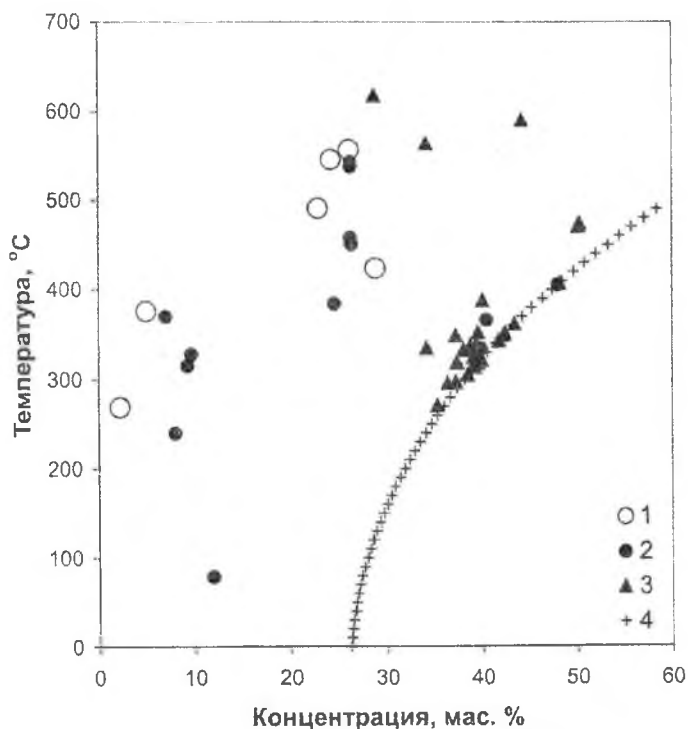


Рис. 1. Диаграмма температура-концентрация для взрывчатых брекчий месторождений Дарасун. 1 – газ, 2 – водный раствор, 3 – рассол, 4 – линия насыщения системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.

Химический анализ водных вытяжек показал наличие в составе растворов (г/кг р-ра) CO_2 10.0, CH_4 1.75, Na 27.5, K 41.8, Ca 4.4 и Mg 1.75, а также большого числа микроэлементов, среди которых

отмечаются повышенные концентрации В, Rb, Мо и Hg. Для флюидов характерна небольшая величина отношения CO_2/CH_4 (5.7, т. е. относительно восстановительный характер).

Турмалины цемента взрывчатых брикетов по составу являются драгитами, обнаруживают минимальные железистость [$f=\text{Fe}/(\text{Fe}_{\text{общ}}+\text{Mg})$] 0.05-0.11 и величину отношения [$ca=\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Na})$] 0.02-0.11 (Прокофьев и др., 2005).

Проведено исследование изотопного состава карбонатов из цемента брикетов, показавшее $\delta^{18}\text{O}=12.4$, а $\delta^{13}\text{C}=-5.0$ ‰. Рассчитанные значения для $\delta^{18}\text{O}$ воды флюида составили 5.4 ‰, а для $\delta^{13}\text{C}$ -2.3 ‰, что по существующим классификациям соответствует флюидам магматической природы (Sheppard, 1986; Kyzer, 1987).

Следует отметить, что месторождение Дарасун по многим параметрам похоже на месторождения порфирового типа (Прокофьев и др., 2000). Наличие на месторождении взрывчатых брикетов с минерализацией, образованной высокотемпературными и высокосолёными хлоридными магматическими флюидами, подтверждает эту точку зрения (Sillitoe, 1985; 2000).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-05-65119).

ЛИТЕРАТУРА

Прокофьев В. Ю., Бакшеев И. А., Зорина Л. Д., Кривицкая Н. Н. Состав турмалинов и условия формирования руд разномасштабных золоторудных месторождений Дарасунской флюидно-магматической системы // Магматические, метасоматические формации и связанное с ними оруденение. Материалы научной конференции (3-5 мая 2005 г.). Ташкент, 2005. С. 297-300.

Прокофьев В. Ю., Бортников Н. С., Зорина Л. Д., и др. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526-548.

Тимофеевский Д. А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972. Вып. 98.

Kyzer T. K. Stable isotope geochemistry of low temperature fluids // Mineral. Assoc. Can. Short Course. 1987. V. 13. P. 287-336.

Sheppard S. M. F. Characterization and isotopic variations in natural waters // Rev. Mineralogy. – 1986. V. 16. P. 165-183.

Sillitoe R. H. Ore-related breccias in volcanoplutonic arcs // *Econ. Geol.* 1985. V. 80. P. 1467-1514.

Sillitoe R. H. Gold-Rich Porphyry Deposits: Descriptive and Genetic Models and Their Role in Exploration and Discovery // *Gold in 2000. SEG Reviews.* 2000. V. 13. P. 315-345.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗОЛОТОРТУТНОГО ОРУДЕНЕНИЯ МУРЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

Наумов Е.А., Боровиков А.А., Задорожный М.В., Борисенко А.С., Реутский В.Н.

Институт Геологии СО РАН, Новосибирск.

Мурзинское месторождение, расположенное на западном фланге Северо-Алтайского золоторудного пояса, является типовым примером проявления Au-Cu-Hg минерализации в рудных узлах с золото-скарновым оруденением. Оно приурочено к небольшому штоку гранодиоритов, являющегося сателлитом более крупного Усть-Беловского массива одноименного габбро-диорит-гранодиоритового - комплекса. Возраст гранодиоритов этого массива составляет 364 ± 8 млн. лет (U-Pb метод, Владимиров и др., 2001). Вокруг штока гранодиоритов, прорывающих силурийские терригенные и девонские терригенно-карбонатные и карбонатные породы, развит ореол роговиков, скарнов и скарнированных пород. В последних отмечается гематит-магнетитовая и апоскарновая золотосодержащая медная (халькопирит-борнитовая) минерализация. В южной части рудного поля Мурзинского месторождения установлена протяженная ($> 1,5$ км.) зона аргиллизированных терригенно-карбонатных пород мощностью от 10 до 80 м. В ней отмечаются жилы и прожилки кварц-карбонатного состава с пиритом, халькопиритом, тетраэдритом, сфалеритом (Hg до 17,7%), киноварью, сауковитом- $[(Hg,Cd, Zn)S]$ а также айкинитом, науманнитом, эмплектитом, баритом. Золото низкой пробы (700-800%) содержит Hg до 5,45%. С поверхности до глубины 100-150 м. эта зона интенсивно преобразована гипергенными процессами и превращена в золотоносные коры выветривания линейного типа. Возраст такой низкотемпературной минерализации определен по серициту из рудных жил Ar-Ar методом составляет $358,3 \pm 8$ млн. лет (Борисенко и др., 2003). Это свидетельствует о сближенности по времени формирования золото-ртутного оруденения (Au-Cu-Hg) с интрузиями Усть-Беловского комплекса и связанной с ними апоскарновой Au-Cu-Hg минерализацией.

Температуры образования ранней золото-медной минерализации составляют $300-500^{\circ}C$ согласуются с особенностями ее минерального состава, развитием структур распада твердых растворов халькопирит-борнит, халькопирит-сфалерит, сфалерит-пирротин.

Для изучения физико-химических условий образования поздней золото-ртутной минерализации были проведены термобарогеохимические исследования кварц-

карбонатных жил на участке Лог Рудный Мурзинского месторождения. В пределах рудной зоны этого участка были изучены пробы в четырех сечениях на протяжении 1 км. По простирацию зоны проявляется зональность оруденения, выражающаяся в нарастании в рудных жилах к югу (на удалении от гранодиоритовых массивов) количества карбонатов (кальцит, анкерит),

Таблица 1. Результаты термобарогеохимического изучения флюидных включений в кварце из жил уч. Лог Рудный Мурзинского месторождения

Образец	Минеральный состав	Температура в °С				Состав в мас. %	Общая концентрация в мас. %
		Гомогенизации	Плавления эвтектики	Плавления льда	Плавления гидроргалита		
М-0,1 Северный фланг зоны	Кварц, пирит, золото	215-200	-56...-54 -66...-64	-6...-5	-24...-23	NaCl-1; CaCl- 8	9
М-1	Кварц, сульфиды, золото	175-160	-62...-60	-4...-3	-	-	6,4-4,9
М-2	Кварц, сульфиды	160-130	-64...-62	-11...-4	-	-	15-6,4
М-3 Южный фланг зоны	Кварц + гематит + карбонат	170-130	-62...-60	-7...-1	-	-	10,5-1,7

снижением пробности золота и (до 680-750‰), уменьшением размеров кристаллов кварца, пирита и количества сульфидов (в основном пирита и халькопирита).

Термобарогеохимические и изотопно-геохимические исследования были проведены в кварце из рудных жил. В нем установлены флюидные включения которые в виде облачных скоплений сосредоточенных в прикорневой части кристаллов. В некоторых кристаллах отмечаются более крупные включения, располагающиеся по зонам роста. Все изученные включения являются двухфазовыми (жидкость + газ). В кварце мощных жил северного фланга зоны включения гомогенизируются при $T = 215-200^{\circ}\text{C}$. К югу температура гомогенизации таких включений заметно снижается (до $160-130^{\circ}\text{C}$, см таблицу 1).

Криометрические исследования флюидных включений показали, что в них законсервированы слабо- и умеренноконцентрированные растворы (1,7-15,0 мас. %) хлоридно-натриево-кальциевого состава, на что указывают температуры кристаллизации эвтектики ($-54...-64^{\circ}\text{C}$) (таблица 1). Характерно, что в южном

направлении вдоль Лога Рудного наблюдается повышение концентрации растворов от 4,5-9 до 10,5-15 мас. % при нарастании флуктуации значений этого параметра.

Таблица 2. Состав газовой фазы флюидных включений по данным КР-спектроскопии

№№ п/п	Образец	Состав в мольных %		
		CO ₂	N ₂	CH ₄
1	M-0,1	39,13	60,87	0
2	M-1	35,0	59,29	5,71
3	M-2	100	-	-
4	M-3	100	-	-

Таблица 3. Изотопный состав включений в кварце из руд некоторых золото-ртутных и ртутных месторождений месторождения

Месторождение	CO ₂ включений		Total	H ₂ O включений		Состав He и Ar из включений	
	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	δD (SMOW)	$\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$ (SMOW)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ $\cdot 10^{-6}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Мурзинское (Au-Hg)	-5,2	16,5	-12,9	-81,3	-1,5	1,1 - 1,2	610,0 - 1113,0
Джилкидал (Hg)	-0,8	24		-92,2	1,6	1,6	335
Никитовское (Hg)	-5,7	21	-20,9	-65,7	-0,4	0,1	330
Вань-Шань (Hg)	-0,5	15,6		-82,9	-1,4	0,4	325

Газовая фаза флюидных включений является малоплотной, не сжижающейся даже при глубоком охлаждении до -190°. Изучение ее методом КР-спектроскопии показало, что в ней присутствует в переменных количествах CO₂, N₂, и CH₄. Причем в кварцевых жилах северной части участка в газовой фазе флюидных включений преобладают азот и углекислота при подчиненном количестве метана. В южной же части - газовая фаза включений имеет существенно углекислотный состав (таблица 2). Таким образом, установленные при изучении флюидных включений изменения физико-химических параметров минералообразования (снижение температуры, повышение концентрации растворов, изменение состава газовой фазы) согласуются с проявлением зональности золото-кварцевых жил (изменение минерального состава, состава и пробности золота, изменение размеров кристаллов кварца и т.д.). Полученные данные свидетельствуют о том, что золото-кварцевые жилы гидротермального этапа

формировались при достаточно низких температурах (<215°). Это согласуется с низкотемпературным характером околорудных метасоматитов (аргиллизация), присутствием в рудах минералов ртути (киноварь, сауковит, Hg-сфалерит), барита, и низкопробного золота.

