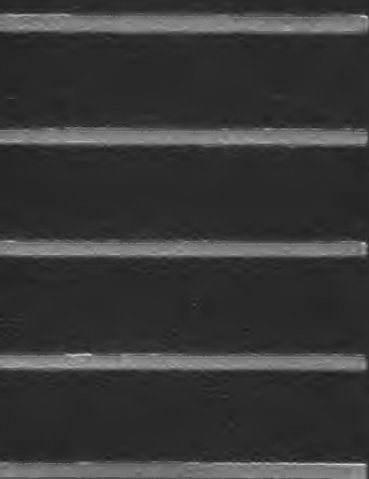


ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛО-
ОБРАЗУЮЩИХ
РАСТВОРОВ
И РАСПЛАВОВ
ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ
В МИНЕРАЛАХ



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т р у д ы

Т о м XIV

ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ
РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ
ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ
В МИНЕРАЛАХ

(Материалы III Всесоюзного совещания
по минералогической термобарометрии
и геохимии глубинных минералообразующих растворов)

Под редакцией
Н. П. ЕРМАКОВА и Л. Н. ХЕТЧИКОВА

г. Александров 1971

Редакционная коллегия:

*В. П. Бутузов (отв. редактор), Л. Н. Хетчиков (зам. отв. редактора),
И. Н. Аникин, В. С. Балицкий, Г. Н. Безруков, Н. П. Ермаков,
Е. Я. Киевленко, С. Н. Кондрашев, Л. И. Цинобер, С. С. Горохов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сентябре 1968 г. в г. Александрове было проведено Третье Всесоюзное совещание по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. На совещании были подведены итоги изучения физико-химических и термодинамических параметров минералообразования по включениям микроскопических порций растворов и расплавов, захваченных при росте кристаллов, рассмотрены вопросы практического применения включений для поисков скрытого, не выходящего на поверхность оруденения, для оценки перспектив отдельных месторождений. Большое внимание на совещании уделялось новым методам, технике и перспективам исследования включений, основанным на проведении в большом объеме оригинальных экспериментальных работ.

Представленные в настоящем томе материалы почти полностью отражают те направления исследований, которым посвящалась работа совещания, хотя в сборник включена только часть докладов. Материалам совещания будет посвящен еще один том Трудов ВНИИСИМС, а доклады, связанные с термобарогеохимическими исследованиями рудных месторождений, предполагается опубликовать в отдельном сборнике Научного совета по рудообразованию Академии наук СССР, выходящем в свет в издательстве «Наука».

В пяти частях настоящего сборника представлены материалы по изучению включений в искусственных кристаллах, что дает возможность оценить их значение для термобарометрии минералов, рассмотрены вопросы происхождения и время формирования включений, дана их новая генетическая классификация. Сравнительно большое количество статей посвящено интерпретации по газовой-жидким включениям термодинамических факторов образования гидротермальных и пегматитовых месторождений кварца, флюорита, медноколчеданных руд различных районов страны. Проведенные работы показывают, что изучение газовой-жидких включений позволяет получать объективную информацию об эволюции состава и температуры растворов в процессе минерализации, об особенностях связи месторождений с интрузиями. В нескольких работах освещены исследования расплавов и других высокотемпературных включений, изучение которых дает возможность определить условия образования гранитов, аплитов, пегматитов и позволяет найти критерии для расчленения покровов вулканических пород.

Сборник содержит данные по практическому использованию включений, и в частности декрептофонического и шлиховзрывного методов, для поисков месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Один из разделов посвящен методам и технике исследования включений. Здесь приведены новые сведения по совершенствованию метода водных вытяжек для определения состава включений, по применению

электронного микроскопа для изучения морфологии включений, по совершенствованию методики определения рН гидротермальных растворов. Большое количество работ относится к кратким сообщениям, содержащим результаты экспериментального изучения поведения включений в минералах при нагревании и замораживании, исследования физических свойств растворов при высоких давлениях и температурах, усовершенствования в аппаратуре и приборах.

Таким образом, сборник охватывает широкий круг вопросов, касающихся минералогической термобарометрии, и будет полезен специалистам, занимающимся изучением месторождений полезных ископаемых и синтезом минерального сырья.

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Н. П. ЕРМАКОВ

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

На Втором Всесоюзном совещании по минералогической термобарометрии в Академгородке г. Новосибирска было решено провести наше Третье совещание через три года. Мы присутствуем на открытии совещания, в организации которого принимают участие ВНИИСИМС МГ СССР, Научный совет по рудообразованию Академии Наук СССР и геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. За истекшее время накоплено много новых материалов в быстро развивающейся области геолого-минералогических знаний, термодинамической геохимии или термобарогеохимии эндогенных процессов, имеющей главным источником научной информации природные системы включений минералообразующих растворов и расплавов.

Для подведения итогов нашей коллективной работы мы собрались на старорусской владимирской земле в г. Александрове, который в условиях социалистического государства превратился не только в индустриальный центр, но и в один из центров советской науки в очень сложной области знаний. Городской комитет КПСС и городской исполком оказали Оргкомитету совещания всемерное содействие и заслуживают сердечной благодарности.

Основные организационные функции по проведению Третьего Всесоюзного совещания взял на себя Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья. Институт не только предоставил нам помещения и проявил большую заботу, но и внес весьма существенный научный вклад в решение ряда проблем и вопросов по тематике совещания. Достаточно напомнить, что воспроизведение включений в искусственных минералах дает очень многое для коррективов $T-P-X$, в чем особенно большие заслуги имеет ВНИИСИМС. Восемнадцать научных сотрудников ВНИИСИМСа представили свои доклады на совещании.

Многие доклады делегатов других организаций находятся в сфере интересов института и Всесоюзного шестого производственного объединения Министерства геологии СССР. Нужно отметить, что именно в системе этого управления в нашей стране с 1941 г. зародились и развивались исследования включений в связи с необходимостью изучения дефектов в минеральном кристаллосырье и выяснением физико-химических условий его образования.

На наше совещание было прислано свыше 200 тезисов докладов, из которых 160 были приняты для оглашения или опубликованы в сборнике тезисов совещания. По сравнению со Вторым Всесоюзным совещанием значительно расширена тематика данного совещания в связи с появлением новых аспектов исследований по использованию включений. В свя-

зи с этим решено организовать работу по 8 секциям и только несколько обзорных докладов вынести на пленарные заседания.

За истекший период появились некоторые сдвиги в использовании расплавных включений для определений и суждений о температурах образования магматических руд и пород, температур и давлений, существовавших при метаморфизме разных фаций глубинности. Получены интересные новые данные по включениям в космических объектах — метеоритах и тектитах. Однако из-за продолжающейся задержки с серийным выпуском стандартной декрепитационной аппаратуры все еще очень медленно продвигаются испытания эффективности декрепитационного и шлиховзрывного методов поисков для разных геологических ситуаций и для различных промышленных типов постмагматических месторождений. Находятся в зачаточном состоянии работы по использованию включений в металлогении рудных провинций и полей. Все еще недостаточно используются природные данные, получаемые по физико-химическим системам включений для выращивания новых минералов и т. д. Однако I Международный симпозиум по включениям, проведенный в августе 1968 г. в Праге, показал, что советские геологи идут пока впереди по сравнению с зарубежными коллегами. Сборники трудов наших совещаний переводятся в США на английский язык, а с 1969 года в Нью-Йорке начинает выходить ежегодник рефератов статей по включениям, в котором будут освещены и доклады этого совещания. Международная комиссия по рудообразующим растворам во включениях (COFFI), в которую входит и Советская национальная секция, в настоящее время объединяет ученых 18 стран.

Еще в середине прошлого века член английской Академии наук Генри Сорби показал, что важность научных фактов, получаемых от природных объектов, не зависит от размеров этих объектов. Органическое сочетание исследований макро- и микрообъектов обеспечивает нам более полное, генетическое познание минеральной природы. При этом последняя предстает перед нами в свете непрерывного развития и изменений физико-химических параметров, фиксирующихся через эксперименты с включениями с мерой и числом.

Основная работа в использовании включений глубинных минералообразующих растворов и расплавов для науки и практики все еще впереди. На этом пути совершенно необходимо гармонично использовать результаты исследований геологической обстановки, минералообразующей среды, минералов руд и пород и моделировать природные процессы в наших лабораториях. Только такое сочетание дает наибольшую и быструю отдачу науке и практике. Наши периодические встречи на совещаниях с широким участием специалистов разного профиля, с разносторонним обменом мнениями удачно отвечают поставленным задачам.

На Третье совещание съехалось 300 геологов со всех концов Советского Союза — от Магадана и Владивостока до Львова и Ленинграда, от Душанбе и Ташкента до Свердловска и Сыктывкара. Некоторым из Вас по разным причинам, наверно, нелегко было прибыть сюда, и Оргкомитет благодарит Вас за стремление принять творческое участие в формировании новой отрасли геолого-минералогических наук, в настоящее время развивающейся по восьми направлениям исследований. Оргкомитет надеется на плодотворное проведение работы нашего Третьего Всесоюзного совещания, желает успехов в научных дерзаниях и приветствует всех делегатов и гостей.

В. П. БУТУЗОВ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ,
А. А. ШАПОШНИКОВ

**ВКЛЮЧЕНИЯ В ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ И ИХ
ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ МИНЕРАЛОВ**

Развитие современной техники требует применения новых видов материалов с лучшими или заранее заданными физико-химическими свойствами. Нередко такие материалы почти не встречаются в природных условиях, что заставляет ученых многих стран усиленно работать над вопросами искусственного их получения. Большое значение для применения в разнообразных областях современной техники имеют монокристаллические материалы, искусственно получаемые в Советском Союзе и за рубежом.

В таблице приведен далеко не полный список кристаллов, синтезированных различными методами только за последние годы [17].

Кристаллы, выращенные различными методами

Метод	Химический состав кристаллов
Вернейля	Ga_2O_3 , Y_2O_3 , MnO , $MgTiO_3$, Mg_2SiO_4 , $MgFe_2O_4$, NiO , TiC , TiB_2 , Ti_2O_3 , $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4
Чохральского	Al_2O_3 , LaF_3 , $NiFe_2O_4$, $CaWO_4$
Зонная плавка	TiO_2 , Al_2O_3 — органические соединения, щелочные галонды
Движущийся растворитель	GaP , $GaAs$, SiC
Раствор в расплаве	TnS , Ga_2O_3 , ThO_2 , TiO_2 , $ThSiO_4$, ZnO , BeO , MgO , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO , GeO_2 , Y_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 , $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $NaNbO_3$, MWO_4 , $MMoO_4$ ($M—Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd$), шпинели: $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ и др.

В этой таблице не указаны кристаллы, выращенные в гидротермальных условиях. Мы отметим только такие широко известные минералы, как кварц, флюорит, кальцит, корунд, рутил, цинкит, кристаллы воднорастворимых соединений и др.

Особенно важным для развития отдельных отраслей народного хозяйства оказалось искусственное получение кристаллов кварца и алмазов, а в последнее время большое значение для создания новых приборов и оборудования приобретает искусственная слюда-фторфлогопит.

Рост кристаллов кварца, алмазов и слюды иногда сопровождается появлением дефектов в виде твердых, газовой-жидких и газовых включе-

ний. При необходимости можно искусственно получать газово-жидкие включения сравнительно большого объема. Такие включения образуются в известных нам условиях и поэтому дают возможность судить о точности информации о физико-химических условиях минералообразования, которую мы получаем при изучении природных включений в минералах.

В настоящей статье освещены отдельные вопросы получения и применения в современной технике кварца, слюды и алмазов, а также некоторые результаты изучения включений в этих минералах.

Синтетический кварц

Бурное развитие отдельных отраслей радиоэлектроники значительно увеличило потребление монокристаллов кварца. Природные ресурсы этого сырья далеко не удовлетворяют современным требованиям промышленности как по количеству и стойкости, так иногда и по физическим характеристикам кристаллов.

Во многих странах разработаны методы получения синтетических кристаллов кварца. В США, Японии, Англии и СССР созданы специальные организации, занимающиеся выпуском синтетического кварца.

Общепринятым методом получения монокристаллов синтетического кварца является метод гидротермального синтеза [4]. Сущность этого метода заключается в следующем. В замкнутом объеме (автоклаве), заполненном водным щелочным раствором, при определенном давлении и температуре создаются две температурные зоны. В зоне растворения (с более высокой температурой) помещают жильный кварц или какой-либо вид кремнезема, а в зоне роста (с более низкой температурой) располагают тонкие пластинки монокристаллов кварца заданной формы и определенной кристаллографической ориентации, которые являются затравками. За счет разности температур между двумя зонами возникает движение раствора из одной зоны в другую. Раствор, насыщенный кремнеземом в зоне растворения, оказывается пересыщенным в зоне роста, и кварц начинает наращиваться на затравки. Несмотря на простоту способа выращивания, получение высококачественных кристаллов синтетического кварца связано со многими трудностями.

Выращенные монокристаллы синтетического кварца должны обладать двумя основными качествами: быть однородными и достаточно чистыми, т. е. иметь минимальное количество примесей. Этим требованиям могут отвечать только те кристаллы, которые выращиваются в условиях, исключающих нарушение структуры кварца.

При гидротермальном методе выращивания кварца возможно вхождение в растущий кристалл примесей двух типов: 1) неструктурных примесей в виде кристаллических либо коллоидно-дисперсных фаз, возникающих в водно-щелочной среде при определенных значениях давления и температуры и концентрации растворителя; 2) структурных примесей имеющихся в растворе элементов, способных замещать в структуре кварца атомы кремния. Эти примеси могут как ухудшать электрофизические свойства кристаллов, так и изменять некоторые электрофизические параметры в лучшую сторону. Вредными примесями являются твердые и газово-жидкие включения в кристаллах. Первые из них представлены в основном микроагрегатами диаметром до 2—3 мкм силикатов из группы пироксена и гидрволлостанита, а также амфибола и кварца. Их состав, условия образования и влияние на свойства кварца хорошо изучены за последние годы во ВНИИСИМСе.

Газово-жидкие включения обычно распространены вдоль границы раздела затравочной пластины с нарощим слоем кварца [9, 13]. Их образование происходит в начале цикла кристаллизации. При изменении условий роста или при неоднократном доращивании искусственных кристаллов в их внутренних областях также возникают чередующиеся

зоны включений, причем толщина этих зон определяется продолжительностью травления кристалла перед очередным циклом выращивания. Включения имеют трубчатые, булавовидные, игольчатые или другие, вытянутые в одном направлении, формы. Их оси ориентированы взаимно параллельно под определенным углом к плоскости затравочной пластины, зависящим от ее оптической ориентировки. Коэффициент заполнения вакуолей жидкой фазой во всех включениях соответствует коэффициенту заполнения автоклава раствором перед опытом.

Изучение газовой-жидких включений искусственного кварца позволяет судить о возможности их использования для выяснения физико-химических условий природного минералообразования, а также корректировать процесс синтеза кварца.

Сотрудниками ВНИИСИМСа определены составы раствора и термодинамические условия, при которых возможно вхождение полезных или вредных структурных примесей в растущий кристалл кварца [5]. Знание законов образования фаз и роста позволило разработать технологию выращивания монокристаллов кварца, которые по своим свойствам аналогичны лучшим природным образцам, а в отдельных случаях по некоторым параметрам превосходят их.

Синтетический кварц в основном применяется для изготовления кварцевых резонаторов в частотном диапазоне от 1 кГц до 90 МГц, в интервале температур от 60 до 90°C. Долговременная стабильность кварцевых резонаторов составляет $2 \cdot 10^{-7}$ за первое полугодие и не ниже $5 \cdot 10^{-7}$ за год. Основные параметры кварцевых резонаторов: добротность, эквивалентные сопротивление и индуктивность идентичны этим же параметрам резонаторов, изготовленных из кристаллов природного кварца.

Синтетический кварц значительно меньше, чем природный, изменяет свои радиофизические свойства при воздействии на него ионизирующей радиации, он является более устойчивым в работе при повышенных температурах.

Кристаллы синтетического кварца широко используются при производстве ультразвуковых преобразователей, для изготовления которых необходим кварц, имеющий большие линейные размеры по оси «у». Природные кристаллы таких размеров крайне редки.

Установление механизма образования коллоидно-дисперсных фаз в процессе роста кристаллов кварца и особенностей захвата растущим кристаллом таких включений позволило разработать технологию выращивания окрашенных разностей кварца. Так, кристаллы кварца голубого и синего цвета получают, если в водный раствор Na_2CO_3 вводят примесь кобальта [8], зеленого и бурого цветов — путем добавки железа в водный раствор K_2CO_3 , различных желто-зеленых оттенков — путем добавок кобальта и железа. Окраска кристаллов кварца зависит и от концентрации примеси алюминия [6], а также от кристаллографической ориентации затравки, скорости роста и некоторых других условий. Окрашенные разности кварца нашли широкое применение при изготовлении полудрагоценных ювелирных изделий.

Широкое использование синтетического кварца обусловлено его невысокой стоимостью по сравнению с природным сырьем.

Синтетическая слюда-фторфлогопит

Природные слюды — мусковит и флогопит являются незаменимым изоляционным материалом в наиболее важных областях современной промышленности. Состав природных слюд непостоянен, поэтому и свойства их, особенно электроизоляционные и оптические, заметно колеблются. Природные слюды содержат в своей структуре воду, которая выделяется при нагревании до 500°C. Современное приборостроение

нуждается в более совершенных материалах. Таким материалом является синтетическая слюда.

Синтетическая слюда, в которой вода заменена фтором, называется фторфлогопитом и имеет формулу $KMg_3 [AlSi_3O_{10}] F_2$. При нагревании в течение длительного времени до $900-950^\circ C$ она не разлагается и сохраняет свои свойства. При нагревании в вакууме фторфлогопит выделяет в сотни раз меньше газов, чем лучшие образцы природных слюд, что позволяет использовать его в радиоэлектронных и вакуумных приборах, работающих при высоких температурах.

Электрическое сопротивление фторфлогопита в $10-100$ раз выше, чем у природных слюд и составляет при $20^\circ C$ $10^{16}-10^{17}$ ом/см, а при $500^\circ C$ — $10^{12}-10^{13}$ ом/см. Тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) при $500^\circ C$ в $10-12$ раз ниже, чем у природной слюды и составляет $(6-10) \cdot 10^4$. Благодаря постоянству состава и отсутствию примесей, особенно окислов железа, кристаллы фторфлогопита отличаются высокой оптической прозрачностью в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Пластины искусственной слюды хорошо режутся, штампуются, точатся, спаиваются со стеклом, керамикой, металлом. Коэффициент термического расширения слюды $(8-10) \cdot 10^{-6}$. При нагревании герметичность спая не нарушается, что позволяет сохранять глубокий вакуум в приборах в течение длительного времени при высокой температуре. Фторфлогопит по гибкости и упругости почти не уступает природной слюде. Пластинку толщиной 20 мк можно свободно обернуть вокруг карандаша несколько раз, и она не разрушается. Синтетическая слюда влагостойка, не изменяется в парах щелочных металлов, в расплавах хлоридов, сульфидов и щелочей.

Получение фторфлогопита ведется при очень медленной кристаллизации больших масс расплава, соответствующего по составу формуле фторфлогопита. Кристаллизация осуществляется за счет направленного регулируемого отвода тепла [1, 2].

Введение различных примесей в расплав дает возможность создавать слюды еще более термостойкие, чем фторфлогопит, а также слюды, окрашенные в различные цвета — голубой, синий, желтый, коричневый, зеленый. Такие слюды могут использоваться в качестве высокотемпературных светофильтров.

Синтетическая слюда является новым неорганическим полимером, обладающим редким комплексом техничеки ценных свойств. Благодаря этому она в ряде случаев пока не может быть заменена никаким другим материалом, в том числе и лучшими образцами природной слюды.

Метод и технология получения синтетической слюды-фторфлогопита, разработанные коллективом сотрудников ВНИИСИМСа, позволяют получать пластины слюды размером до 50×50 мм, а в отдельных случаях 100×100 мм.