Авторами был изучен изотопный состав He, C, O и H из флюидных включений в кварце из руд Мурзинского месторождения (таблица 3). Вскрытие включений для отбора газов для изотопных исследований осуществлялась методами декрипитации при нагреве и дроблением проб. Аналитические работы проводились в лаборатории геохронологии и геохимии изотопов Геологического института КНЦ РАН

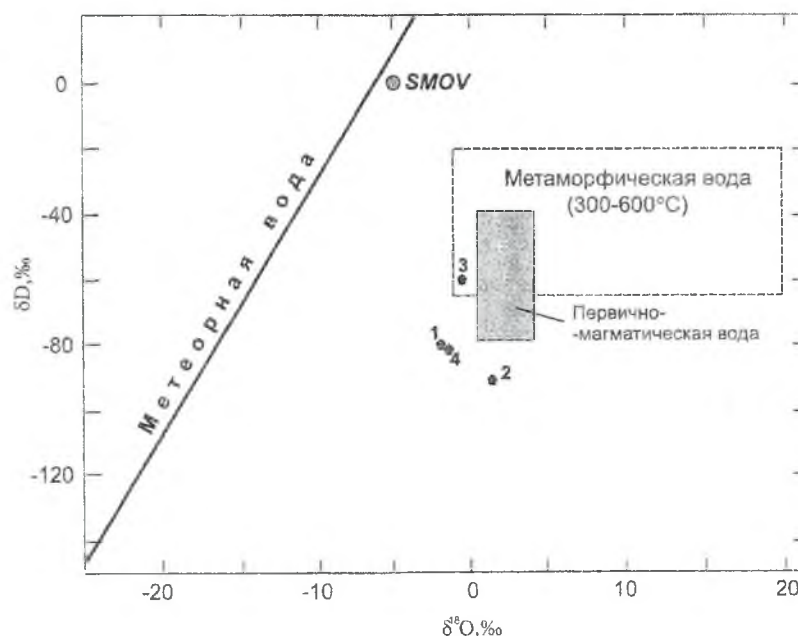


Рисунок 1. Изотопный состав кислорода и водорода рудообразующих флюидов Мурзинского золото-ртутного (1) и некоторых ртутных месторождений (2 – Джилкидал, Алтай; 3 – Никитовка, Донбасс; 4 – Ваньшань, Китай)

на масс-спектрометрах МИ-1201 и МИ-1201 ИГ (Каменский И.Л.), ДВГИ ДВО на масс-спектрометре Finnigan – MAT 252 (В.Н. Реутский, А.В. Игнатъев) и ОИГТМ СО РАН (В.Н. Реутский).

Проведенные исследования изотопного состава кислорода, водорода и гелия воды флюидных включений (таблица 3, рисунок 1) показали, что рудообразующие растворы имели смешанное происхождение. В них присутствует существенная доля вод экзогенного происхождения, о чем свидетельствует облегченный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1,5\%$) и отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ во флюидах, отвечающее мантийно-коровым отношениям. Изотопный состав углерода углекислоты из флюидных включений составляет $-5,2\%$, что близко к составу магматического углерода. Низкие значения

валового изотопного состава углерода (CO_2+CH_4) рудообразующих растворов (-12,9‰) связаны с присутствием метана, содержащего углерод, обогащенный легким изотопом.

Таким образом, золото-ртутное оруденение Мурзинского месторождения сформировалось на позднем этапе развития рудно-магматической системы, при низких температурах, из умеренно-концентрированных растворов. Важным фактором рудоотложения явились процессы смешения магматогенных флюидов с водами экзогенного происхождения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-05-64485 и № 04-05-64399).

ТРИДИМИТ ИЗ ДАЦИТОВ ЧЕРНОЙ ГОРЫ (ЗАКАРПАТЬЕ) И УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Д.К. Возняк, В.С.Мельников, В.Н.Квасница, С.С.Остапенко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

В миаролитовых полостях оливиновых дацитов Черной горы установлены необычные парагенетические ассоциации минералов [4]. Стенки полостей размером от миллиметра до нескольких сантиметров (отмечены также плоские полости до 1 мм и более) инкрустированы кристалликами щелочного полевого шпата (ЩПШ) (анортоклаза, санидина), тримидита, кварца, роговой обманки, магнетита и ильменита.

Тридимит часто встречается и обычно образует тонкопластинчатые прозрачные, бесцветные кристаллы и их сростки. Отмечены зональные индивиды: более ранняя зона с прямолинейными очертаниями в отраженном свете имеет белую окраску. Она представлена псевдоморфозой кварца по тридимиту [5]. Кристаллы тридимита по наибольшему поперечнику достигают 1,5–2,5 мм.

Габитусной формой кристаллов является пинакоид $\{0001\}$, а также $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$, иногда $\{45\bar{9}0\}$, из которых форма $\{10\bar{1}0\}$ и особенно $\{45\bar{9}0\}$ часто неполногранные. Гексагональные контуры пластинчатых кристаллов обычно закруглены. Встречаются двойники, тройники по $(10\bar{1}6)$ и $(30\bar{3}4)$.

Кристаллы тридимита обычно имеют секторальное строение с характерным волнистым угасанием. В поляризованном свете проявляется сложная двойниковая структура плоскости (0001), с углом погасания отдельных доменов 60° (рис. 1). Отдельные домены тридимита имеют псевдоорторомбическую симметрию. Установлено три типа кристаллов (политипов) тридимита: 1. $a = 51,83$, $b = 29,99$, $c = 49,2$, Å; 2. $a = 25,83$, $b = 5,0$, $c = 49,2$ Å; 3. $a = 17,22$, $b = 9,93$, $c = 40, 91$, Å [5]. Химический состав тридимита по данным электронно-зондового анализа (в % от массы): $\text{SiO}_2 - 99,66$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,20$. Na_2O_3 , K_2O , CaO , FeO , MgO – не обнаружены (среднее значение из 9 определений, анализатор Jeol-5, Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины) и $\text{SiO}_2 - 99,09$; $\text{TiO}_2 - 0,074$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,59$; $\text{MnO} - 0,07$; $\text{MgO} - 0,02$; $\text{CaO} - 0,03$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,07$; $\text{K}_2\text{O} - 0,06$. FeO , ZnO , NiO – не обнаружены (одно определение, анализатор «Самебах»).

В тридимите установлены первичные сингенетические флюидные включения двух типов: 1 – газовые; 2 – газовой-твердые (объем газа ~ 20%) (рис. 2,а). Газовые включения уплощены параллельно пинакоиду, встречаются как в виде одиночных

включений, так и их групп (рис. 2,б). Находки газопо-твердых включений очень редки (как правило, они представлены одиночными включениями). Размеры включений типа 1 составляют обычно 10-20 мкм, типа 2 – преимущественно 5-10 мкм, иногда до 25 мкм.

При охлаждении до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ не отмечено фазовых изменений содержащего газопо-твердых включений. Давление газа в таких включениях составляет 0,4-0,5 атмосферного при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (определялось путем их вскрытия в глицерине).

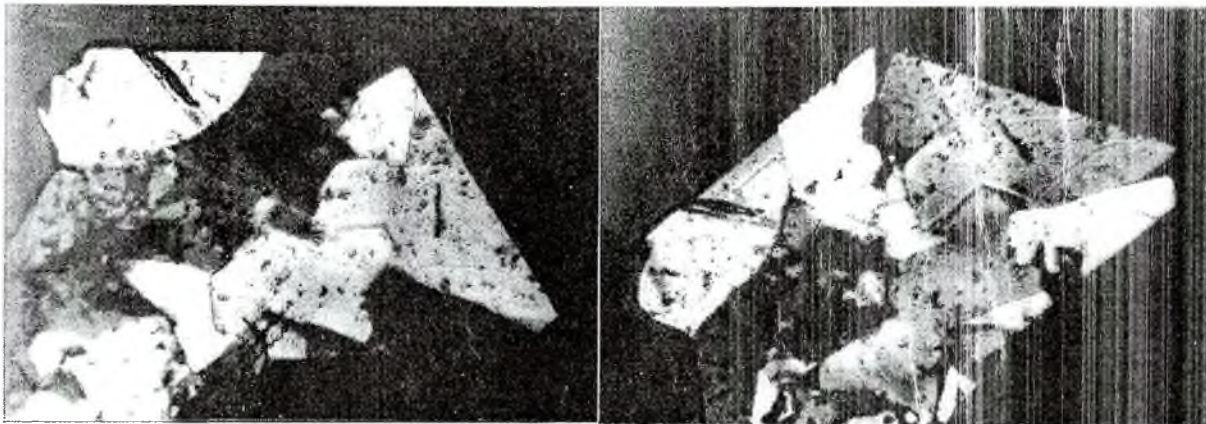


Рис. 1. Сложное двойниковое строение кристалла тридимита. Угол погасания смежных двойниковых доменов составляет 60° . Размер кристалла по наибольшему сечению составляет 1,5 мм.



a

б

Рис. 2. Первичные газопо-твердое (*a*) и газопо-вые (*б*) включения в кристаллах тридимита. На (*б*) слева виден темный участок текстурированной псевдоморфозы кварца по тридимиту. По удлинению газопо-твердое включение (*a*) равно 23 мкм. Размер газопо-вых включений (*б*) – 5-10 мкм.

Нагревание газовой-твердых включений сопровождается плавлением их содержимого и появлением шарообразного газового пузырька. До нагрева положение газовой фазы во включении не всегда устанавливалось достоверно. Поведение содержимого включений при нагреве и охлаждении однозначно указывает, что оно представлено не силикатным, а солевым расплавом. Температура их гомогенизации равна 975...1050 (± 20) °C (4 определения).

Условия образования. Реконструкция P-T-параметров кристаллизации минералов миароловых пустот дацитов Черной горы основано на изучении: а) структурных переходов и особенностей строения минералов (ЩПШ, тридимита); б) флюидных включений.

ЩПШ в миаролах дацитов представлен идиоморфными кристаллами, состав которых изменяется от Na-санидина (35-55% Ab) до анортоклаза (80-90% Ab). Большинство кристаллов имеют состав санидина. Намного реже встречается типичный анортоклаз (65-70% Ab). Преобладающий санидин представлен криптопертитом в котором калиевая и натриевая фаза моноклинные и когерентно сопряжены. Состав калиевой фазы соответствует 35% Ab. Упорядоченность $2t_1$ варьирует от 0.55 до 0.62. В богатом натрием анортоклазе натриевая фаза – высокий альбит с двойниковой сверхструктурой.

Когерентный сольвус серии высокий альбит-санидин имеет критическую температуру около 573 °C [6]. Это минимальная температура образования ЩПШ. Температура солидуса при низком давлении флюида должна быть намного выше.

Сосуществующий с санидином тридимит обладает сложной двойниковой структурой [5]. Ее образование связывается с фазовым структурным переходом из гексагональной симметрии $R\bar{6}_322$ в орторомбическую $C222_1$ при температуре 350-410 °C. В некоторых случаях наблюдаются зональные кристаллы тридимита с молочно-белым ядром и прозрачной внешней зоной. Внутренняя зона всегда контактирует с субстратом. Рентгенограмма колебания внутренней зоны показывает сильные рефлексы кварца. Их форма и расположение указывают на текстуру. Образование текстурированной псевдоморфозы кварца по тридимиту можно объяснить фазовым переходом высокотемпературной формы тридимита в гексагональный кварц при 873 °C. Поскольку большинство кристаллов тридимита не обнаруживают зональности, можно предположить, что они кристаллизовались метастабильно ниже этой температуры.

Флюидные включения изучались в тридимите [1, 3] и ЦПШ [2, 4]. Золотухин В.В. [3] на основании находок газовых включений в тридимите допускает его образование из газовой фазы, которая выделяется из полужидкой магмы при резком снижении давления. Братусь М.Д., Коржинский А.Ф. [1] предполагают кристаллизацию тридимита из силикатной магмы, обогащенной летучими компонентами. Кроме газовых включений, они обнаружили еще два типа включений: 1) расплавные; 2) расплавные включения с твердой фазой — темным бесформенным веществом (палагонитом). Гомогенизация включений стекла происходит при 1000 ± 100 °С.

Нами [2, 4] показано, что рост кристаллов ЦПШ происходил из гетерогенной минералообразующей среды, состоящей из солевого (а не силикатного) расплава и газа малой плотности. Захват сосуществующих первичных газовых включений и солевого расплава в кристаллах ЦПШ происходил при $\leq (975 \dots 1000) \pm 15$ °С и давлении всего около $0,20 \pm 0,25$ МПа.

В кристаллах тридимита нами, как уже упоминалось, также установлены включения газа и раскристаллизованного солевого расплава. РТ-параметры их захвата близки к таковым для кристаллов ЦПШ. Поскольку кристаллизация тридимита, ЦПШ происходила из гетерогенной минералообразующей среды (расплава и газа), то температура гомогенизации захвативших расплав включений равна или выше температуры их консервации.

Образование кристаллов ЦПШ, тридимита и других минералов миароловых пустот происходило за счет перекристаллизации дацитов солевыми расплавами. Вероятно, нельзя исключать минералообразующую способность газа, находящегося в равновесии с солевым расплавом, участвовать в росте ЦПШ, тридимита, кварца и др. Прекращение поступления солевого расплава и газа сопровождалось резким падением температуры в миароловых пустотах до температуры вмещающих их дацитов, что отразилось на структурных особенностях кристаллов ЦПШ, тридимита. Природа солевого расплава, обнаруженного за включениями в ЦПШ, тридимите, не установлена. Возможно, он возник вследствие контакта магматического расплава, сформировавшего стратовулкан Черная гора, с галогенными отложениями осадочных пород региона. Малая динамическая вязкость солевого расплава способствовала его свободному перемещению по трещинам от места генерации в миаролитовые полости дацита.

1. Братусь М.Д., Коржинский А.Ф. Условия кристаллизации магматогенного тридимита в вулканитах Закарпатья // Термобарогеохимия в геологии (тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии). – Владивосток, 1978. – Т. 1. – С. 109-110.
2. Возняк Д.К., Квасница В.Н. Необычные включения минералообразующей среды – включения раскристаллизованного солевого расплава // Геохимия. – 1988. – №11. – С. 1661 – 1664.
3. Золотухин В.В. О тридимите с Черной горы и прилегающих районов Закарпатья // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. – 1957. – № 11. – С. 230 – 233.
4. Квасница В.Н., Мельников В.С., Возняк Д.К. и др. Высокотемпературные минералы из дацитов Закарпатья // Минерал. журн. – 1987. – 9, № 5. – С. 22 – 30.
5. Melnikov V.S. The twinning structure of trydimite from miarolitic dazite of the Cherna Mountain (Transcarpatians Ukraine) // Acta mineralogical Petrographica. Abstr. Ser. 1, Szeged, 2003. – P. 71.
6. Sipling P.J., Yund R.A.. Experimental determination of the coherent solvus for sanidine-high albite.// Amer. Miner.-.1976.- Vol. 61.-P. 857-906

ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ В УЗБЕКИСТАНЕ В НАЧАЛЕ XXI ВЕКА

**В. С. Польшковский, И.Б. Турмуратов, Я. Л. Фишман, Р. А. Шарипов, Е. З.
Мещанинов, Л. З. Исмаилов.**

Узбекистанское Отделение Международной Ассоциации Термобарогеохимических исследований в странах Азии и Океании, ГОСКОМГЕО Узбекистана, Международная Академия Минеральных Ресурсов.

Основная задача данного очерка состоит в том, чтобы показать современное состояние термобарогеохимических исследований в Узбекистане, а также охарактеризовать проблемы и задачи термобарогеохимии в геологии Республики в первой четверти XXI века.

Термобарогеохимия является новым направлением семейства наук о Земле. Она тесно связана с минералогией, петрографией, физической химией, вулканологией, структурной геологией, геохимией и др. Термобарогеохимия имеет особое значение в разработке вопросов генезиса и образования месторождений полезных ископаемых. Поэтому в данном очерке проблемы и задачи ТБГ рассматриваются в связи с современным состоянием работ по формированию минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана в начале XXI века.

Первые сведения о газовой-жидких включениях в драгоценных камнях (аметистах, бриллиантах, изумрудах, горном хрустале, топазе, бирюзе и др.) содержатся в трактатах великих ученых средних веков - Абу Райхан Беруни (973-1048), Ибн Сино (Авиценна) и др., которые называли эти включения «соками земли». Большой интерес к этим минералам, а также к развитию горного промысла по добыче железных и медных руд, а также облицовочного камня (мрамор, яшма, габбро и др.) был обусловлен деятельностью Амира Темура - выдающегося государственного деятеля, полководца и реформатора того времени (XIII век).

Второй этап усиления изучения минеральных ресурсов Узбекистана начался со второй половины XVIII века и связан с работами А.С. Татаринова, Н.Б. Тейкома, И.В. Мушкетова, Г.Д. Романовского и А.И. Иванова, которые начали изучение геологии Туркестанского края. Они составили первые коллекции минералов и горных пород, а

также создали первые химические лаборатории и отделы по обработке результатов геологических исследований.

Одновременно осуществлявшиеся исследования Д. Брюстера, Д. Соколова, Т. Сорби,

Д. Филипса, Е. Д. Сехтинга, Д. Ли и др. ученых мира способствовали разработке базы для определения химических и физических свойств минералов и горных пород, а также включений в них, что было впоследствии широко использовано для характеристики минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана.

Особое значение имели работы А. Р. Карпинского, В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, которые не только констатировали наличие газовой-жидких включений в минералах и впервые определили их химический состав, но и провели расчеты, согласно которым количество воды во включениях в минералах земной коры оказалось больше количества воды в мировом океане.

Большая работа была проделана Т. П. Наккенем, Е. Ингерсоном, Х. Скоттом, Т. Г. Леммлейном, П. Смиттом и др. (1920-1950 гг.), которые выполнили фундаментальные исследования по обоснованию возможности использования газовой-жидких включений для определения давления рудогенерирующих флюидов, а также по конструированию специальной аппаратуры для ТБГ исследований.

Начало третьего периода развития геологических и ТБГ исследований в Узбекистане совпадает с 50 гг. XX столетия, когда осуществлялись интенсивные работы, целенаправленные на восстановление Народного Хозяйства, сильно разрушенного в период Великой Отечественной войны.

Эти работы позволили получить следующие результаты: открыты крупные месторождения золота и газа в Западном Узбекистане, завершено строительство Алмалыкского комбината по переработке медно-порфировых руд, Учкулачского свинцово-цинкового комбината в Южном Узбекистане, крупного флюоритового рудника по добыче флюоритовых руд вблизи Ташкента, начаты работы по освоению месторождений фосфоритов, лития, мраморов, каолина, драгоценных, полудрагоценных и поделочных камней, облицовочных материалов, стройматериалов (в т.ч. цемент, известняк, мергель, глины), соли и др. под руководством академиков Х. М. Абдуллаева, А. С. Королева, И. Х. Хамрабаева, К. Л. Бабаева, А. С. Уклонского, В. И. Попова, А. А. Акбарова, С. Т. Бадалова, А. В. Киршина и др.

В Узбекистане были созданы Институт Геологии Академии Наук, Среднеазиатский институт геологии и минерального сырья, институт гидрогеологии, институт нефти и газа и др., в которых разрабатывались программы комплексных исследований по прогнозированию, разведке и освоению минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана. Важное значение при этом имел тесный контакт между научно-исследовательскими институтами и геологоразведочными экспедициями, партиями и отрядами Министерства Геологии Узбекистана, осуществлявшими работу под руководством Х.Т. Туляганова, В.Г.Гарьковца, Г.А. Абдурахманова, Г. И. Малматина, Т.Ш. Шаякубова, Р.В.Цоя, Ф.И. Исламова, Б. К. Шулятникова, А.К.Собакина и др.

В этот же период были начаты термобарогеохимические исследования под руководством профессора Московского Государственного Университета, доктора геолого-минералогических наук, лауреата Государственной Премии Н.П. Ермакова. Разработанные им теоретические основы и методические приемы как проведения разносторонних ТБГ-анализов (Т-Р-Х-С), так и использования их в практике геологоразведочных работ, были изложены в монографии - «Исследование минералообразующих растворов» (1951г.), которая с тех пор является основой для всех последующих ТБГ – разработок.

Благодаря активной деятельности Н.П. Ермакова термобарогеохимические лаборатории были организованы в Новосибирске (Ю.А. Долгов), Ленинграде (А.И. Захарченко, А.А. Москалюк, Б.А. Аплонков), Ташкенте (В.С. Польшковский, Н.А. Иванова, В.А. Смянов, М.Т. Божко), Киеве (Д.К. Возняк), Ростове-на-Дону (В.И. Труфанов, Н.С. Прокопов, Н.И. Славгородский), Алма-Ате (В.А. Кормушин), Уфе (И.А. Хайретдинов), Минске (Н.И. Корнилов), Душанбе (С.А. Морозов, А.Р. Файзиев), Улан-Удэ (Ф.Д. Рейф), Александрове (Л.Н. Хетчиков, Б.А. Дороговин), Благовещенске (В.Г. Моисеенко), Чите (В.Д. Сазонов), Владивостоке (М.И. Ефимова), Якутске (А.В. Кокин), Хабаровске (Н.А. Шнайдер, В.Б. Шувалов), Красноярске (В.А. Прохоров), а позднее в Петропавловске - на - Камчатке (В.М. Округин), Тбилиси (Д.В. Аревадзе), Магадане (В.И. Гончаров), Саратове (В.И. Сиротин), Симферополе (А.А. Кузнецов), Сыктывкаре (Н.Л. Юшкин) и др. ✓

В Москве термобарогеохимические лаборатории были организованы в ВИМСе (Д.Н. Хитаров), ГЕОХИ (В.Б.Наумов, Т.М. Сущевская), МГРИ (Ф.М. Розенман, Л.А Пальмова), ИГЕМе (Е.Е. Костылева, М.М. Элинсон, Д.И. Рихарский, В.А. Коваленкер, И.Н. Кигай), ЦНИГРИ (Н.И. Андрусенко), ЗПИ (В.А. Верес) и др.

В дальнейшем исследовательские, научные и педагогические работы осуществлялись Ф.П. Мельниковым в Московском Государственном Университете.

Под руководством Н. П. Ермакова были проведены Всесоюзные ТБГ совещания в Москве и Александрове (1963, 1969, 1992 г.г.), Новосибирске (1965 г.), Уфе (1978 г.), Ростове-на-Дону (1980 г.), Владивостоке (1988 г.), Львове (1985). Академик А.Г. Бетехтин, детально проанализировавший ТБГ исследования Н.П. Ермакова и его сподвижников, впервые высоко оценил термобарохимию, как новое направление в геологической науке, позволяющее получить наиболее достоверную информацию о генетических особенностях процесса образования месторождений полезных ископаемых и возможностях их использования в практике поисковых и геологоразведочных работ (1953г.).

Созданная академиком Х.М.Абдуллаевым в институте Геологии Академии наук первая в Узбекистане группа термобарогеохимиков начала освоение ТБГ-методов применительно к флюоритным месторождениям Приташкентского района в 1950 г. (Г.Г. Грушкин и др.).

Первая в Узбекистане научно-производственная термобарогеохимическая лаборатория была организована по инициативе К.Л. Бабаева и В.Л. Федорчука, В.С. Польшковским в 1962 г. Позднее она была передана в производственные экспедиции Министерства Геологии Узбекистана СпецГРЭ, КГПЭ, «Химгеолруд» (1970-1994 г.г.), а затем - в Узбекстанское отделение Международной Академии Минеральных ресурсов (МАМР), где и осуществляет работу в настоящее время в ассоциации APIFIS – новом подразделении МАМР для стран Азии и Океании.

Результаты ТБГ- исследований, проведенных в Узбекистане в период 1960-2004 гг., были опубликованы более чем в 200 статьях периодических геологических журналов и тезисах докладов Всесоюзных ТБГ совещаний, международных геологических конгрессов (Дели 1964г., Прага 1968, Пекин 1996), специализированных ТБГ симпозиумов (ЕСКОFI, PACROFI), (США, Варшава, Барселона, Берлин, Будапешт 1994, 1996, 1998г.г., APITIS, Ташкент, 1996 и др.). Краткие сведения по основным направлениям ТБГ- работ, выполненных геологами Узбекистана, приводятся ниже.

1. Совершенствование и разработка ТБГ - методов и методов изучения включений в минералах и породах.

- Разработан новый метод определения давления минералообразующих растворов по частичной гомогенизации включений с углекислотой и газово-жидким включениям водных растворов (В.С.Польшковский, Т.С. Максарева, Н.М. Фокеев 1961г.).

- Определена зависимость между фазовыми составляющими во включениях (газ, жидкость) и температурами гомогенизации в флюоритах Узбекистана (Л.Е. Моргенштерн 1972г.).

2. Модернизация и разработка новой аппаратуры.

- разработана и сконструирована малогабаритная декрепитационная установка модели «САИГИМС-2» (В.С. Польшковский, М.Т. Божко, А.В. Переходцев 1970г.)
- прибор для настройки декрепитометров;
- устройство для автоматической регулировки температуры нагрева в декрепитационных установках;
- декрепитометр модели ЛУЧ-2;
- стабилизированный источник питания для декрепитометра; модернизация счетного одноканального прибора ПСО 2-09 для регистрации Д-активности в температурных интервалах; полупроводниковый термометр для измерения температур в Д-установке;
- способ люминесцентного отбора флюорита, пригодного для синтеза оптических кристаллов и устройство для его осуществления;
- реле времени на полевом декрепитометре;
- слуховой контроль за Д-анализами;
- устройство для механического пересева Д-проб;
- использование звуковода для декрепитометра «ЛУЧ-5»; использование фильтра питания в декрепитометре «ЛУЧ-5» для подавления электрических помех и др.

3. Использование результатов ТБГ

Исследования генетических типов флюоритовых месторождений Узбекистана для выбора наиболее качественных руд для синтеза оптических кристаллов. Работы были выполнены в творческом содружестве САИГИМСА (В.С. Польшковский, М.А. Орел, С.Ш. Розенфельд, М.С. Нестерова) с Государственным Оптическим институтом Ленинграда (В.А. Соколов, В.М. Рейтеров, Л.М. Трофимова и др.) и заводом «Красный Гигант» г.Никольск Пензенской области (М.Ф. Волочек, Ю.В. Мамаев и др.).