В зависимости от условий кристаллизации, состава исходной шихты, кристаллографической ориентировки растущих граней и других факторов кристаллы слюды содержат большее или меньшее количество включений. По своему составу, агрегатному состоянию и морфологии эти включения отличаются от включений в кварце. Как показали исследования И. Н. Аникина [3], они представлены капельками маточного расплава или стекла, дендритами железа, кристаллами форстерита, хондродита, а также скоплениями фторидов калия, магния и других металлов. Нередки газовые включения, представляющие собой беспорядочно расположенные внутри кристаллов вакуоли, заполненные в основном газообразным четырехфтористым кремнием [14].

Синтетический алмаз

Прошло немногим более 10 лет со времени получения первых синтетических алмазов. В настоящее время в ряде стран функционируют

заводы по их производству. Решающее значение для получения кристаллов алмаза имело создание аппаратуры сверхвысокого давления. Методика получения алмаза достаточно проста: в теле цилиндра, тетраэдра или куба, являющихся камерами сверхвысокого давления, запрессовывается смесь графита и какого-либо металла. После сжатия смесь графита и металла нагревают, металл расплавляется, насыщается углеродом и при некотором изменении условий частично кристаллизуется в виде мелких спонтанно образованных кристаллов алмаза. Весь процесс перекристаллизации части графита в алмаз происходит достаточно быстро, величина кристалликов алмаза при этом не превышает десятых долей миллиметра. Таким образом, получение мелкокристаллического алмаза в настоящее время не представляет трудностей, и заводы могут производить его в необходимых количествах. Стоимость таких алмазов невелика.

Однако алмазы необходимы не только для абразивных целей, но и для различного вида режущего инструмента. Для этого необходимы монокристаллы алмаза размером от 0,5 мм до нескольких миллиметров. Применяемая в настоящее время аппаратура и методика получения алмазов позволяют получать такие кристаллы. Во ВНИИСИМСе разработан метод оценки термодинамических условий и способы их поддержания в заданных границах в течение необходимого отрезка времени, что создало условия для медленного роста хорошо ограниченных кристаллов алмаза размером до 2 мм, а в отдельных случаях и более [7]. При постоянном давлении и смене температурных условий процесса, начиная от минимально возможных для алмазообразования и кончая максимальными, были получены хорошо ограниченные кристаллы алмаза от куба до октаэдра, с постепенным развитием граней октаэдра на кубе. Цвет кристаллов определяется типом растворителя, примесями и термодинамическими условиями опыта. Он может меняться от черных непрозрачных кристаллов до прозрачных светло-желтого цвета. Включения в кристаллах алмаза представлены нитевидными выделениями маточного расплава, располагающимися по определенным кристаллографическим направлениям [10]. Чем совершеннее кристалл, тем тоньше включения. Встречаются пенообразные включения (видимо, арагонита), а также включения в виде тонких пластинок графита. Все они значительно снижают механическую прочность кристаллов алмаза. Однако некоторые технологические приемы позволяют получать кристаллы повышенной прочности.

При изготовлении алмазного инструмента необходимо производить классификацию алмаза по форме, так как в каждом виде алмазного инструмента целесообразно применять алмазы определенной формы. Классификация производится на вибрационных установках, которые разделяют алмазы на определенное число групп.

Полученные нами алмазы, синтетические алмазы монокристалльные — САМ, применяются в стеклорезах для резки оконного стекла, в алмазных дисках для резки твердых материалов, в кольцевых сверлах для сверления отверстий в железобетоне, в коронках для буровых работ и в ряде других инструментов.

Значение включений в искусственных кристаллах для термобарометрии минералов

Как видно из приведенной выше краткой характеристики включений в искусственных минералах, их агрегатное состояние, состав и морфология отвечают условиям минералообразующей среды. При выращивании кварца, кальцита и др. минералов гидротермальным методом образуются газовой-жидкие включения, причем соотношение жидкой и газообразной фаз в автоклаве и во включениях примерно одина-

ковое. Увеличение концентрации маточного раствора приводит к образованию многофазовых включений, содержащих, кроме жидкости и газа, кристаллики различных минералов. Включения в слюде, полученной из расплава с высокой концентрацией летучих компонентов, представлены капельками этого же расплава, отдельными компонентами, входящими в состав шихты, в том числе газами. В алмазах, синтезированных в иных условиях по сравнению с кварцем и слюдой, мы находим только твердые включения. Таким образом, судя по агрегатному состоянию, включения в минералах отражают условия минералообразования. Состав включений также определяется особенностями маточной среды. Так, если кварц выращивается из содовых растворов, то основным компонентом жидкой фазы является натрий. Добавление к содовому раствору высоких концентраций хлористого натрия приводит к образованию во включениях твердой фазы в виде кристалликов галита, а при замене хлористого натрия хлористым калием образуется сивлин [16].

Во включениях выкристаллизовавшейся из фторидного расплава слюды обычно преобладают фториды калия и магния, однако в случае введения в состав шихты природного полевого шпата со сравнительно высоким содержанием натрия (до 2,5%) во включениях определяется в качестве минерала-узника хиолит ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$).

Как показал анализ индивидуальных включений [14], их газовая составляющая полностью соответствует составу газов в исходной среде. Однако в зависимости от изменений некоторых условий роста кристаллов, например, колебаний величины температурыного перепада, изменяется и состав включений. Так, И. Н. Аникин [3] доказал, что при малом температурном перепаде в тигле и медленной кристаллизации слюды во включениях преобладают фториды калия и магния. При заметных перепадах температуры в расплаве включения представлены в основном капельками этого же расплава (стекла) и только в заключительные стадии кристаллизации вакуоли заполняются газообразными фторидами.

Кристаллографическая огранка минералов, связанная с изменениями условий роста кристаллов, также сказывается на особенностях состава включений. Поэтому только анализ большого фактического материала, а не отдельных, иногда случайно взятых включений может достаточно полно характеризовать среду минералообразования.

При анализе включений в кристаллах, выращенных гидротермальным способом, обычно обнаруживается несоответствие между концентрацией исходных растворов и содержанием солей во включениях. Как правило, концентрация материнского вещества во включениях ниже концентрации исходных растворов. Часто близки по содержанию солей растворы включений и отработанные растворы [11].

pH индивидуальных включений и маточных растворов обычно мало различаются между собой, в то время как pH водных вытяжек не отражает концентрации водородных ионов в исходной среде. Вообще при использовании данных анализа водных вытяжек для определения химизма среды минералообразования нужно учитывать ряд факторов и, в частности, суммарный объем включений, аналитические возможности применяемых методов определения тех или иных компонентов и т. д. Без учета этих факторов можно допустить значительные ошибки в определении по водным вытяжкам концентрации и состава растворов [12].

Исследование газовой-жидких включений в кристаллах, выращенных при известных параметрах, представляет возможность более обоснованно использовать существующие методы термобарометрии для выяснения условий природного минералообразования. Известно, что температура гомогенизации растворов зависит от их плотности. Изу-

чив включения в искусственных минералах, мы получили эти зависимости для растворов разного состава. Так, для содового раствора, в котором происходит выращивание кварца, изменение коэффициента заполнения автоклава от 0,9 до 0,6 приводит к возрастанию температуры гомогенизации более чем на 150° . Естественно, что в природных растворах более сложного состава соотношения между плотностью и температурой гомогенизации будут иными, однако порядок цифр сохранится. Концентрация растворов также оказывает значительное влияние на их температуру гомогенизации, которая в случае высокого содержания (десятки %) определенных компонентов в растворах приближается к температуре роста кристаллов.

Следует отметить необходимость внесения поправок к температуре гомогенизации растворов с учетом давления, существовавшего в момент роста кристаллов [13, 15]. Если при прочих равных условиях разница между температурами роста кристаллов кварца и гомогенизации растворов во включениях при давлении 200 атм составляет всего 10° , то при давлении 1500 атм она уже превышает 100°C .

Данные изучения включений в искусственных минералах указывают на необходимость крайне осторожной интерпретации результатов, полученных при декрепитации включений. Принято считать, что температура декрепитации обычно выше температуры роста кристаллов. Однако это не всегда так. Как показано нами на примере включений в искусственном кварце, при давлениях до 700 атм температура начала декрепитации выше температуры роста кварца, но если при давлениях в 100 атм поправка составляет 64°C , то при давлениях 700 атм она уменьшается до 12°C . При давлениях более 900 атм температура начала декрепитации ниже температуры роста кварца, причем по мере увеличения давления поправка все более и более возрастает.

Эта зависимость объясняется изменением температуры гомогенизации включений с ростом давления и необходимостью перегрева по отношению к температурам гомогенизации, который для разрушения зерен кварца уменьшается при высоких исходных давлениях растворов, капсулированных во включениях.

Увеличение плотности растворов ведет к уменьшению разницы между температурами декрепитации и роста кристаллов кварца. При этом, в случае постоянного давления, последовательность пиков на кривых декрепитации будет отвечать последовательности изменения температуры в процессе кристаллизации. Однако, если изменение плотности сопровождается изменением давления, возможны случаи, когда последовательность пиков на кривых декрепитации будет обратной по отношению к изменению температуры кристаллизации [13].

Температура взрывания включений находится в прямой зависимости от их размеров. На примере включений в кварце показано, что изменение размеров включений от 0,1 до 0,3 мм приводит к понижению температуры начала декрепитации на $15\text{--}18^{\circ}\text{C}$. С этим явлением связаны наблюдающиеся иногда одинаковые температуры начала декрепитации и близкий характер их кривых для образцов кварца, синтезированных при разных температурах и давлениях.

Иногда по количеству импульсов взрываний, зафиксированных прибором, судят о количестве включений в минералах. Однако количество взрываний нередко связано с размером включений: чем меньше включений, тем меньше процент их взрывания даже при значительном перегреве. Включения в кварце диаметром в 0,001 мм нередко не взрываются. Поэтому количество взрывов для каждой фракции измельчения проб сопоставимо лишь в интервале до минимального размера взрывающихся включений.