4. Исследования для разработки генетической классификации золоторудных месторождений (В.С. Польшковский, Л.З. Палей).

5. Региональные ТБГ - исследования

Первые опытные работы по данному направлению были выполнены САИГИМСом (В.С. Польшковским, Л.А. Быков и др.) совместно с ТяньШаньской экспедицией (В.А. Кузьмин,

И.К. Картавец, В.А. Демидченко, Г.Е. Завьялов и др.) и Памирской экспедицией (Т.Н. Тагиров, В.М. Дроздов, Л.А. Файнберг и др.) применительно к прогнозированию минерализации горного хрусталя, флюорита и исландского шпата в Средней Азии. При этом использована специализированная геологическая основа районирования данного региона, разработанная К.Л. Бабаевым и учитывались результаты комплексных ТБГ - исследований проведенных по последующим направлениям:

- исследование основных температурных параметров образования месторождений горного хрусталя, флюорита и исландского шпата, распространенных в Тянь-Шане и на Памире в пределах Узбекистана, Киргизии, Таджикистана и Южного Казахстана;
- классификация месторождений горного хрусталя, флюорита и исландского шпата на генетической основе с выделением промышленно-генетических типов;
- составление специализированной карты тектономагматических комплексов, основанных на исследованиях горных пород, вмещающих основные генетические типы месторождений горного хрусталя, флюорита и исландского шпата в Тянь-Шане и на Памире;
- использование результатов комплексных ТБГ - исследований, учитывавшихся при составлении специализированной петрохимической карты и карты размещения месторождений названных выше минералов в Узбекистане, Киргизии, Таджикистане и Казахстане.

6. Исследования ТБГ – условий деятельности минерало- и рудогенерирующих флюидов для локального прогнозирования серебряного, платинового, редкометального, полиметаллического, флюоритного и др. типов оруднения. Эти исследования были проведены многими геологическими экспедициями, научно-исследовательскими институтами, университетами и другими организациями в Узбекистане. Ниже приводится характеристика наиболее полных работ по данному направлению.

Н.С. Тисленко провел изучение флюидов на золоторудных месторождениях Кошрабадского плутона.

В.Ф. Проценко, В.С. Польшковский, А.И. Образцов, П.А. Иванов, А.Л. Прусаков, Ю.А. Верес, А.А. Кременецкий, Р.Л. Микконен, Г.И. Касавченко, В.А. Хохлов и др. выполнили разносторонние ТБГ-исследования флюидов, участвовавших в образовании золоторудных месторождений Мурунтау в Западном Узбекистане. Особое внимание при

этом было уделено прогнозированию скрытого оруднения по результатам изучения геохимических, литолого-петрографических, структурно-тектонических, термобарогеохимических, геофизических и других особенностей формирования наиболее перспективных участков Мурунтауского рудного поля, вскрытых сверхглубокой скважиной МСГ-1 и глубокими скважинами-спутниками МС-1, МС-2, МС-3, МС-4. На примере этих работ была убедительно показана перспективность использования ТБГ-методов исследования в комплексе с разносторонними традиционными геологическими научно-исследовательскими и лабораторными методами, что позволило выявить скрытое интенсивное золотое оруднение на глубоких горизонтах данного района.

Интерпретация полученных результатов ТБГ - исследований в комплексе с результатами традиционных методов исследований проводилась под руководством и при консультациях Р.В.Цой.

Т.Ш. Шаякубов изучил температурный режим образования колчеданно-полиметаллического оруднения в Южном Узбекистане. Позднее им осуществлялась координация ТБГ - работ в системе геологической службы Узбекистана.

И.М. Голованов, З.А. Дунин - Барковская и др. детально охарактеризовали температуры формирования кварцев медно-порфировой формации редкометального полиметаллического, флюоритового и других типов оруднения.

В Чаткало-Кураминском регионе (1970г.) В.Б. Шувалов провел изучение газового состава флюоритов Аютора в Центральном ТяньШане (1972г.).

З.Б. Бертманом были выполнены детальные исследования кварцев различных типов золоторудных месторождений: Зармитан, Касансай, Сармич, Сентябрь, Маржанбулак и др. (1995г.).

Температурный режим образования метаморфических пород и связанного с ним золотого оруднения был охарактеризован М.Д. Увадьевым (1980г.).

Газовый состав флюидов, участвовавших в образовании металлов и неметаллов, карбидов и силицидов Срединного и Южного Тянь-Шаня изучил Р.Г. Юсупов (1994, 1996, 1998г.г.).

Ю.В. Финкельштейн осуществил разностороннее исследование ТБГ - условий образования золотого оруднения в карбонатных породах Южного Узбекистана (1996г.).

Комплексное изучение температурного режима, режима давлений, солевого и газового состава флюоритоносных флюидов, участвовавших в формировании ведущих

месторождений плавикового шпата в Тянь-Шане и на Памире, были выполнены В.С. Полыковским (1954-94г.г.). Полученные при этом результаты в сочетании с геохимическими, геофизическими и др. методами исследования позволили выработать критерии регионального и локального прогнозирования флюоритового оруднения, в т.ч. при поисках скрытых рудных тел.

При этом были разработаны ТБГ - признаки особых сортов природных генетических типов флюоритовых руд, обладающих оптимальными характеристиками для использования в производстве оптических кристаллов, работающих в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях спектра, в производстве особо чистых веществ, используемых в производстве спецсплавов высокорекреационных редких (Sn-Mo- W -) и легких (Al) металлов, спецэлектродов, спецлюминофоров и спецабразивов, применяемых при обработке сверхтвердых сплавов (1994,1996 гг.).

А.Е. Кабо, Л.Ю. Самолдина, Е.В. Лилеков, А.Т. Тусметов и др. изучили температурный режим и газовый состав флюидов, принимавших участие в образовании серебряного месторождения Актепа в Кураминском хребте Срединного Тянь-Шаня (1993г.). Выявлены особенности изменения температур минералообразующих растворов позволили определить температурный гредидент, который можно использовать для прогноза скрытого оруднения на базе анализа сведений о вертикальной температурной зональности.

Аналогичные исследования, выполненные А.А. Сусловым на Саргадонском месторождении, явились обоснованием для прогнозирования скрытого вольфрамового оруднения на глубоких горизонтах данного рудного поля (1993г.).

Очень важные сведения были получены при изучении ТБГ условий образования вольфрамитов в пределах Соутбай –Сарытауского рудного поля в Западном Узбекистане (Б.Б. Шааков, Ю.А. Кисин, 1992г.) ртутно-сурмяного оруднения в пределах Южного Ферганского ртутно-сурмяного поля (1990-94г.г. ВЛ. Федорчук, Е.Б. Лилеков) медно-порфирирового оруднения в Алмалыкском районе (Е.З. Мещанинов, А.А. Огарков, Абдуразаков 1996г. и др.).

Особый интерес представляют начатые в 1994г. опытно-методические работы по изучению с помощью ТБГ особенностей формирования кварцевых песков (на примере Майского месторождения в Ташкентском районе), каолина (Ангренский район Ташкентской области), мрамора (Нуратинское месторождение), талькового камня

(Зинельбулакское месторождение) и др. видов минерального сырья (полевой шпат, слюда и др.) используемых в производстве электродов (В.С. Польшковский, Е.В. Лилеков).

7. Использование ТБГ при изучении стратиграфии и геологии нефти.

Б.И. Юсман впервые в Узбекистане применил ТБГ - методы для решения вопросов стратиграфии на примере исследований песчаников Мезозойских отложений Южной Ферганы. Одновременно им были изучены процессы диагенеза, протекавшие в пределах осадочных толщ данного региона и установлены его температурные характеристики.

А.Н. Киршин, АЛ. Принцев и В.С. Польшковский под руководством А.А. Акрамходжаева впервые в Узбекистане использовали результаты ТБГ - исследований кирогена битуминозных сланцев и дебитуминизированных пород для определения генетических особенностей тяжелых углеводородов и природы формирования нефтеносных залежей в Юго-Западном Узбекистане.

Полученные при этом результаты свидетельствуют о целесообразности проведения систематических ТБГ - работ по данному направлению, что позволит получить ценную объективную информацию, которая явится дополнительным критерием обоснования прогноза и представление об образовании нефтяных залежей, а также путях их миграций.

8. Работы по ознакомлению геологов-практиков с использованием ТБГ на всех стадиях и этапах геологических работ путем разработки учебных программ и участия в работе курсов повышения квалификации специалистов и научных работников.

Первая учебная Программа для Курсов Повышения Квалификации руководящих работников и специалистов-геологов, геофизиков, геохимиков, минералогов, петрографов, геологических экспедиций, партий и отрядов, а также сотрудников научно-исследовательских институтов, университетов и отраслевых высших учебных заведений была разработана при Среднеазиатском научно-исследовательском институте Геологии и Минерального сырья В.С. Польшковским (1989г.). За период с 1989г. по 1995г. на курсах проходили обучение сотни специалистов-практиков из Производственно-Геологических Объединений Узбекистана («Ташкентгеология», «Самаркандгеология», «Кызылкумгеология»), Украины, Белоруссии, Армении, Азербайджана, Молдавии, Сибири, Дальнего Востока, а также из Москвы, Ленинграда, Карелии, Казахстана, Норильска, Магадана, Петропавловск-Камчатского и др.

Первая программа курса «Практическая Термобарогеохимия» для подготовки студентов геологических специальностей в университетах и институтах Узбекистана была разработана В.С. Польшковским и Н.А. Ивановой под руководством академика Х.А. Акбарова на основе опыта проведения этих занятий со студентами геологического факультета Ташкентского Государственного Технического Университета им. Абу Райхан Беруни (1995-96г.г.).

При этом были учтены разработки учебных программ по «Основам Термобарогеохимии», которые были составлены Н.Л. Ермаковым и Ф.Л. Мельниковым для студентов геолфака Московского Государственного Университета, А.В. Пизньюром для Львовского Университета, В.Н. Труфановым для университета в Ростове-наДону, В.А. Кормушиным для Политехнического института в Алматы, а также Дэвидом Норманом для Школы Термобарогеохимии в НьюМехико (США). Эта учебная Программа была апробирована на специализированном симпозиуме в Пекине (Китай 1996г.) и была рекомендована к использованию при подготовке студентов геологических специальностей на дневных и вечерних отделениях высших учебных заведений.

Важным разделом работ термобарогеохимиков Узбекистана является их участие в симпозиумах, проводившихся в Москве и Александрове (1963г., 1968 г., 1992г., 2001 г., 2003 г.), Новосибирске (1965г.), Ростове-на-Дону (1980 г.), Уфе (1978 г.), Владивостоке (1982 г.), Львове (1985г.), а также в Варшаве (1993г.), Барселоне (1995г.), Пекине (1996г.), Нанси (Франция 1997г.),Лас-Вегасе (1998 г.), Ташкенте (1998 г.), Берлине (2000 г.), Будапеште (2002 г.).

После организации Международной Ассоциации термобарогеохимических исследований в странах Азии и Океании (APIFIS), региональной организации по ТБГ - работам во всех странах Азии и Океании, исследования будут осуществляться по следующим направлениям, развитие которых будет способствовать повышению эффективности геологоразведочных работ, что имеет особо важное значение для таких новых независимых и развивающихся стран, как Узбекистан, Киргизия, Таджикистан, Туркмения, Казахстан, Бирма, Индонезия, Вьетнам, Малайзия, Фиджи, Новая Зеландия, Соломоновы острова и др.:

- теоретические исследования проблем рудообразующих флюидов на различных стадиях их деятельности в пределах земной коры;

- изучение состава и ТБГ - характеристик флюидов, сохранившихся во включениях в минералах и горных породах;
- использование результатов ТБГ исследований при изучении и использовании драгоценных камней, редких, редкоземельных, полиметаллических месторождений полезных ископаемых, а также цветных, черных металлов и неметаллов, алмазов, флюорита, и др.
- использование ТБГ - методов при изучении осадочных и нефтеносных месторождений минерального сырья;
- использование ТБГ - при изучении геотермальных систем; использование ТБГ при изучении морфических, кристаллических, и мантийских включений;
- использование ТБГ - при региональных и прогнозных работах; разработка специальных курсов по применению ТБГ при обучении студентов в университетах, институтах, колледжах и других учебных заведениях;
- систематизация результатов ТБГ исследований, публикация статей в периодических научных журналах, трудах симпозиумов, конференций и монографиях по конкретным проблемам ТБГ в Европе, Азии, Америке и Австралии.

Основная задача ТБГ - исследований в Узбекистане в настоящее время заключается во всемерном содействии развитию и освоению минеральных ресурсов Республики и укреплению ее экономики.

В связи с этим необходимо осуществить:

1. Оснащение ТБГ - лабораторий современным оборудованием, соответствующим последним достижениям науки и техники;
2. Проведение фундаментальных систематических исследований по разработке теории развития ТБГ - процессов образования рудных и нерудных полезных ископаемых в Тянь-Шане и Кызыл-Кумах в пределах Узбекистана и на прилегающих территориях, перспективных на дальнейшее освоение известных и выявление новых месторождений золота, серебра, платины, алмазов, меди, железа, флюорита, галита, фосфоритов, каолина, бентонитовых глин, кварца, полевого шпата, талька, барита и др.
3. Выполнение специальных крупномасштабных ТБГ - исследований с целью локального прогнозирования и повышения эффективности поисковых и геологоразведочных работ

всех экспедиций и геологических партий, работающих в системе «Госкомгео» Республики Узбекистан.

4. Разработка новых инструкций для геологов, использующих ТБГ методы на всех стадиях и этапах поисковых геологоразведочных и эксплуатационных работ. Составление учебников «Практическая термобарогеохимия» для студентов геологических факультетов университетов и институтов Узбекистана, а также для геологов-практиков и научных работников.

5. Подготовка и публикация Атласа, характеризующего мофологию и состав флюидных включений в кварце, флюорите, кальците и других минералах, распространенных в месторождениях золота, серебра, платины и т.д.

6. Осуществление комплексирования результатов ТБГ - исследований с результатами минералогических, геохимических и др. традиционных методов изучения геологических особенностей месторождений Узбекистана в процессе их формирования.

7. Восстановление работы обновленных специализированных курсов повышения квалификации геологов - производственников по данному и переработанному курсу учебной программы «Термобарогеохимические методы изучения условий образования и прогнозирования постмагматического оруднения» в странах СНГ и APIFIS, а также «Школы использования флюидных включений», действовавшей ранее под руководством Д.Нормана в США.

8. Создать Первый Термобарогеохимический институт в Ташкенте согласно рекомендации APIFIS XXX Международного Геологического Конгресса в Пекине 1996г.

9. Систематические публикации сообщений о результатах ТБГ- исследований в периодических технических журналах и трудах специализированных ТБГ региональных и международных совещаний, симпозиумов и конгрессов.

Использование ТБГ исследований в научно-теоретических, лабораторно-экспериментальных и практических разделах геологических работ будет способствовать дальнейшей разработке основных проблем геологии в деле укрепления и развития минерально-сырьевых ресурсов всех стран мира.

ЛИТЕРАТУРА

Абдуллаев Х.М. Основные черты магматизма и металлогении Чаткало-Кураминских гор. Изд.АН УзССР, Ташкент, 1958г.

Андрусенко Н.И. Изучение температурных условий формирования золоторудных месторождений СССР. Тр. ЦНИГРИ, 1974. ВЫП.114.

Бабев КЛ. Генетические особенности гранитных пегматитов Средней Азии. МГК, XXI серия. Изд.АН СССР, М.1960.

Бабаев К;Л. Классификация золоторудных и золотосодержащих месторождений. Зап. Узб. Отд. ВМО.вып.10,1977.с.39-43.

Бертман З.Б. Золоторудные формации жильных месторождений.Ташкент:Фан, 1990.с.21-84.

Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Изд.АН.СССР. Москва, 1953.

Беруни Абу Райхан Мухаммад ибн Ахмад. Собрание сведений для познания драгоценностей (минералогия). М. Изд. АН СССР.1963.с. 270.

Грушкин Г.Г. Газово-жидкие включения, как минералогический манометр. ЗВМО, 1953.ВЫП.2.

Дунина-Барковская З.А., Польшковский В.С., Голованов И.М. К вопросу о висмутовой минерализации в Чаткало-Кураминском районе. ЗМВО Узб.отд.1970.Вып.23.

Ермаков Н П. (1950) Исследования минералообразующих растворов. Изд.Харьковского Гос. Университета.460с.

Ермаков Н. П., Долгов Ю.А. (1979) Термобарогеохимия. М.: Недра. 281с.

Захарченко А.И. Результаты изучения жидких включений в горном хрустале Памира/Минералогический сборник N24 Львовское геол. Об-во (1950).

Иванова А.А. Флюоритовые месторождения восточного Забайкалья. Изд. ВСЕГЕН, Москва, 1974.

Кабо А.Е. , Польшковский В.С., Самолдина Л.Ю. О температурных условиях образования серебро-арсенидного оруднения месторождения Ак-Тепе в Кураминском хребте. Доклады РАН, том 332, N26, Москва 1993.

Калюжный В.А. Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Изд. «Наука», 1978.

Карпинский НЛ. О нахождении в минеральных веществах включений жидкого угольного ангидрида Горн. Журн. 1980.Т.2. N2466, стр 1157.

Кормушин В.А. Прикладная термобарогеохимия. Изд. «Наука» Алма-Ата 1988.

Королев А.В. Состояние представлений о генезисе и условиях локализации постмагматических месторождений Средней Азии, Труд ине. Геол. АН. Вып.2.1948г.

Кременецкий А.А. Геолого-геохимический методы глубинного прогноза полезных ископаемых. Изд. «Наука», 1990г.

Леммлейн Г.Г. Минералогические сведения ал Беруни Вестник АН СССР №2 4, с. 60,61 1949г.

Мельников ФЛ., Старостин В.И. и др. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. Изд. МГУ, Москва, 1988г.

Мещанинов Е.Э., Польшковский В.С., Абдураззаков А.А., Гафурджанов С. Г. О термобарогеохимических условиях образования медно-порфирового оруднения в Алмалыкском районе Узбекистана (на примере ТБГ - исследований пород, вскрытых опорной скважиной АО 2) Доклады РАН, №23. Москва, 1994.

Петровская Н.В. Самородное золото. М. Наука, 1973.с.347.

Пизнюр А.В. Основы термобарогеохимии. ИздЛГУ, Львов. 1986.

Польшковский В.С. Термобарогеохимические условия образования и критерии прогнозирования флюоритового оруднения Средней Азии. Изд. ВИМС. Москва, 1994.

Польшковский В.С. Проблемы и задачи термобарогеохимии в свете учения А.Г. Бетехтина о рудных месторождениях и представлений НЛ. Ермакова о минералообразующей среде. Труды Международного симпозиума памяти А.Г. Бетехтина. Москва. 1997.

Польшковский В.С., Шарипов Р.А., Битюков А.А., Дуняшин СЛ., Абдурахманов Р.У., Саидов А.М., Ольк и.г., Бор А. Проблемы использования минеральных ресурсов Узбекистана в производстве электродов. Международная Конференция «Прогрессивная техника и технология машиностроения и сварочного производства» Киев Изд. Киевского Национального технического университета. 1998г.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Изд. МИР. Москва.1987.

Проскураков А.А., Хренов В.А., Пашков Л.Б. О физикохимических параметрах рудообразующих растворов на Зармитанскомзолоторудном месторождении Природа и источники рудообразующих веществ эндогенных месторождений. Новосибирск. Наука. 1979. С.147-157.

Смирнов В.И. Главная зона разломов Тянь-Шаня и связь ее с оруднением. Сов. Геология. 1940.№11.

Уклонский А.С. Проблемы минералогии и геохимии. Ташкент.: Фан.1982.с.200.

Увадьев М.Д., Гертман ЮЛ., Бензев А.А. Метасоматические процессы в околожильных ореолах: Некоторые актуальные проблемы геологии и рудоносность складчатых поясов. Ташкент 1980.с.87-93.

Файзиев А.Р. Минералогия, генезис и закономерности размещения флюоритовых месторождений Центрального Таджикистана. Изд. «Дониш», Душанбе 1991.

Федорчук ВЛ. Геохимические особенности поведения ртути в процесс формирования флюоритовых месторождений. Тезисы конференции ташкентского технического Университета. Ташкент 1994.

Хамрабаев И.Х. Магматизм и постиагиатические процессы в Западном Узбекистане. Ташкент: Изд. АН Уз ССР, 1958.с.471.

Хамрабаев И.Х.. К характеристике вольфрамовой минерализации на золоторудном месторождении Зармитан в Западном Узбекистане Узб.геол.журнал 1973.№1 с. 3-11.

Хи Джели, Польшковский В.С., Мельников ФЛ., Файзиев А.Р., Хитаров Д.Н. Проблемы термобарогеохимии эндогенных процессов и задачи нового Общества исследователей флюидных включений в странах Азии и Океании. АРП. Международный симпозиум «Термобарогеохимия эндогенных процессов». Душанбе 1998.

Шаякубов Т.Ш. Формирование минерально-сырьевой базы РУз. Ташкент: Узкомгеология, 1992.с.3-20.

Шило Н.А. Золоторудные месторождения метаморфогенной, плутогенной и вулканогенной формации Тр. Сев. Вос. КНИИ, 1976. Вып.69.с.3-41.

Юсупов Р.Г., Польшковский В.С. Проблемы платиноносности Узбекистана. Труды Международного симпозиума памяти А.Г. Бетехтина. Москва 1997г.

Ярославский Р.И., Скорнякова И.В. Вольфрам в породах и минералах гранулированной формации Севера -Нуратинского хребта (Южный Тянь-Шань). Геохимия 1974. №29.с. 1404-1405.

О КАЛЬЦИТЕ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Андрусенко Н.И., Быдтаева Т.Г.

В период развития во ВНИИСИМСе работ по синтезу оптического кальцита на исходном дорогостоящем продукте промышленных месторождений в трапзах Сибирской платформы встала проблема привлечения более экономичных источников выращивания монокристаллов. Предварительно одним из авторов (Андрусенко Н.И.) была произведена экспертная оценка ресурсов кальцитового сырья сибирских месторождений для шихты и затравок в количествах, необходимых для планируемого перехода от лабораторного к промышленному синтезу. Согласно техническим условиям затравочные пластины отбираются из внекатегорийных спайных ромбоэдров (1011) размером 40-120 мм в ребре, с отсутствием двойников роста, допускается наличие не более трех трещин спайности длиной до 20 мм. Для шихты используются отходы обогащения в виде спайных выколков и обломков кристаллов, ограниченных естественными гранями и плоскостями обработки (распиловки, шлифовки, полировки). В шихте допускаются двойники роста, механические двойники, любые трещины и полости, окраска, единичные твердые включения размером не более 0,5 мм, газожидкие включения (кроме слоистой или сплошной замутненности). Недопустимы налеты и загрязнения на поверхности и внутри кристаллов. Размер фракции шихтового материала 15-250 мм.

В цехе обогащения экспедиции «Шпат» (пос. Тура, Эвенкия) был выявлен острый дефицит крупных спайных ромбоэдров, в том числе кондиционных, высокой стоимости, размером 100-150 мм в ребре. Запасы же отходов обогащения, пригодные в качестве шихтового материала, оказались практически неисчерпаемы. Они складированы в бункерах на базе экспедиции и самих месторождениях. С учетом затрат на переборку, частичное обкалывание кристаллов, упаковку, транспортировку шихтовой материал может бесперебойно поставляться по цене коллекционного и удовлетворить потребности промышленного синтеза на ближайшие десятилетия. Из опробованных вариантов наиболее приемлемой признана шихта с оптимальным содержанием примесей из месторождения Крутое (базальтовый тип), которая используется на современной стадии опытно-промышленного синтеза в качестве эталонной шихты. Однако ухудшение экономического положения побудило исследовать не столь удаленные объекты с проявлениями кальцитовой минерализации. Внимание привлекли три хрусталеносные месторождения Приполярного Урала – Додо и Пуйва (восточный склон) и Пелингичей (западный склон) со значительными

масштабами кальцитовой минерализации в составе кварцевых жил и гнезд, где размер кристаллов кальцита свободного роста достигал 40 см в ребре. При их обогащении получено несколько килограммов высокосортного исландского шпата.

Район месторождений Додо и Пуйва сложен сланцевой толщей метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований палеозоя, прорванных интрузиями основного, среднего и кислого состава, а месторождение Пелингичей связано с мраморами и кварцитами карбонатно-сланцевой толщи наньинской свиты.

Кальцит на месторождениях Додо и Пуйва является вторым по распространенности минералом и представлен шестью генерациями, ранние из которых в гнездах кварцевых жил синхронны кристаллам горного хрусталя.

Кристаллы ранних (I и II) генераций пинакоидальной и пластинчатой формы, желтовато-бурые, молочно-белые непрозрачные, а в полупрозрачных участках – слабо фиолетовые. Они изобилуют вростками сопутствующих минералов.

Кристаллы III и IV генерации преимущественно ромбоэдрические лимонно-желтые или бесцветные в разной степени прозрачные. Кристаллы V и VI генерации псевдокубического, скаленоэдрического, обелисковидного и копьевидного облика, слабо окрашены в розоватый и желтоватый цвет или совсем бесцветны и прозрачны.