Таким образом, исследование твердых и газовой-жидких включений в искусственных кристаллах подтверждает возможность их использо-

вания для изучения условий минералообразования. Существующие методы термобарометрии позволяют получать об этих условиях достаточно объективную информацию. Однако при работе с включениями необходимо тщательно учитывать возможное влияние ряда отдельных факторов на получаемые результаты.

Литература

1. Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.
2. Аникин И. Н. Некоторые условия регулирования процесса кристаллизации слюды. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.
3. Аникин И. Н. О включениях в искусственных кристаллах слюды, полученных из расплава и в газовой фазе. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
4. Бутузов В. П., Брятов Л. В. К вопросу о выращивании кристаллов кварца. Рост кристаллов. М., 1957.
5. Бутузов В. П. Исследование оптической однородности монокристаллов искусственного кварца. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.
6. Бутузов В. П., Ченцова Л. Г. Дымчатая окраска и температурное свечение рентгенизированного синтетического кварца с примесями. Рост кристаллов. М., 1961.
7. Бутузов В. П., Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Новожилов А. И., Кирова Н. Ф. Влияние структурных примесей азота и никеля в кристаллах алмаза марки САМ на их физико-механические свойства. Алмазы, 1968, № 3.
8. Лушников В. Г., Хаджи В. Е. Гидротермальный синтез кристаллов кварца синего цвета. Тр. ВНИИП, т. V, 1961.
9. Хаджи В. Е., Сафронов Г. М. Включения раствора на границе затравки с нарощими слоями в искусственных кристаллах кварца. Тр. ВНИИП, т. II вып. 2, 1958.
10. Хателишвили Г. В., Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Фуртергендлер С. И., Шеманин В. И. Включения в кристаллах искусственного алмаза. Тезисы докл. III Всесоюзн. совещания по минералогической термобарометрии. М., 1968.
11. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянц И. Р. О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газовой-жидких включений в минералах. ДАН СССР, т. 168, № 5, 1966.
12. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дернов-Пегарев В. Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, 1968.
13. Хетчиков Л. Н., Дорогович Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газовой-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. Геология рудных месторождений, 1968, № 3.
14. Хетчиков Л. Н., Шугурова Н. А. Исследование состава газов во включениях в искусственных минералах. ДАН СССР, т. 180, № 1, 1968.
15. Шапошников А. А., Ермаков Н. П. О величине расхождения температур гомогенизации газовой-жидких включений с истинными температурами кристаллизации консервирующего их искусственного кварца. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, 1968.
16. Шапошников А. А., Хетчиков Л. Н. Многофазовые включения в кристаллах искусственного кварца. Тезисы докл. III Всесоюзн. совещания по минералогической термобарометрии. М., 1968.
17. White E. A. D. Recent advances in crystal growing techniques. Brit. J. Appl. Phys., 1965, 16, 1415—1427.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ ФОРМИРОВАНИЯ
НОРМАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СРЕД
В МИНЕРАЛАХ И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ**

Каждый природный макро-или микрообъект исследований имеет генетическую историю своего формирования, занимающую в координате времени (и пространства) тот или иной интервал.

Однако пройдет еще много времени, прежде чем в эндогенном рудообразовании при расшифровке длительности формирования месторождений, минеральных ассоциаций, парагенезисов и времени роста отдельных кристаллов станет возможным точное хронометрирование этапов, стадий и ступеней минерализации.

В использовании микро- и ультрамикрообъектов включений невозможно обходиться без относительных временных определений для объективной привязки полученных данных к истории образования минеральных парагенезисов и роста кристаллических индивидов. Те или иные семейства включений минералообразующих сред в координате времени оцениваются по их отношению к элементам внутренней морфологии кристаллов.

Приуроченность включений к плоскостям былых граней роста или субсингенетическим микротрещинам, пересекающим только внутренние зоны кристаллов, или же к сквозным постгенетическим трещинам, нарушающим весь кристалл и однородность группы кристаллов, слагающих руду или породу, должна определяться с большой тщательностью. Необходимо увязывать полученные по включениям факты с определенной последовательностью герметизации содержимого самих этих включений, возникших внутри минералов. В этом отношении существующая онтография минералов при ее сочетании с исследованиями включений минералообразующих сред сможет превратиться в онтогению и филогению минералов, которые позволят осуществлять генетическую расшифровку многообразных аспектов формирования кристаллов и руд каждого эндогенного месторождения в его былой динамике.

Еще в прошлом веке, впервые Т. Фогельзанг, А. А. Ауэрбах, а затем Ф. Циркель [13, 2, 14] установили относительно разное время образования двух групп газовой-жидких включений. Они разделили включения на **первичные**, возникшие сингенетично с кристаллами, связанные с элементами их роста, и на **вторичные**, возникшие постгенетично, по трещинам, нарушившим минералы после их образования. Такое подразделение позволило сделать вывод о том, что часть газовой-жидких включений не является синхронной образованию включающих минералов.

При интерпретации данных, полученных по включениям, каждому исследователю необходимо не только четкое понимание разнообразной природы заполнения, но и выяснение относительного времени и механизма их образования в кристаллах. Первое достигается исследованием фазового состава и первоначального состояния содержимого включений, второе — выяснением их морфологии и пространственного распределения в теле каждого кристалла-хозяина.

Способ образования вторичных включений в результате дендритового зарастания трещинок в кристаллах легкорастворимых солей наиболее обстоятельно описан Г. Г. Леммлейном [12], который сформулировал также и важнейшие признаки распознавания вторичных включений. Однако после его работы, показавшей в качестве «общего явления для многих минералов» приуроченность включений к трещинкам, наступил резкий спад интереса к изучению включений вообще. Почти забытыми оказались и доказательства способов образования первич-

ных включений, выявленные еще А. В. Шубниковым [11]. Создалось неправильное мнение, что все включения, расположенные по трещинам в минералах, относятся к постгенетичным для включающих минералов процессам, т. е. имеют вторичное происхождение.

Наиболее характерным признаком первичности включений является приуроченность их к былым граням или другим реальным элементам роста кристаллов. Отсутствие такой приуроченности, и в частности расположение включений по залеченным трещинам в минерале, пересекающим зоны и пирамиды роста или же друг друга (вслед за Г. Г. Леммлейном [12]); считалось характернейшим признаком для вторичного постгенетического образования таких включений. Это в мировой литературе и практике исследований газово-жидких включений превратилось в незыблемое правило.

Однако семейства включений, находившиеся в пределах каждой микротрещины, обычно показывали удивительное постоянство в соотношении объемов фаз: жидкий раствор — газовый пузырек. Важным признаком, который впервые нам удалось выявить на примере изучения многих сотен ограненных зонарных минералов и фантом-кристаллов [5, 6], был факт перекрытия вмещающих включения трещинок теми или иными наружными зонами последующего нарастания кристаллов. Даже поздние микротрещины, которые, казалось бы, пересекали все зоны роста кристаллов, на самом деле перекрывались в своем «устье» тончайшим (в несколько десятков микрон) «слоем» кристаллического вещества, принявшим завершающее участие в формировании внешней морфологии минерала.

Для минералов, кристаллизующихся в открытых полостях и обычно имеющих залеченные внутренние трещинки, было установлено, что почти все газово-жидкие включения растворов являются не вторичными эпигенетическими, а сингенетическими образованиями. При этом семейства, казалось бы, вторичных включений, располагающихся в разных залеченных трещинках, но перекрывающиеся одной определенной зоной роста кристалла-хозяина, обнаруживали полное сходство фазового заполнения и одинаковую температуру гомогенизации. Таким образом, еще в 1943 г. [5] стало ясно, что нельзя ограничиваться выделением только двух включений в минералах: первичных и вторичных, и что по относительному времени образования необходимо выделять промежуточный между ними класс, объединяющий признаки тех и других [6].

Включения в залеченных трещинках, пересекающих внутренние зоны, эпигенетичны по отношению к ним, но, безусловно, сингенетичны по отношению к образованию каждой следующей зоны, замыкающей микротрещину в «торец» [6]. Большинство природных кристаллов еще в процессе своего роста в связи с флуктуациями (например при α — β -трансформации кварца) термодинамических параметров испытывали внутренние напряжения, нарушались микротрещинами по спайности и границам двойников или ориентированно по отношению к направлению сжатия (скола) и расширения (разрыва) при внутриминерализационных тектонических подвижках. Так как при этом продолжали циркулировать минералообразующие растворы, происходила инъекция последних в микротрещинки и их залечивание родственным веществом в результате ориентированного дендритообразного (не дендритового) или многоглавого зарастания, заканчивающегося герметизацией микропорций этих растворов с фиксацией термодинамических параметров своего действия. Вследствие различия в вязкости геохимических сред наиболее легко в микротрещинки образующихся и регенерирующихся кристаллов проникали газообразные и жидкие гидротермальные растворы. Если эти растворы в конце процесса кристаллизации были недосыщены родственными компонентами, то они заимствовали необходимый для залечивания материал не только в своем минеральном окружении, но и в преде-

лах каждой микрогрешинки минерала-хозяина, в которую проникли. Кроме степени подвижности (вязкости) растворов, большую роль в осуществлении полных и быстрых инъекций растворов играло высокое гидростатическое давление в минералообразующей среде.

Таким образом, при изучении условий образования минеральных индивидов по консерватам кристаллизующих и регенерирующих растворов оказалось возможным на равных основаниях использовать не только первичные включения, приуроченные к элементам роста минералов, но и «первично-вторичные» включения, которые с 1950 г. [7] мы называем мнимовторичными (псевдовторичными) включениями.

Расшифровка генезиса и относительного времени образования включений должна осуществляться не только в объеме каждого минерального индивида, но и в масштабе зональной жилы или иного полиминерального тела месторождения многостадийного образования. В первом случае эпигенетические вторичные включения, находящиеся в залеженных трещинах, применительно ко всему включающему кристаллу, оказываются сингенетичными, т. е. мнимовторичными. Во втором случае сложный калейдоскоп таких включений объективно фиксирует весь последовательный процесс изменений в растворах, генерировавших те или иные части жилы от начала ее формирования до завершения эндогенного минералообразования.