Кальцит на месторождении Пелингичей присутствует в гнездах только в двух генерациях: I – скаленоэдрические кристаллы с зональной буровато-желтой окраской, II – бесцветные с гранями ромбоэдра, реже гексагональной призмы. Кроме того встречаются мощные (3-4 м) кварц-карбонатные жилы и маломощные кальцитовые прожилки в доломитовых мраморах.

Для выяснения примесного состава всех разновидностей кальцита привлекались помимо традиционных химического и спектрального также некоторые прецезионные анализы – рентгеноспектральный, фото- и катодолюминесцентный. Силикатный анализ 14 проб (12 из месторождений Додо и Пуйва и 2 – Пелингичей) выявил постоянство содержаний TiO_2 , MoO_3 , MnO и колеблющиеся содержания FeO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O . Приблизительно-количественным спектральным анализом в 104 пробах этих месторождений обнаружено около 20 элементов-примесей. Помимо механических примесей кремния и алюминия главными являются марганец, магний, железо, стронций, медь, свинец, натрий, скандий, иттрий, иттербий. Реже встречаются никель, кобальт, ванадий, титан, барий, цирконий, серебро. От ранних генераций к поздним убывает содержание магния, железа, скандия, свинца, меди и увеличивается количество марганца, стронция, иттрия.

В бесцветных разновидностях характерно повышенное содержание магния и пониженное – свинца, а в сиреневых – наибольшее количество марганца. Меньше всего примесей содержит кальцит III и IV генерации месторождения Додо, но с глубиной количество в нем примесей повышается.

Для сравнения проанализированы 111 отобранных нами проб из различных сибирских месторождений и проявлений и привлечены данные по ним литературных источников. Оказалось, что сибирские кальциты отличаются от полярно-уральских меньшим набором элементов-примесей и более низким их содержанием. Общими для них являются механические примеси кремния и алюминия и изоморфные магния, марганца, железа, стронция, меди, цинка, титана, свинца, иттрия, иттербия. По усредненным содержаниям в полярно-уральских кальцитах магния больше в 5, железа в 9, стронция в 15, марганца в 4,3, меди в 3 раза, итрий, иттербий – в равных количествах и только скандия меньше в 8 раз.

В этих кальцитах находятся отсутствующие в сибирских хром, молибден, кобальт, цирконий, ванадий, барий, серебро, церий и некоторые лантаноиды.

Характер кальцитообразующих растворов изучался методом термометрии включений в полярно-уральских кальцитах разных генераций (23 пластинки) и в одной пластине синтетического кальцита и методом газовой хроматографии (20 проб). Для сравнения газовому анализу подвергнуты столько же сибирских проб (12 природных кальцитов и 8 синтетических). В природных полярно-уральских кальцитах встречаются только газовой-жидкие включения высокой плотности (0,75 – 0,90), с полным отсутствием твердых фаз. Первичные включения наблюдаются очень редко в виде мелких объемных негативных ромбоэдров или менее правильных вакуолей с частичным огранением. Они сгруппированы цепочками в приграневых зонах роста или встречаются поодиночке, а также обособленными очагами внутри кристаллов. Часто первичные включения имеют темный облик за счет объемности или частичной разгерметизации. По герметичным включениям определен температурный интервал гомогенизации, составляющий 240-205⁰ С. Наиболее распространены мнимо-вторичные включения разнообразной формы: ромбоидной, трапециевидной, остроугольно-вытянутой, трубчатой. Они локализованы в замкнутых раковистых и лепестковидных трещинках спайности, по следам механического двойникования и по ослабленным межблоковым швам в кристаллах с мозаично-блоковой текстурой. Характерен ступенчатый рельеф их внутренней поверхности с сотовым рисунком, полосчатостью. Неровная скульптура стенок вакуолей создает иногда имитацию минералов-узников. Температура гомогенизации мнимо-вторичных включений 230-

180⁰С. Вторичные включения располагаются в открытых, преимущественно спайных трещинах; они имеют неправильную форму с неровными извилистыми и зазубренными контурами. В основном вторичные включения жидкие однофазовые, реже с небольшим газовым пузырьком от точечного, иногда “бегающего” до 10-5% по объему, в сильно уплощенных включениях. Температура гомогенизации вторичных включений 140-110⁰ С.

В синтетическом кальцитовом наросте на эталонной шихте сибирского месторождения Крутое выявлены крупные (до 1мм и более) газовой-жидкие включения булавовидной формы с закругленными и частично ограниченными торцами, а также сильно вытянутые трубчатые включения типа проколов. Они полностью или частично нарушены, с аномально увеличенным объемом газовой фазы. Реже присутствуют мелкие включения с правильным очертанием вакуолей и небольшим газовым пузырьком. Температурный интервал гомогенизации (по 12 включениям) составил 220-210⁰ С.

В составе газовой фазы кальцитообразующих растворов, по данным анализов природных и синтетических кальцитов, зафиксирован (в г/кг.10³) одинаковый набор газовых компонентов: CO₂(0,4-2,77), H₂O (0,44-16,5), CH₄(0,03-0,86), C_nH_m (0,014-0,018), а в единичных пробах еще СО и O₂. В анализах сибирских проб содержание газовых компонентов, как и величина общей флюидоносности, ниже, чем в полярно-уральских. Показатель CO₂:CH₄, отражающий окислительно-восстановительные условия, близок для всех проб: сибирские-8,5, полярно-уральские – 9,0, синтетические –9,6. Между значениями общей флюидоносности и соотношением CO₂:H₂O нет корреляции.

Для конкретизации вопроса о пригодности полярно-уральского кальцита в качестве шихты для синтеза нами осуществлены шесть лабораторных опытов в сосудах малого (0,5 л.) объема по отработанной во ВНИИСИМС методике температурного перепада (Δt 3-5⁰С). Температура водного раствора хлористого аммония с некоторыми добавками составляет 260 – 270⁰С, температурный перепад – 3-5⁰С, давление – 60-80 Мпа. В пяти опытах шихта представлена кальцитом III и IV генерации месторождения Додо и образцами из месторождения Пуйва, а в одном опыте для сравнения использована эталонная шихта сибирского месторождения Крутое. Из всех опытов получены некачественные (замутненные, трещиноватые, желтоватые) наросты толщиной 1,0-1,4 мм и меньше. Для пары шихта-нарост произведено параллельное изучение содержания примесей, закономерностей их распределения, влияния на структуру кристаллической решетки с привлечением прецизионных анализов. Данные

анализов показали, что полярно-уральская шихта как и синтетические наросты гораздо больше загрязнена примесями, чем эталонная шихта и выросший из нее искусственный кальцит. Особенно наглядно сравнение по отдельным элементам-примесям, например, Mn в полярно-уральском материале больше в 3-5, Sr в 9, Mo в 20, Fe в 100 раз. Рентгеноспектральный анализ, в дополнение к данным обычного спектрального анализа выявил в кальците полярно-уральской шихты наличие хрома, молибдена, а также многих редкоземельных элементов группы лантаноидов. Характерна преемственность примесных элементов из шихты в наросты с сохранением их количества и только содержание стронция, меди и скандия в наростах несколько уменьшается. Фото- и катодно-люминесцентные анализы обнаружили неравномерность распределения присутствующих в наростах примесных элементов (магния, железа, свинца, стронция, церия, марганца и лантаноидов), что обуславливает наблюдающуюся микронеоднородность и тонкую полосчатость в наростах.

Рентгеноспектральное микрозондирование (по 10 точек в каждом наросте) установило уменьшение параметров "а" и "с" и искажение кристаллической решетки в участках, где содержание элементов-примесей превышало 0,01-0,02%.

Спектры светопропускания, снятые для нескольких полярно-уральских наростов, подтвердили их низкое качество, в ультрафиолетовом диапазоне на длинах волн 340 и 280 нм находятся пики поглощения в виде четких перегибов.

Произведенное геохимическое и физико-химическое изучение кальцита из хрусталоносных жил и гнезд Приполярного Урала показало, что он является высокопримесным минералом как по общему содержанию, так и набору элементов-примесей. Помимо литофильных (механические примеси кремния и алюминия) и изоморфных халькофильных (свыше 20) в нем присутствует спектр редкоземельных элементов, в основном, лантаноидов. Более свободен от примесей кальцит III и IV генерации месторождения Додо. По сравнению с ним кальцит сибирских месторождений исландского шпата выгодно отличается более низким содержанием и меньшим набором примесных элементов, что и обусловило его предпочтительное использование в качестве шихты при искусственном выращивании монокристаллов оптического кальцита. Наша попытка воспроизвести кристаллизацию пригодного для оптики продукта на высокопримесной полярно-уральской кальцитовой шихте дала отрицательный результат: полученные в экспериментах наросты оказались некачественными из-за множества унаследованных примесей.

Данные предварительного исследования газово-жидких включений (термометрия, газовая хроматография) обнаружили сходство кальцитообразующих растворов на

полярно-уральских и сибирских месторождениях интрузивного типа (низкая степень минерализации и высокотемпературные параметры – 245-180⁰ С и 220-180⁰С соответственно) и отличие от подобных параметров на месторождении базальтового типа, шихта которого служит эталоном для современного процесса синтеза кальцита.

Результаты изучения включений и паре шихта-наросст выявили сходство агрегатных и температурных параметров, что отражает однотипность физико-химических условий кальцитообразования в природе и при синтезе и обуславливает унаследование дефектов из шихты в наросший слой.

Все полученные результаты исследований служат не в пользу положительной оценки полярно-уральского кальцита как исходного продукта для выращивания оптических монокристаллов. Однако этому выводу противоречат следующие факторы:

1) нельзя признать вполне корректным произведенное сопоставление данных по примесному составу сибирской и полярно-уральской шихты, поскольку первая представлена отходами прозрачного кальцита (исландского шпата), а изучавшаяся – непрозрачным кальцитом.;

2) наши опыты по синтезу на полярно-уральской шихте производились в небольших сосудах, не обеспечивающих должного контроля за режимом роста на этапах ввод-вывод, когда возникает наибольшая вероятность трещинообразования,;

3) наличие в добытом из хрусталеносных гнезд на Полярном Урале кальцитовом кристаллосырье кондиционных монообластей высокосортного исландского шпата, возможность кристаллизации которого в природной обстановке следует учитывать при синтезе с опробованием различных вариантов шихтового материала.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО СОСТАВА РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРИЗОЛИТАХ МАССИВОВ КОВДОР И КУГДА

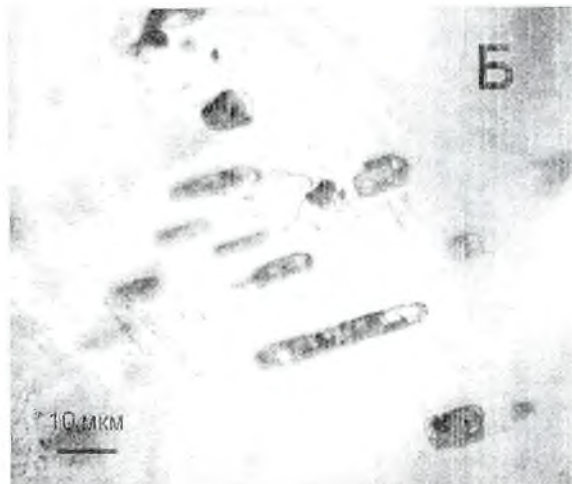
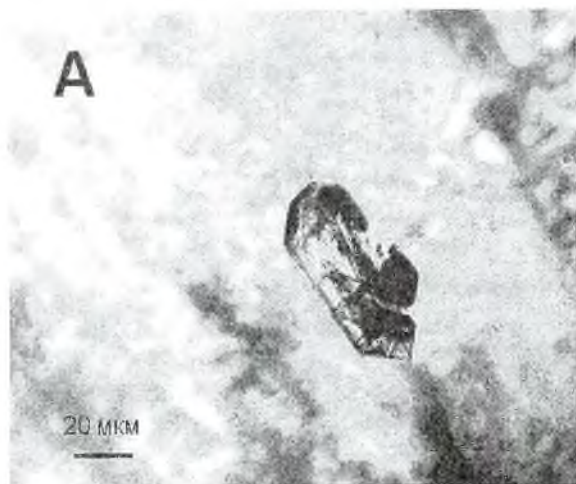
С.В. Соколов

Всероссийский НИИ минерального сырья (ВИМС)

В статье излагаются результаты сравнительного изучения кристаллических дочерних фаз, слагающих расплавные включения в хризолитах из щелочно-ультраосновных массивов Ковдор (Кольский п-ов) и Кугда (Красноярский край). Ковдорский хризолит известен в пределах флогопитового месторождения; совместно с тетраферрифлогопитом, апатитом и магнетитом он локализуется в кальцитовых гнездах среди гигантозернистого форстеритита, приуроченного к центральной части рудного тела [4,6]. На массиве Кугда хризолит связан с залегающими среди рудных оливинитов жилами флогопит-оливиновых пегматоидов, где преимущественно концентрируется в гнездах совместно с клиногумитом и серпофитом [1,2].

Хризолиты обоих массивов в большом количестве содержат расплавные включения (РВ), полости которых выполнены раскристаллизованным агрегатом дочерних фаз. По генетическому признаку выделяются два класса РВ: 1) первичные (ПРВ), представляющие микропорции минералообразующего расплава – единичные включения и их группы, которые бессистемно распределяются в объеме кристалла-хозяина (рис. А); 2) вторичные (ВРВ), характеризующие остаточные расплавы – локализируются в секущих хризолит микротрещинах (рис. Б) и количественно существенно преобладают над ПРВ. Все включения обладают сходной морфологией (округлые, призматические или, реже, неправильной формы); следует отметить, что ПРВ нередко принимают форму негативных кристаллов. Размеры большинства включений лежат в пределах от 10-15 до 70-80 мкм, но первичные в целом более крупные (>40 мкм). Вместе с тем отдельные ВРВ достигают 120 мкм в длину.

Составы минерала-хозяина и дочерних фаз РВ определялись посредством электронных микроанализаторов Jeol 733 Superprobe и JXA-8100 Superprobe (методика анализа рассмотрена в [5]). Полученные данные свидетельствуют, что хризолиты массивов Ковдор и Кугда оказались близки по железистости и мало различаются по содержанию элементов-примесей (табл. 1). Обнаруженные дочерние фазы представлены в таблицах 2 и 3, из которых следует, что набор минералов-узников во включениях изученных хризолитов во многом совпадает, а минеральный состав вторичных включений значительно разнообразнее первичных, хотя в тех и других присутствуют и одинаковые фазы.



Расплавные включения в хризолите, массив Кудда.
А – единичное первичное, Б – группа вторичных.

Кристаллический агрегат, выполняющий полости ПРВ, состоит из магнезиальных силикатов (форстерит, клиногумит), диопсида (массив Ковдор), тетраферрифлогопита, апатита, магнетита и карбонатов с низкими содержаниями MgO – кальцита и обогащенных щелочами фаз. Последние характеризуются изменчивостью в соотношениях Na, K, Ca и в основном относятся к Na-Ca и K-Na-Ca сериям карбонатных твердых растворов. Но некоторые из них, обнаруженные во включениях Ковдорского хризолита, по составу соответствуют таким природным минералам, как шортит $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ и ньеререит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Для кальцита и перечисленных щелочных карбонатов экспериментально установлена совместная кристаллизация в широком температурном диапазоне [7].

Во вторичных включениях возрастает число силикатов за счет появления хлорита и серпентина, но главная их особенность выражается в качественном и количественном многообразии карбонатов, проявляющих вариативность катионного и анионного состава. Подобно первичным включениям, здесь установлены кальцит и Na-Ca(=K)-карбонатные фазы, характеризующиеся повышенными содержаниями магния. Однако более широкое распространение получают доломит и Na-Mg-карбонаты (в том числе с дополнительными анионами), представленные эйтелитом $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, бредлиитом $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$ и нортупитом $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$. Реже встречаются обогащенные барием, стронцием и редкоземельными элементами карбонаты, а именно норсетит $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$, баритокальцит $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, бербанкит $(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,Ca,Ba,REE})_3(\text{CO}_3)_5$, ханнешит $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Ca,Sr,REE})_3(\text{CO}_3)_5$, минерал, предположительно отнесенный к карбопернаиту $(\text{Na,Ca})(\text{Sr,Ba,REE})(\text{CO}_3)_2$, и неизвестный в природе Na-Mg-Ba-карбонат

Таблица 1. Химический состав (мас. %) хризолита

Компоненты	Ковдор		Кугда	
	Предельные содержания	Среднее (14-17)*	Предельные содержания	Среднее (25)*
SiO ₂	39.18-40.79	40.17	38.63-40.68	39.94
TiO ₂	0.00-0.13	0.04	0.00-0.07	0.01
Cr ₂ O ₃	Не обн.	0.00	0.00-0.05	0.01
Al ₂ O ₃	0.03-0.18	0.07	0.00-0.23	0.03
FeO	10.49-11.70	11.27	9.69-12.09	10.96
MnO	0.36-0.66	0.52	0.33-0.57	0.43
MgO	46.97-48.27	47.49	46.83-49.05	48.02
CaO	0.21-0.44	0.38	0.09-0.36	0.20
NiO	0.06-0.20	0.11	0.06-0.31	0.16
CoO	0.00-0.08	0.05	0.006-0.20	0.06
Сумма		100.10		99.82
Фа. мол. %	10.9-12.1	11.7	10.0-12.6	11.4

* В скобках указано число анализов. Не обн. – не обнаружено.

(табл. 2 и 3). Распространенной дочерней фазой ВРВ является щелочной сульфид джерфишерит $K_6Na(Fe,Ni,Co)_24S_{26}Cl$, который отличается отсутствием или очень низкими концентрациями меди. В хризолите массива Кугда вместе с ним был определен высококобальтовый пентландит.

На основании присутствующих дочерних фаз и количественных соотношений между ними вторичные РВ подразделяются, по крайней мере, на две разновидности – с существенным преобладанием силикатов или карбонатов. Включения каждой разновидности обычно пространственно разобщены и локализируются в отдельных микротрещинах, по пересечениям которых можно выделить несколько генераций ВРВ (особенно отчетливо это проявилось в хризолите массива Кугда). Наблюдается четкая тенденция повышения роли карбонатных фаз относительно силикатных от ранних генераций к поздним. Необходимо, однако, отметить, что известны примеры совместного присутствия разных по составу вторичных включений в одном сообществе.

Первичные и ранние вторичные включения содержат дочернюю фазу форстерита (указывает на насыщенность захваченного расплава компонентами минерала-хозяина).

Таблица 2. Сопоставление состава дочерних фаз первичных и вторичных РВ в хризолите массива Ковдор

Генетический класс включений	ПРВ	ВРВ
Форстерит	Fa 4,9 мол.%; NiO 0,08	Fa 7,4 мол.%; NiO 0,03
Клиногумит	TiO ₂ 1,30	TiO ₂ 0,41
Диопсид	+	
Тетраферрифлогопит	Al ₂ O ₃ 0,10; SrO 0,14; BaO 0,18	Al ₂ O ₃ 0,04; SrO 0,28; BaO 0,27
Серпентин		+
Кальцит	MgO 0,29	
Na-Са-карбонат	MgO 0,28; REE ₂ O ₃ 0,00	MgO 2,14; REE ₂ O ₃ 0,27
Шортит	MgO 0,27; REE ₂ O ₃ 0,00	MgO 1,08; REE ₂ O ₃ 0,84
Ньеререит	MgO 0,25	
К-Na-Са-карбонат		MgO 1,08
Доломит		+
Эйтелит		+
Бредлиит		+
Нортупит		+
Na-Mg-Ва-карбонат		+
Баритокальцит		+
Бербанкит		CaO 13.80; SrO 16.60; BaO 13.32; REE ₂ O ₃ 7.01
Ханнешит (?)		CaO 19.96; SrO 13.34; BaO 24.30; REE ₂ O ₃ 1.36
Карбоцернаит		CaO 12.00; SrO 21.34; BaO 14.60; REE ₂ O ₃ 7.53
Апатит	SrO 0,75; REE ₂ O ₃ 0,00	SrO 1,09; REE ₂ O ₃ 0,40
Магнетит	TiO ₂ 0,17; Cr ₂ O ₃ 0,09; MgO 1,13; NiO 0,11	TiO ₂ 0,07; Cr ₂ O ₃ 0,00; MgO 0,90; NiO 0,06
Джерфишерит		Cu 0.04; Ni 3.90; Co 0.86; Ni/Co 4.5

Содержания компонентов даны в мас. %; + – фаза присутствует.

Таблица 3. Сопоставление состава дочерних фаз первичных и вторичных РВ в хризолите массива Кугда

Генетический класс включений	ПРВ	ВРВ
Форстерит	Fa 4.9 мол.%; NiO 0,12	Fa 6.4 мол.%; NiO 0,06
Клиногумит	+ (?)	TiO ₂ 0,26
Тетраферрифлогопит	Al ₂ O ₃ 0.23	I* Al ₂ O ₃ 0.10; II* Al ₂ O ₃ 0.01
Fe-хлорит		+
Серпентин		+
Кальцит	MgO 0.08; SrO 1.22; BaO 0.33; REE ₂ O ₃ 0.00	MgO 1.25; SrO 1.24; BaO 0.16; REE ₂ O ₃ 0.08
Na-Са-карбонат	MgO 0.00; SrO 0.30; REE ₂ O ₃ 0.00	MgO 0.85; SrO 0.95; REE ₂ O ₃ 0.29
К-Na-Са-карбонат	MgO 0.09; SrO 1.40; BaO 0.23; REE ₂ O ₃ 0.00	MgO 0.53; SrO 0.73; BaO 0.00; REE ₂ O ₃ 0.00
Доломит		+
Бредлиит		+
Нортупит		+
Норсетит		+
Бербанкит		CaO 15.74; SrO 22.54; BaO 8.60; REE ₂ O ₃ 4.21
Ханнешит (?)		CaO 19.71; SrO 11.14; BaO 21.06; REE ₂ O ₃ 4.74
Апагит	SrO 1.92; REE ₂ O ₃ 0.00	SrO 2.29; REE ₂ O ₃ 0.66
Магнетит	TiO ₂ 0.20; Cr ₂ O ₃ 0.55; MgO 2.09; NiO 0.32	I* TiO ₂ 0.87; Cr ₂ O ₃ 0.26; MgO 1.45; NiO 0.35 II* TiO ₂ 0.19; Cr ₂ O ₃ 0.00; MgO 0.97; NiO 0.16
Пентландит		I* NiO 29.74; CoO 1.81; Ni/Co 16.4 II* NiO 29.32; CoO 3.18; Ni/Co 9.2
Джерфишерит		I* Cu 0.00; NiO 17.27; CoO 0.60; Ni/Co 28.8 II* Cu 0.08; NiO 12.96; CoO 0.91; Ni/Co 14.2

* Ранняя (I) и поздняя (II) генерации вторичных включений; содержания компонентов даны в мас. %; + – фаза присутствует.

которая локализуется на их границах, или, что бывает значительно реже, в виде идиоморфных микрокристаллов выделяется в центре полостей. Эти факты указывают на образование форстеритовой фазы в самые начальные моменты раскристаллизации содержимого включений. Рост железистости и снижение концентрации никеля может свидетельствовать о сравнительно легкоплавком составе форстерита из вторичных включений.

Результаты микрозондового анализа фиксируют отличия в химическом составе практически всех других одноименных дочерних фаз из первичных и разных генераций вторичных включений (см. табл. 2 и 3). Для отдельных минералов (групп минералов) изменения в составе от ПРВ к поздним ВРВ выражаются в следующем:

- в клиногумите падает содержание титана;
- тетраферрифлогопит неуклонно обедняется Al_2O_3 и одновременно (в хризолите Ковдорского массива) становится богаче SrO и BaO;
- в кальците и щелочно-кальциевых карбонатах возрастает количество магния и редких земель; стронций ведет себя неоднозначно, а концентрация бария снижается;
- апатит обогащается SrO и лантаноидами цериевой группы;
- для магнетита выявлено уменьшение количества всех характерных примесных элементов (Ti, Cr, Mg, Ni); единственным исключением, пока не нашедшим объяснения, является высокое содержание TiO_2 в магнетите-I из ранневторичных включений хризолита массива Кугда;
- в поздних генерациях дочерних фаз пентландита-II и джерфшерита-II на Кугде установлено накопление кобальта, приводящее к понижению отношения Ni/Co; одновременно в составе джерфшерита-II по сравнению с джерфшеритом-I выявлены низкие, но значимые концентрации меди;
- джерфшерит из включений Ковдорского массива отличается от джерфшерита массива Кугда значительно меньшим содержанием никеля при почти равном количестве кобальта и, как следствие, его Ni/Co отношение также характеризуется очень низкой величиной.

Как было показано В.В. Ляховичем [3], составы минералов наследуют химические свойства материнских расплавов в отношении петрогенных и редких элементов. В еще большей степени это относится к включениям минералообразующих сред. Можно поэтому считать, что полученные аналитические данные по дочерним фазам изученных включений, во-первых, отражают химические особенности как расплава, кристаллизующего хризолит (ПРВ), так и остаточных расплавов (все генерации ВРВ), а во-вторых, свидетельствуют о различии составов этих расплавов. Сопоставление

фазового и химического состава включений позволяет проследить эволюционные геохимические тренды от исходных расплавов к остаточным.