Увязывая физико-химические данные, полученные по включениям геохимических сред, с процессами минералообразования и продуктами этих процессов — минеральными генерациями и парагенезисами, а также с изменениями в геологической обстановке в период формирования эндогенных месторождений, подразделяют включения на сингенетические — **первичные**, субсингенетические — **мнимовторичные** («первично-вторичные») и эпигенетические — **вторичные** включения.

Увязка состава и свойств минералообразующих сред со способами и временем их консервации во включениях — тема особого рассмотрения, не укладывающаяся в рамки этой статьи. Здесь отметим лишь то, что образование каждого включения геохимической минералообразующей среды — это процесс не известной нам, но, безусловно, различной длительности, связанной с различиями в агрегатных состояниях и темпом изменений термодинамических параметров среды. Это образование завершается в своей основе моментом герметизации большей или меньшей микропорции расплава, минералообразующего газа или жидкого водного раствора, различия в физико-химических свойствах которых уже сами по себе обеспечивают разнообразие явлений (способов) образования включений. Именно здесь, в самом разнообразии эндогенных геохимических сред и их изменениях, кроются главные различия в способах консервации минералами своих материнских подвижных субстанций. От специфики последних, их насыщенности минералообразующими веществами (концентрация), от темпа изменения интенсивных термодинамических параметров (температура, давление) зависят и скорость кристаллизации включающих минералов, и быстрота образования включений, и их количество, приходящееся на единицу объема минерала. Сочетание этих факторов в природе очень многообразно и еще более усиливается влиянием целого ряда связанных с ними второстепенных обстоятельств.

Необходимо различать генетические классы, виды и разновидности включений геохимических сред в минералах и правильно увязывать данные по их фазовому и химическому составу с минеральными парагенезисами рудных тел и месторождений. Для этой цели служит представленная ниже генетическая классификация нормальных включений гомогенных минералообразующих геохимических сред, первый вариант которой был представлен нами ранее [6]. Не останавливаясь на недостатках этого раннего варианта и на несовершенствах классификаций других

авторов [10, 9], кратко рассмотрим генетическое разнообразие видов и разновидностей нормальных включений минералообразующих сред в современном их понимании.

Без разделения включений материнской среды в минеральных образованиях на классы и виды по времени и способу их образования все данные, которые могут быть получены по ним через статическое и экспериментально-аналитическое изучение, остаются не привязанными к процессам генезиса минералов. В пределах краткой статьи мы не имеем возможности охарактеризовать все 25 генетических разновидностей нормальных включений и должны ограничиться только рассмотрением классов и видов этих включений.

В классе первичных сингенетических включений их семейства, наблюдающиеся внутри кристаллов, не обязательно принадлежат только к плоскостным зонам роста, как считалось ранее, но и к объемным элементам внутренней морфологии включающих минералов. В связи с этими различиями выделяются два вида первичных включений: **зональные** и **азональные** (см. таблицу).

Генетическая классификация нормальных включений гомогенных минералообразующих сред

Классы	Виды	Разновидности
По относительному времени образования	По генезису и расположению включений в теле минералов и их агрегатов	По диагностике и местоположению в минеральных образованиях
1	2	3
I. Первичные, сингенетические	<p>1. Зональные обычного ступенчатого (с участками «голодания» раствора) многоглавого, спирально-го, вицинально-дендритового и «зубчатого» роста граней кристаллов</p> <p>2. Азональные нормального, скелетного, беспорядочно-спонтанного и многоглавого (друзового) роста кристаллов и их агрегатов (и при метасоматозе), а также «теневые» включения над твердыми частями</p>	<p>1. В плоскости граней ступенчатого роста кристаллов и присыпок</p> <p>2. В новых зонах между головками субиндивидов</p> <p>3. Под выпуклыми спиралями роста (выростами) и при их смыкании</p> <p>4. Во впадинах желобчатых вициналей</p> <p>5. В промежутках между «зубьями» роста</p> <p>6. В сегментах пирамид нарастания</p> <p>7. В следах продвижения ребер (на пересечениях граней)</p> <p>8. В трассе перемещения вершины кристаллов</p> <p>9. В местах захвата и отталкивания гранями жидких и твердых частиц</p> <p>10. Между двойниками и блоками мозаичных кристаллов</p> <p>11. В контактах индукционных граней друз и радиально-лучистых агрегатов</p> <p>12. В микропорах полных псевдоморфоз</p>
II. Мнимовторичные (первично-вторичные), субсингенетические	<p>3. Сингенетических трещин в дораставших кристаллах</p> <p>Дендритообразное и многоглавое зарастание трещин, возникших в процессе роста кристаллов, сингенетичное одной из последующих зон</p> <p>4. Регенерационные. Восстановление механических повреждений кристаллов и корродированных граней</p>	<p>13. В микротрещинах внутренних зон, перекрытых зонами дорастания</p> <p>14. В трещинах «бороды» кристаллов, развивающихся от субстрата</p> <p>15. Инверсионные включения в полигональных сотовых трещинах α-β-трансформации кварца</p> <p>16. На границе поверхностей механического скола и дорастания</p> <p>17. В регенерированных зонах растворения и оплавления</p>

1	2	3
<p>III. Вторичные, эпигенетические</p>	<p>5. Секреционные. Бахромчатые и скорлупчатые, «окантование» полостей с синергетической жидкостью</p> <p>6. Постгенетических трещин (без дорастания и метасоматоза кристаллов). Дендритовое залечивание трещин катаклаза и само-трансформации кристаллов без привноса и с привносом родственного вещества</p> <p>7. Трещинно-метасоматические. Околотрещинный неполный метасоматоз и выщелачивание, с образованием новых минералов в рудах и породах, самоизолирующей в них микрокапель растворов</p>	<p>18. В местах выщелачивания твердых включений</p> <p>19. В изометрических микропоровых пор «островного» расположения</p> <p>20. В микротрещинах контракции (при синергизисе гелей)</p> <p>21. В микротрещинах, пересекающих: а) внутренние и наружную зоны, б) границы регенерации кристаллов, в) индукционные грани их агрегатов</p> <p>22. Во внутризерновых микротрещинах и между зернами, при сокращении объемов минералов при α-β-превращениях кварца гранитов</p> <p>23. То же в метасоматических окаймлениях трещин минералов и пород</p> <p>24. В микропорах выщелачивания и замещения минералов</p> <p>25. В микротрещинах дилатации минералов и пород</p>

Зональные включения располагаются всегда по плоскостям былых граней роста кристаллов, хотя механизм захвата и герметизации микропорций растворов и расплавов на этих гранях далеко не одинаков. Различают пять разных возможностей плоскостной консервации образцов минералообразующих сред: 1) нормального ступенчатого или слоистого роста, 2) многоглавого, 3) спирального, 4) вичинального роста и 5) «зубчатого» захвата включений при нарастании новых слоев кристаллов. Эти способы роста могут находиться в той или иной комбинации друг с другом.

Известно, что рост каждого кристалла из расплава, газового или жидкого водного раствора является результатом очень тонкого взаимодействия кристаллообразующих атомов подвижных минералообразующих геохимических сред и поверхности зародившегося в них кристаллического индивида.

Процесс его роста всегда определяется и регулируется изменениями интенсивных термодинамических параметров материнской среды кристаллизации: температуры, давления и концентрации. Немаловажную роль при этом играют изменения в составе, химических реакциях и агрегатных состояниях кристаллизующихся сред, законсервированные образцы которых при экспериментах и анализах выявляют очень тонкие изменения, поддающиеся расшифровке только через исследования включений.

Вопросам реального кристаллообразования из жидких сред посвящено большое количество работ, применительно к возникновению первичных включений растворов здесь мы используем в основном только работы советских ученых.

Беспорядочно двигающиеся атомы газов перед вхождением в кристаллическую решетку образуют диплеты и триплеты, вплоть до ультрамикрорешеток. В насыщенном паре обычно возникают и сложные комплексы, содержащие свыше 1000 молекул. Нормальная кристаллизация из газовой фазы, находящейся в равновесии с растущими кристаллами, происходит не только за счет одиночных атомов, но и в ре-

зультате их агрегирования, опережающего кристаллизацию. Притягивание кристаллом агрегатов атомов создает условия захвата между их блоками порций атомарных газов с образованием существенно газовых включений в местах незаполненных вакансий кристаллической решетки. В отношении кристаллизации минералов из жидких геохимических сред О. М. Аншелес [1] впервые показал, что у нормально растущих кристаллов образование каждого нового дискретного слоя вещества начинается с ребер и вершин, а затем тангенциально распространяется на всю грань. Случается так, что в результате застоя раствора у нарастающего таким образом участка грани или накопления на ее поверхности непоглощаемых примесей (присыпок) происходит задержка в кристаллизации веществ. Дальнейшее нарастание кристалла осуществляется полосками вдоль ребер, образующими коробчатые углубления на гранях. Такой и более сложный, обедненный, рост приводит к образованию относительно крупных первичных включений и даже пустотелых кристаллов, заполненных материнским раствором. Иногда встречаются открытые полости, которые вследствие прекращения роста кристалла оказываются не полностью замкнутыми. Они сохраняют связь с поверхностью наружных граней, но, естественно, не могут удерживать своего заполнения. Этого не случается, если условия скелетного роста достаточно быстро сменяются нормальным слоистым ростом, сопровождающимся выдвиганием от реберных «полосок» к центру граней ступенек вещества, перекрывающих возникшие вследствие неполного смыкания более ранних ступенек углубления на гранях.

Включения многоглавого роста возникают при возобновлении кристаллизации после перерывов в росте, иногда сопровождающихся сменной габитусов. Кроме того, в результате временных сильных пересыщений растворов на гранях кристалла возникает множество центров кристаллизации, обуславливающих начало многоглавого роста. В углублениях между растущими миниатюрными головками субиндивидов «застревают» частицы маточного раствора, которые образуют остроконечные или полуограниченные первичные включения.

При позднейшем уменьшении степени пересыщения многоглавый рост субиндивидов сменяется нормальным слоистым ростом последующей зоны, под которой надежно консервируются микропорции маточного раствора, вошедшие таким образом в состав предыдущей зоны кристалла.

На природных объектах далеко не всегда удается в точности определить способы образования разновидностей включений растворов и расплавов, но установить их генетический вид по расположению в теле кристаллического минерала, при наличии в нем первичных элементов внутренней морфологии, обычно не представляет больших затруднений.

Семейства азональных включений не ориентированы в тех или иных определенных зонах кристаллизации. Они одиночны или по отношению друг к другу имеют объемное распределение, или же располагаются радиально по линиям и плоскостям, пересекающим эти зоны, но не связанным с трещиноватостью кристаллов. Этот признак является важнейшим для выделения азональных включений среди первичных зональных или мнимовторичных.

Одни грани кристаллов могут расти нормально, другие скелетно, таким образом, одни пирамиды нарастания кристалла могут содержать большое количество включений, а в других они могут совсем отсутствовать. Такое секториальное, по сегментам пирамид нарастания, распределение включений в искусственных и природных кристаллах известно минералогам и кристаллографам с середины прошлого века. Нормальные первичные включения в наибольших количествах образуются под гранями, испытывавшими быстрое радиальное продвижение. Вообще, чем быстрее растет не только отдельная грань, но и весь кристалл в це-

ми нарастания наружного кристалла [5]. Многие из залеченных трещин возникают в «бородe» кристаллов и развиваются от места их прикрепления к субстрату, через который передаются воздействия внешней среды, особенно тектонические. В качестве частного случая ранее отмечалось, что тангенциальное нарастание дискретных новых микрослоев на гранях кристаллов происходит не по всей площади граней одновременно, а ступеньками, возникающими у ребер и продвигающимися навстречу друг другу через ту или иную грань. Моменты их образования и залечивания под ними внутренних трещинок совпадают. Температурное состояние растворов, нарастающих и залечивающих его трещинки, было для этих моментов также одинаковым. Таким образом, мнимовторичные включения залеченных трещин сингенетичны росту кристаллов. Они несут, с одной стороны, признаки вторичного происхождения, так как их группы располагаются в капиллярных трещинках, пересекающих формы роста, а с другой стороны, они являются по своему заполнению первичными, так как залечивание трещинок происходит во время продолжавшегося роста теми же кристаллизующими растворами.

Образование регенерационных включений у поверхности сколов и корродированных граней связано с восстановлением формы кристаллов, до этого нарушенной механическими сколами, химическим растворением или оплавлением. Особенности возникновения включений, по сравнению с регенерацией трещин в кристаллах, обусловлены тем, что поврежденные грани кристаллов восстанавливаются в условиях дорастания в свободном пространстве. Чаще всего при этом происходит многоглавый или скелетный рост и в пограничной зоне у основания новых кристаллов захватываются капли регенерирующих растворов, делающих границу регенерации более отчетливой. Такие включения по своему фазовому состоянию и составу отвечают начальным моментам и регенерации и в значительной мере наследуют микродефекты (неровности, впадины) на поверхности механического скола. Естественно, что при дальнейшем дорастании кристалла любым из описанных ранее способов могут возникать и первичные включения, отвечающие минералообразующей среде заключительной стадии кристаллизации.

Образование секреторных включений коллоидных растворов не подчиняется тем строгим законам и принципам кристаллизации и регенерации минералов, которые приводят к образованию в них обычных газовой-жидких включений. Секреторные включения возникают в минералах и породах путем послойного микроритмичного отложения гелей на стенках тех или иных пустоток и трещин, сопровождающегося самоизоляцией в них дисперсионной среды. В некоторой мере сходными моделями таких включений являются агатовые жеоды в полостях газовых пузырей лав, часто сохраняющие после выделения кремнезема даже остаточную жидкость. По мере снижения температуры и давления происходит осаждение геля на стенках вакуолей формирующихся включений, а в средней части возникающей полости концентрируется очищенная от коллоидов синеретическая жидкость. При синерезисе капли последней обособляются в средней части участков обезвоживания геля, имитируя как бы обычные жидкие включения истинных растворов, в которых при последующем охлаждении возникает газовый пузырек.

При старении геля абсолютно обычными являются контракционные трещины синерезиса, в которые «всасывается» обособляющаяся дисперсионная среда. При этом также возникают ее включения, которые в классификационной градуировке следует отнести к вторичным включениям. В частности, глобулярные включения (по Ю. А. Долгову [4]) возникают и при нарушениях герметизации крупных бахромчатых включений, из которых по радиальным контракционным микротрещинкам синерезиса проникает остаточная жидкость, остающаяся после залечивания этих трещин в виде субмикроскопических однофазовых шарооб-

разных жидких включений. Таким образом, эти, еще малоизученные включения, являются вторичными включениями, так как их образование сильно запаздывает по отношению к выделению исходных продуктов коллоидного минералообразования.

Бахромчатые, глобулярные и двухскорлупчатые включения выявлены Ю. А. Долговым [4] как надежные показатели коллоидного образования и преобразования минеральных веществ. Они возникают в результате вторичных процессов старения, объемного сокращения геля и его синерезиса в условиях относительной изоляции. Вследствие того, что самоизолировавшиеся в коллоидных минералах остаточные истинные растворы произошли из материнских первичных золь, большинство таких включений относится нами к классу мнимовторичных (первично-вторичных) микрообразований.

Температура гомогенизации таких включений, занимающих центральную (остаточную) полость первичной вакуоли, показывает лишь ту минимальную температуру, при которой возникало равновесие гель—раствор после отделения коагулята.

Вторичные эпигенетические включения предоставляют исследователям важную информацию о преобразованиях минералов руд и о пневматолитово-гидротермальных изменениях, вмещающих месторождения пород. В соответствии с двумя главнейшими способами постмагматического рудообразования (выполнение и замещение) нами выделяются два вида вторичных включений: включения постгенетических трещин в минералах и трещинно-метасоматические включения, связанные с выщелачиванием минеральных веществ.

Семейства вторичных включений первого вида консервировались в условиях, когда не было никакого дорастания или регенерации граней кристаллов, а залечивание трещин одним из вышеописанных способов происходило уже в полностью оформленных кристаллах или кристаллически-зернистых агрегатах, без привноса или с привносом родственного вещества постгенетическими растворами.

Семейства вторичных включений, законсервированных в результате метасоматоза и выщелачивания уже существующих руд и пород, образуются эпигенетическими для них растворами, действовавшими в около-трещинных зонах или в минеральных новообразованиях, заполняющих микропоры выщелачивания и замещения минералов и их межзерновых пространств.

Характернейшей чертой вторичных включений является отсутствие связи их с процессом роста и регенерации включающего кристалла. Они образуются в трещинах, выходящих на поверхность граней и залеченных в позднейший период или этап минералообразования и метаморфизма, когда уже не происходило дорастания кристалла-хозяина, т. е. они не имеют никакой сингенетической зоны роста во включающих минералах.

Постгенетические трещины в минералах различны по своему происхождению. Чаще всего они обязаны **механическому воздействию** на кристаллы тектонических усилий (рассланцевание, катаклиз) и **явлению полиморфных превращений** в кристаллически-зернистых минералах кислых интрузивов, вызывающему резкие изменения их удельного объема при изменениях температуры и давления. В качестве одной из вероятных причин возникновения поздней трещиноватости в минералах пород можно назвать и термическое воздействие в ореолах интрузивного прогрева.

Надежно изолированные внутри кристаллов вторичные включения образуются в глубинных условиях в процессе постгенетического залечивания трещин любым из вышеописанных способов. Это залечивание трещин в уже полностью образованных кристаллах осуществляется растворами других периодов и этапов минералообразования [7].

Вторичные включения при метасоматозе и выщелачивании образуются воздействием метасоматирующих растворов на минералы пород и руд. Эти растворы сохраняются в них двояким способом. 1) в микропорах минеральных новообразований полного замещения (псевдоморфозах), 2) при неполном метасоматозе старых минералов, происходящем обычно вдоль трещины или по спайности. Для этих минералов такие включения являются совсем чужеродными, вторичными микрообразованиями. Такие включения, к сожалению, пока привлекали внимание немногих ученых и впервые в мировой литературе были отмечены Д. С. Коржинским [8] в качестве причины мнимой пелитизации полевых шпатов.

Ясно, что метасоматоз и перекристаллизация обычно осуществляются высокоподвижными, активно преобразующими породы и руды геохимическими средами.

Если, действительно, проявлялось даже слабое воздействие метасоматирующих растворов, они непременно самоконсервировались в виде вторичных газовых или жидких включений — прямых свидетелей метасоматоза. Вторичные включения в микропорах выщелачивания и замещения минералов для ограненных кристаллов были впервые описаны Г. Г. Грушкиным и И. Г. Хельвас [3] под названием «вторичные включения в пустотах растворения».

Вторичные включения, развивающиеся при более полном метасоматозе, чем в приведенном выше случае, оказываются очень мелкими. В микроклине и ряде других минералов они развиваются в метасоматическом окаймлении микротрещин, пересекающих границы между кристаллами или находящиеся в реакционных каемках, развивающихся на контактах между зернами пород и руд. Проникновению растворов в интрузивные породы содействует контракционная и дилатационная их трещиноватость и межзерновая скважность, определяющие наряду с динамическим катаклизмом места образования вторичных включений трещинного и метасоматического видов. Предположения о метасоматическом происхождении некоторых гранитов и явлениях гранитизации могут получить серьезную точку опоры через изучение вторичных включений, особенно их последнего 7 вида (см. таблицу).

Таким образом, в минеральной природе имеется не только большое разнообразие в составе и фазовых соотношениях заполнения включений геохимическими средами, но и в хронологической последовательности и способах образования и преобразования микровакуолей этих включений.

Существенная детализация нашей генетической классификации, по сравнению с 1949 и 1950 гг., касается лишь видов и разновидностей нормальных включений расплавов и растворов. Семь видов выделены по генезису и связанным с ним общим закономерностям в расположении включений в минералах и их агрегатах, а диагностика 25 разновидностей проведена по конкретному их местоположению в минеральных образованиях. Эти разновидности привязаны к генетическим видам включений и характеризуют последние в тонких нюансах формирования и преобразования кристаллических индивидов и их совокупностей в друзах и зернистых агрегатах. Относительно особое место включения занимают на самом низком уровне затвердения неорганических веществ — в коллоидных и метаколлоидных первичных минеральных образованиях и в связи с гидротермально-метасоматическими радикальными преобразованиями первичных минералов.