Если исходить из состава дочерних фаз, слагающих ПРВ, то следует принять, что особенность исходных карбонатно-силикатных расплавов заключалась в недосыщенности SiO_2 , высокой магнезиальности, очень низких содержаниях алюминия (на это указывает присутствие тетраферрифлогопита в качестве минерала-спутника хризолита и дочерней фазы) и фтора, который практически не фиксировался в потенциальных минералах-концентраторах (клиногумите, тетраферрифлогопите, апатите). На Ковдоре хризитообразующая среда была обогащена кальцием, что подтверждается появлением в ПРВ диопсида и более широким, чем на Кугде, развитием кальцита и щелочных Са-содержащих карбонатов.

Эволюция остаточных расплавов, протекающая на фоне снижения температуры, проявилась в росте активности воды (об этом говорит появление дочерних фаз хлорита и серпентина) и особенно углекислоты. Последнее вызвало повышение роли солевой (карбонатной) составляющей относительно силикатной и обусловило переход расплава от карбонатно-силикатного к силикатно-карбонатному и затем карбонатному, что привело к захвату хризолитами позднелавных включений, сложенных практически одними карбонатами. При этом изменилась геохимическая специфика самой карбонатной составляющей: 1) кальций уступил ведущую роль магнию, вследствие чего почти на порядок повысилось содержание MgO в кальците и щелочно-кальциевых карбонатах и широкое развитие в составе ПРВ получили доломит и, в первую очередь, разнообразные Na-Mg-карбонаты; 2) увеличилась концентрация редких (Ba, Sr) и редкоземельных элементов; с одной стороны это способствовало появлению среди дочерних фаз норсетита, баритокальцита, минералов группы бербанкита и карбоцернаита, а с другой – росту количества BaO, SrO и REE_2O_3 в апатите и карбонатах. Следует отметить, что одновременно в расплаве происходило накопление Ni, Co, S и Cl, значительные содержания которых установлены в сульфидах и нортупите.

В заключение необходимо подчеркнуть, что установленное в хризолитах из двух щелочно-ультраосновных массивов (Ковдор и Кугда) фазовое и химическое разнообразие дочерних фаз расплавных включений не имеет аналогов в месторождениях других генетических типов. Данный факт позволяет рассматривать эти включения как дополнительный диагностический признак изученных хризолитов, который может найти практическое применение в геммологии.

Список литературы

1. Васильев Ю.Р., Золотухин В.В. Ультраосновные пегматоиды некоторых оливинитовых интрузий севера Сибирской платформы. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. VIII. Новосибирск, "Наука", 1975, с. 237-263.
2. Гольдбурт Т.Л. Ювелирный хризолит из интрузии Кугда // Записки ВМО. 1969, вып. 4, с. 498-502.
3. Ляхович В.В. Состав минералов – индикатор происхождения пород. Минералогический журнал, 1987, №1, с. 16-25.
4. Римская-Корсакова О.М., Краснова Н.И. Геология месторождений Ковдорского массива. Изд-во С.-Петербургского университета, 2002, 146 с.
5. Соколов С.В., Ярмишко С.А., Чистякова Н.И. Генетическое и геммологическое значение включений в хризолите Ковдорского массива // Геохимия, 2006 (в печати).
6. Тарасенко Ю.Н., Лицарев М.А., Третьякова Л.И., Вохменцев А.Я. Хризолит Ковдорского флогопитового месторождения // Известия АН СССР. Серия геологическая, 1986, №9, с. 67-80.
7. Cooper A. F., Gittins J., Tuttle O. F. The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis // American Journal of Science. 1975, v. 275, № 5, p. 534–560.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ КАК НАПРАВЛЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (НА ПРИМЕРЕ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ) <i>Г.И. Крылова, Е.В. Полянский, В.А. Крейсберг</i>	3
ГАЗОВО-ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КАРБОНАДО <i>В.А. Петровский, В.И. Силаев, А.Е. Сухарев, С.Н. Шанина, М. Мартинс</i>	32
ВОДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ЛЕЩАТЕЛЬЕРИТЕ ИЗ ИМПАКТНЫХ ФЛЮИДИЗАТОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ <i>С.А. Вишневский и Н.А. Гибшер</i>	57
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – ИСТОЧНИК УГЛЕРОДА ПРИ АЛМАЗООБРАЗОВАНИИ <i>Р.Н.Мурогова</i>	62
СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩИХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА, МЕХАНИЗМ ЗАХВАТА РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ИХ СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРА ГОМОГЕНИЗАЦИИ <i>Р.Н. Соболев, В.И. Старостин</i>	68
ИСТОЧНИКИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА МИНЕРАЛОВ <i>А.А.Кульчицкая, Д.К.Возняк, Д.С. Черныш</i>	70
МИКРОВКЛЮЧЕННЫЕ ГАЗЫ МИНЕРАЛОВ КАМНЕСАМОЦВЕТНЫХ И РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА <i>И. М. Наумко</i>	76
ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ СИЕНИТА (ШТОК АЗОВСКИЙ) И ЧЕРНОГО ОПАЛА (ВОЛЫНЬ) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ (МЕТОД ТЕРМОГАЗОХРОМАТОГРАФИИ) <i>С.Ф.Труфанова, Р.Н.Мурогова</i>	79
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ICP MS ПРИ ВАЛОВОМ АНАЛИЗЕ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ <i>С. Г. Кряжев, В. Ю. Прокофьев, Ю. В. Васюта</i>	83
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМО-БАРОГЕОХИМИИ (на примере природных и синтетических кварцев) <i>В.Г. Балакирев, Г.И. Крылова</i>	89
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИМПАКТНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СТЕКОЛ <i>Т.Н. Мороз, В. Г. Костровский</i>	96
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ NaF-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ <i>З.А. Котельникова, А.Р. Котельников</i>	102
МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕННЫХ МИНЕРАЛАХ – ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О НЕФТЕГАЗОНАСЫЩЕННОСТИ НЕДР (на примере центральной части Днепровско-Донецкой впадины) <i>И. М. Наумко, А. И. Балучинский, А. Н. Галабуда, Н. И. Галабуда,</i> <i>Й. М. Сворень</i>	104
О ПРИРОДЕ ВОДЫ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ <i>Н.Н. Зыкин</i>	110
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОД НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ <i>Н.Н. Зыкин</i>	114

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОРОНАРНЫХ СТРУКТУР В АНОРТОЗИТАХ: минералогия, геохимия, флюидные включения	
<i>А.А. Томиленко, С.В. Ковязин</i>	120
К ВОПРОСУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕГМАТИТОВ И МИНЕРАЛОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА	
<i>С.Ф. Труфанова, А.А. Самсонов, Д.В. Лисицын</i>	126
СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ЛЕГУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОРОДАХ ПЛАТИНОНОСНОГО ЗАПАДНО-ПАНСКОГО РАССЛОЕННОГО ИНТРУЗИВА НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ	
<i>В.А. Нивин, А.А. Кульчицкая, А.У. Корчагин</i>	133
СОСТАВ ИСХОДНОЙ МАГМЫ ЭНДОКОНТАКТОВЫХ СИЕНИТОВ ХАСУР- ТИНСКОГО МАССИВА, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПИРОКСЕНАХ)	
<i>И.В. Бурдуков</i>	139
ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ РУСТЕНБУРГСКОЙ УЛЬТРА- БАЗИТ-БАЗИТОВОЙ РАССЛОЕННОЙ СЕРИИ БУШВЕЛЬДСКОГО КОМПЛЕКСА, ЮАР	
<i>А.А. Боровиков, Л.М. Житова, А.С. Борисенко, П.А. Неволько</i>	145
ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОРУНДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕЗАМЕТНИНСКОЕ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ)	
<i>В.А. Пахомова, Б.Л. Залищак, Э.Г. Одариченко, М.И. Лапина, Н.С. Карманов</i> ..	151
ФЛЮИДЫ РУДНЫХ И БЕЗРУДНЫХ КВАРЦЕВО-ЖИЛЬНЫХ ЗОН СОВЕТСКОГО КВАРЦ-ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ, РОССИЯ (данные исследования флюидных включений, S, C, Ne, Ar - изотопы, ICP-MS)	
<i>А.А. Томиленко, Н.А. Гибшер, В.Н. Реутский, Ю.В. Дублянский, Л. Далай</i> ...	157
СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ АУ-SВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
<i>А.С. Борисенко, А.А. Айриянц, А.А. Боровиков, Е.А. Наумов, Г.Г. Павлова</i>	162
НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОЙ И УРАНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ АЛДАНА (РЕСПУБЛИКА САХА, ЯКУТИЯ).	
<i>А.Н. Краснов, Т.Л. Крылова, Е.О. Грознова, В. Ю. Прокофьев, Т. Ломм</i>	167
ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЕК ИЗ СРЕДНЕИОРСКИХ БАЗАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗОЛОТОНОСНОГО РОССЫПЕПРОЯВЛЕНИЯ БЕЗДУБОВО	
<i>Н. В. Сокерина, Ю. В Глухов, Э. С. Щербаков</i>	173
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СОСТАВ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ ЭКСПЛОЗИВНЫХ БРЕКЧИЙ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)	
<i>В. Ю. Прокофьев, Н. С. Бортников, Л. Д. Зорина</i>	178
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗОЛОТОРТУТНОГО ОРУДЕНЕНИЯ МУРЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	
<i>Наумов Е.А., Боровиков А.А., Задорожный М.В., Борисенко А.С., Реутский В.Н.</i>	182
ТРИДИМИТ ИЗ ДАЦИТОВ ЧЕРНОЙ ГОРЫ (ЗАКАРПАТЬЕ) И УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ	
<i>Д.К. Возняк, В.С.Мельников, В.Н.Квасница, С.С.Остапенко</i>	187

ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ТЕРМОБАРОГЕОХМИИ В УЗБЕКИСТАНЕ В НАЧАЛЕ XXI ВЕКА <i>В. С. Польшковский, И.Б. Турмуратов, Я. Л. Фишман, Р. А. Шарипов, Е. З. Мещанинов, Л. З. Исмаилов</i>	192
О КАЛЬЦИТЕ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА <i>Андрусенко Н.И., Быдтаева Т.Г.</i>	207
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО СОСТАВА РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРИЗОЛИТАХ МАССИВОВ КОВДОР И КУГДА <i>С.В. Соколов</i>	213

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Айрияни А.А.	162	Лашина М.И.	151
Андрусенко Н.И.	207	Лисицын Д.В.	126
Балакирев В.Г.	89	Ломм Т.	167
Балучинский А.И.	104	Мартинс М.	32
Борисенко А.С.	145,162,182	Мельников В.С.	187
Боровиков А.А.	145,162,182	Мещанинов Е.З.	192
Бортников Н.С.	178	Мороз Т.Н.	96
Бурдуков И.В.	139	Мурогова Р.Н.	62,79
Быдтаева Т.Г.	207	Наумко И. М.	76,104
Васюта Ю.В.	83	Наумов Е.А.	162,182
Вишневский С.А.	57	Неволько П.А.	145
Возняк Д.К.	70,187	Нивин В.А.	133
Галабуда А.Н.	104	Одариченко Э.Г.	151
Галабуда Н.И.	104	Остапенко С.С.	187
Гибшер Н.А.	57,157	Павлова. Г.Г.	162
Глухов Ю.В.	173	Пахомова В.А.	151
Грознова Е.О.	167	Петровский В.А.	32
Далай Л.	157	Польковский В.С.	192
Дублянский Ю.В.	157	Полянский Е.В.	3
Житова Л.М.	145	Прокофьев В.Ю.	83,167,178
Задорожный М.В.	182	Реутский В.Н.	157,182
Залицак Б.Л.	151	Самсонов А.А.	126
Зорина Л.Д.	178	Сворень Й.М.	104
Зыкин Н.Н.	110,114	Силаев В.И.	32
Исмаилов Л.З.	192	Соболев Р.Н.	68
Карманов. Н.С.	151	Сокерина Н.В.	173
Квасница В.Н.	187	Соколов С.В.	213
Ковязин С.В.	120	Старостин В.И.	68
Корчагин А.У.	133	Сухарев А.Е.	32
Костровский В. Г.	96	Томиленко А.А.	120,157
Котельников А.Р.	102	Труфанова С.Ф.	79,126
Котельникова З.А.	102	Турмуратов И.Б.	192
Краснов А.Н.	167	Фишман Я.Л.	192
Крейсберг В.А.	3	Черныш Д.С.	70
Крылова Г.И.	3,89	Шанина С.Н.	32
Крылова Т.Л.	167	Шарипов Р.А.	192
Кряжев С.Г.	83	Щербаков Э.С.	173
Кульчицкая А.А.	70,133		