Процессы минералообразования и преобразования минералов, пород и руд очень сложны и многообразны. С наибольшей детальностью они расшифровываются через изучение включений микропорций геохимических сред, герметизированных внутри минеральных образований.

Это становится возможным только в обязательном сочетании исследований включений с изучением геологической обстановки и парагенезисов минералов в друзах свободного роста кристаллов и в зернистых сростаниях руд и магматических пород.

При этом оказывается необходимым учитывать и исключать из исследований аномальные включения не цельных систем, а лишь отдельных частей гетерогенных сред, а также включения с ненормальным эпигенетическим преобразованием вакуолей вплоть до частичного и полного их разрушения.

Литература

1. Аншелес О. М. Начала кристаллографии, 1952.
2. Ауэрбах А. А. Наблюдения над кристаллами топаза под микроскопом. Зап. мин. об-ва, II сер., № 5, 1870.
3. Грушкин Г. Г., Хельвас И. Г. Генетические типы жидких включений и температуры их образования во флюоритах. Тр. Инст. геологии АН Уз. ССР, № 6, 1951.
4. Долгов Ю. А. Роль коллоидов в образовании кварца колчеданных месторождений среднего Урала. Сб.: «Проблемы геохимии», вып. 1, Изд-во Львов. ун-та, 1959.
5. Ермаков Н. П. Геология месторождений оптических минералов Ср. Азии и температуры их образования. Тезисы диссертации, 1943.
6. Ермаков Н. П. Критерии познания генезиса минералов и среда рудообразования. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 3, прилож. 1, 1949.
7. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковский гос. ун-та, 1950.
8. Коржинский Д. С. Жидкие включения как причина мнимой пелитизации полевых шпатов. ДАН СССР, 29, № 2, 1940.
9. Леммлейн Г. Г. Классификация жидких включений в минералах. ЗВМО, ч. 88, вып. 2, 1959.
10. Смит Ф. Г. Геологическая термометрия по включениям в минералах. Изд-во ИЛ, 1956.
11. Шубников А. В. Кристаллография. 1923.
12. Laemmlein G. Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien. Zeit. für Kryst. und Mineralog., 7A, 1929.
13. Vogelsang H. Philosophie der Geologie und Mikroskopische Gesteinsstudien, Bonn, 1867.
14. Zirkel F. Lehrbuch der Petrographie, Leipzig, 1893.

*Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПО ГАЗОВО-ЖИДКИМ ВКЛЮЧЕНИЯМ

Л. Н. ХЕТЧИКОВ, Г. Н. КОКАРЕВ,
Б. А. ДОРОГОВИН, А. Г. МАЛЫШЕВ

О СВЯЗИ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА С ГРАНИТОИДНЫМИ ИНТРУЗИЯМИ (ПО ДАННЫМ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

Выяснение генетической связи рудных проявлений с магматическими образованиями благодаря своей большой научной и практической ценности привлекает внимание исследователей не один десяток лет. В результате удалось выяснить различные предпосылки генетической связи оруденения с магматизмом и для отдельных типов месторождений полезных ископаемых установить родоначальные магматические комплексы. Вместе с тем генетическая связь многих рудных проявлений с определенным этапом магматической деятельности до настоящего времени не установлена и, как правило, в этих случаях считается, что рудопроявления образовались за счет интрузий, еще не вскрытых эрозией. К этой группе рудопроявлений относятся и многие месторождения горного хрусталя нашей страны. Более ярко проявлены признаки родства с определенными гранитами для хрусталеносных пегматитов, формирующихся обычно близко одновременно с материнскими гранитами и расположенных в большинстве случаев в эндоконтакте гранитоидных массивов.

Так, хрусталеносные пегматиты Кентского месторождения в Казахстане генетически связаны с гранитоидами позднего пермского интрузивного комплекса и располагаются вблизи массивов мелкозернистых гранитов. На другом месторождении Казахстана — Акжайляу — различные по составу и структуре хрусталеносные пегматиты генетически связаны с тремя фазами становления интрузий пермского возраста.

Для многих районов нашей страны установлена генетическая связь с определенными интрузиями высокотемпературных кварцевых жил [3, 4, 5, 6, 8, 11]. Однако вопросы связи с магматизмом сравнительно низкотемпературных хрусталеносных жил остаются пока дискуссионными. Это объясняется, в первую очередь, тем, что они формируются в самые заключительные этапы развития интрузивных комплексов и располагаются на значительном удалении от массивов интрузивных пород. Естественно, что при своем формировании на большом расстоянии от материнских интрузий кварцевые жилы не сохраняют многих геохимических особенностей, по которым можно было бы судить о их принадлежности к определенному интрузивному комплексу. Более того, за счет вмещающих пород они приобретают новые геохимические черты. Таким образом, минералого-геохимические признаки в этом случае не могут служить убедительным критерием для установления связи кварцевых жил с магматизмом определенного этапа.

В последние годы для выяснения возможных источников рудообразования, возрастных соотношений рудных и магматических погонов стали применяться такие методы геотермобарометрии, как гомогенизация и декрепитация газово-жидких включений. Так, И. В. Банщикова [1] на основании детального изучения газово-жидких включений в минералах месторождения с вмещающим его интрузивом. Л. Н. Хетчиков и П. С. Гарбузов [12], Н. П. Ермаков и Р. В. Холмский [2], а также А. А. Локерман [7], Г. В. Ручкин [9], С. Ш. Юсупов [13] и др. с успехом использовали методы гомогенизации и декрепитации включений для определения возрастных соотношений руды и даек на различных месторождениях.

Нами определение температур образования минералов методом гомогенизации газово-жидких включений было использовано для решения вопроса связи с магматизмом хрусталеносных кварцевых жил Джезказган-Улутаусской зоны Центрального Казахстана. Здесь большое количество кварцевых, кварцево-хрусталеносных и кварцево-сульфидных жил располагается в пределах Кантюбинского гранитного массива, сложенного в основном гранитоидами каледонского возраста. Однако вблизи этого массива, к западу от него, имеются небольшие выходы варисских гранитоидов. Предполагается, что основные массивы этих гранитоидов еще не вскрыты эрозией и залегают на большой глубине и что кварцевые хрусталеносные жилы также имеют варисский возраст [10]. Однако прямых доказательств генетической или парагенетической связи хрусталеносных жил с интрузивами не имеется.

По данным термометрических исследований, температуры гомогенизации включений из жильного кварца каледонских и варисских жил этого района мало различаются между собой и обычно составляют 200—250°C. Включения в кварце из кварцево-сульфидных жил имеют более низкие температуры гомогенизации, не превышающие 160°C, хотя жилы и удалены друг от друга на десятки километров. Каких-либо закономерностей в изменении температур гомогенизации включений в жильном кварце, зависящих от пространственного расположения жилы, не установлено, что, видимо, связано с трудностью выделения в мутном жильном кварце первичных газово-жидких включений. Эти закономерности отчетливо выделяются при определении температур гомогенизации первичных включений в кристаллах горного хрусталя.

Наиболее высокие температуры гомогенизации, достигающие 190—220°, получены для включений в кристаллах горного хрусталя из жил, размещенных в пределах самого Кантюбинского массива. К северу от массива, в нескольких километрах от него, расположены две жилы: 90 и 48. Здесь температуры гомогенизации включений в кристаллах кварца колеблются в пределах 150—170°C. Наконец, далее на север в 10 км в кварце из жил участка Карабайтам включения гомогенизируются при температурах 140—145°C (см. рисунок).

К югу от Кантюбинского массива также наблюдается понижение температур гомогенизации включений в кристаллах горного хрусталя. Так, для кварца из жил участка Сарысай, расположенного в 15 км южнее Кантюбинского массива, эти температуры соответствуют 160—165°C.

Кварцевые жилы с горным хрусталем, если не принимать во внимание их различную удаленность от Кантюбинского гранитоидного массива, образовались примерно в одинаковых геологических условиях, а газово-жидкие включения в горном хрустале из различных жил по агрегатному состоянию не различаются между собой. Поэтому можно считать, что изменения температур гомогенизации отражают изменения температур образования кристаллов кварца. В пределах Кантюбинского массива эти температуры были наиболее высокими, а по удалении от него, в южном и северном направлениях, понижались. Несомненно, из-

менение температуры должно было сказаться на минералого-геохимических особенностях жил. На первый взгляд жилы представляют собой почти мономинеральные образования, где на долю кварца приходится около 99% объема жильной массы. Однако детальные исследования показали, что кварцевые жилы содержат довольно разнообразный комплекс аксессуарных минералов. Для их выделения брали пробы-протоло-

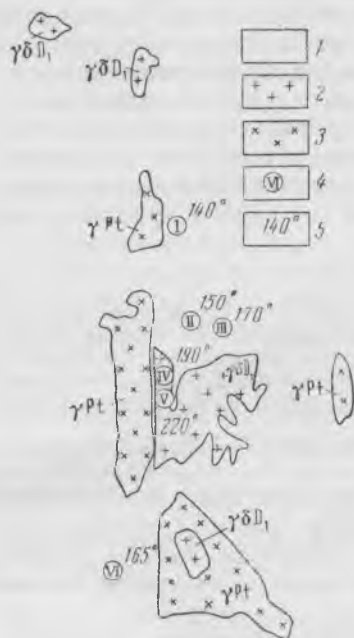


Рис. 1. Схема размещения кварцевых жил в пределах Джезказган-Улутаусской провинции.

I — Карабайтам, II — жила № 48, III — жила № 90, IV — жила № 55, V — жила № 3; VI — Сарысай. 1 — породы кровли и мезо-кайнозой; 2 — каледонские гранитоиды; 3 — протерозойские граниты и гранитоиды; 4 — жильные поля и отдельные кварцевые жилы; 5 — максимальные температуры гомогенизации первичных газожидких включений в кристаллах кварца.

ки весом от 10 до 30 кг. Оказалось, что в жильном кварце, в котором не удалось выяснить закономерности изменения температур гомогенизации газожидких включений, наблюдаются изменения состава аксессуарных минералов. Так, в пределах Кантюбинского массива в жильном кварце много магнетита, обычен корунд, а также сфен. По мере удаления жил

Содержание аксессуарных минералов в кристаллах горного хрусталя в $\mu\text{т}$

Минералы	Температуры гомогенизации, °C			
	200	170	145	140
Галенит	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Единичные зерна
Халькопирит	»	0,2	0,2	»
Пирит	0,01	0,1	Единичные зерна	»
Гематит	Единичные зерна	2,0	»	18,9
Магнетит	»	0,36	»	Единичные зерна
Флюорит	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,08
Кальцит	»	»	»	0,14
Редкоземельный карбонат	»	»	»	0,35
Барит	»	Единичные зерна	»	0,4
Ксенотим	»	Не обн.	»	3,55
Апатит	0,08	0,06	0,02	0,01
Циркон	0,1	0,05	0,03	Не обн.
Сфен	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Единичные зерна

от массива содержание этих минералов в кварце уменьшается, но увеличивается количество пирита, флюорита, кальцита и барита.

В кристаллах горного хрусталя вместе с изменением температуры их образования изменяется также состав акцессорных минералов. Как видно из таблицы, для наиболее низкотемпературных кристаллов горного хрусталя характерны гематит, флюорит, кальцит, барит, ксенотим и другие минералы, а для высокотемпературных — циркон и апатит.

Таким образом, приведенные материалы по изменению температур гомогенизации газовой-жидких включений в горном хрустале служат доказательством изменения температурного градиента в пространстве и, возможно, указывают на парагенетическую связь хрусталеносных кварцевых жил с варисскими интрузиями, не вскрытыми эрозией. Изменения температур минералообразования по мере удаления от Кантюбинского гранитного массива подтверждаются изменениями состава акцессорных минералов как в жильном кварце, так и в горном хрустале.

Л и т е р а т у р а

1. Банщикова И. В. Стадийность минерализации месторождения Караоба по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
2. Ермаков Н. П., Холмский Р. В. Газово-жидкие включения, как индикаторы возрастных взаимоотношений между рудой и дайками. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
3. Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. Госгеолтехиздат, 1955.
4. Карякин А. Е. Об источнике кремнезема кварцевых жил и хрусталеносных гнезд Приполярного Урала. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 1, 1958.
5. Лазько Е. М. Геологическое строение западной части Алданского кристаллического массива. Изд-во Львовск. ун-та, 1956.
6. Лазько Е. М. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис. Изд-во Львовск. ун-та, 1957.
7. Локерман А. А. Минералотермометрия в связи с проблемой «Руда и дайки». В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
8. Пизнюр А. В. Генетическая связь кварцевых жил месторождения Барсуки с интрузией гранитов по включениям в минералах. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, 1957.
9. Ручкин Г. В. Применение декрептометрического метода к выяснению некоторых вопросов генезиса медноколчеданных месторождений. Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по минер. термобарометрии. М., 1968.
10. Соколов Я. Н., Венедиктов С. Н. Закономерности размещения хрусталеносных жил в Джезказган-Улугтауском районе Казахской ССР. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 1, 1958.
11. Хамидов М. Х. О месте хрусталеносных кварцевых жил в истории формирования гранитоидных интрузивов Ванча и Язгулема. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 1, 1957.
12. Хетчиков Л. Н., Гарбузов П. С. Температурная зональность свинцово-цинковой минерализации в пределах Тетюхинского рудного поля. «Геология и геофизика», 1965, № 6.
13. Юсупов С. Ш. Влияние температурного спада на рост и строение кристаллов кварца в пегматитах и геологические критерии его оценки. Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по минер. термобарометрии. М., 1968.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья*

Ю. Н. АНУФРИЕВ, А. А. МОСКАЛЮК,
Д. М. БЕЛИК

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРИМЕРЕ ДВУХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ НА УРАЛЕ

Многочисленные данные по химизму растворов во включениях в минералах, опубликованные в последние годы [9, 10 и др.], подтверждают зависимость состава этих растворов от той геологической обстанов-

ки, в которой происходило минералообразование. Подобная зависимость не является случайной и позволяет совершенно определенно говорить о принципиальном сходстве состава растворов во включениях и растворов, из которых росли кристаллы. Не противоречат этому и экспериментальные данные [8, 11]. Таким образом, появляется возможность определения по жидким включениям в минералах характера эволюции состава минералообразующих растворов в процессе формирования месторождений. Причем речь пойдет только об эволюции состава легкорастворимых соединений, поскольку лишь последние сохраняются в растворах во включениях до наших дней.

Нами было прослежено изменение состава растворов в процессе формирования двух уральских месторождений горного хрусталя. Оба месторождения расположены в краевой части Восточно-Уральского поднятия, в зоне развития интенсивно метаморфизованных силуро-ордовикских пород [4].

Месторождения значительно отличаются друг от друга по своим геолого-структурным особенностям, но генетически являются сходными. Кварцевые жилы на том и на другом месторождении имеют гидротермальное, а хрусталеносные гнезда метаморфогенное (латераль-секреционное) происхождение.

На месторождениях известны как хрусталеносные, так и нехрусталеносные кварцевые жилы. По времени образования те и другие одновозрастны. В результате наложенных процессов жильный кварц хрусталеносных жил (особенно близ гнезд) подвергался существенной перекристаллизации. В соответствии с этим, наиболее ранним по времени образования является кварц нехрусталеносных жил, а наиболее поздними — кристаллы кварца в гнездах. В той или иной степени перекристаллизованный кварц хрусталеносных жил занимает некоторое промежуточное положение.

По каждой из трех выделенных разновидностей кварцев из обоих месторождений было отобрано большое количество (более 100) проб с целью изучения химического состава минералообразующих растворов. В практике изучения месторождений горного хрусталя подобное массовое исследование химизма растворов проводится впервые. Анализы выполнялись методом водной вытяжки, изложенным в работе А. И. Захарченко и А. А. Москалюк [6].

В зависимости от соотношения первичных и вторичных включений в пробе валовый состав растворов может испытывать существенные колебания, иногда с большим отклонением от средних значений. С помощью валовых анализов можно выявить лишь общие тенденции в эволюции минералообразующих растворов, причем более или менее надежные выводы могут быть получены лишь при использовании достаточно большого количества анализов.

В качестве примера, характеризующего состав растворов во включениях в жильном кварце хрусталеносных и нехрусталеносных жил и в кристаллах горного хрусталя Первого месторождения, приведен ряд анализов в одной из наших предыдущих работ [2]. В качестве такого же примера по Второму месторождению результаты нескольких анализов приводятся в табл. 1.

В растворах из кварцев как Первого, так и Второго месторождений во всех пробах присутствуют Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и HCO_3^- . Во многих пробах отмечаются весовые содержания K^+ и SO_4^{2-} , реже — Mg^{2+} и F^- . В единичных пробах в незначительных количествах (чаще в виде следов) фиксируется присутствие Li^+ , Sr^{2+} , PO_4^{2-} , BO_3^{3-} и некоторых других компонентов. В ряде случаев были обнаружены ощутимые весовые содержания NH_4^+ , однако на этот компонент анализировалась лишь небольшая часть проб. В расчетах и при построении диаграмм ис-

Результаты анализов водных вытяжек из газово-жидких включений в кварце Второго месторождения (из расчета на 100 г пробы)

Группы кварца	№-пробы	Единицы измерения	Катионы					Анионы				
			K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Сумма, мг-экв	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃	Сумма, мг-экв
Кварц нехрустале-носных жил	538	мг	0,03	0,94	Не обн.	1,13	0,098	2,13	Не обн.	0,12	1,83	0,092
		мг-экв	0,001	0,041		0,056	0,098	0,060		0,002	0,030	
		%-экв	1,02	41,83		57,15		65,26		2,14	32,60	
467	мг	0,23	1,14	Не обн.	2,10	0,160	2,13	Не обн.	0,12	7,30	0,182	
		мг-экв	0,006	0,049		0,105	0,160	0,060		0,002	0,120	
		%-экв	3,75	30,62		65,63		32,96		1,09	65,95	
557	мг	0,26	1,34	0,48	3,05	0,256	1,59	Сл.	0,84	11,89	0,258	
		мг-экв	0,006	0,058	0,040	0,152	0,256	0,045		0,018	0,125	
		%-экв	2,34	22,65	15,02	59,39		17,44		6,97	75,59	
Кварц хрустале-носных жил	191/11	мг	0,12	2,22	0,24	0,78	0,158	3,19	Сл.	0,60	3,66	0,162
		мг-экв	0,003	0,096	0,020	0,039	0,158	0,090		0,012	0,060	
		%-экв	1,90	60,76	12,66	24,68		55,55		7,41	37,04	
191/7	мг	0,66	2,88	Сл.	1,93	0,238	6,92	Не обн.	0,96	3,66	0,162	
		мг-экв	0,017	0,125		0,096	0,238	0,166		0,020	0,060	
		%-экв	7,14	52,52		40,34		67,48		8,13	24,39	
191/21	мг	0,21	5,55	Не обн.	1,50	0,321	9,58	Не обн.	0,96	1,83	0,320	
		мг-экв	0,005	0,241		0,075	0,321	0,270		0,020	0,030	
		%-экв	1,56	75,08		23,36		84,38		6,25	9,37	
Кристаллы горного хрусталя	1722	мг	0,31	0,72	Не обн.	0,30	0,054	0,85	Сл.	0,72	0,91	0,054
		мг-экв	0,008	0,031		0,015	0,054	0,024		0,015	0,015	
		%-экв	14,81	57,41		27,78		44,46		27,77	27,77	
691/5	мг	0,49	1,99	Сл.	0,40	0,120	2,66	0,03	0,24	1,64	0,109	
		мг-экв	0,013	0,087		0,020	0,120	0,075	0,0002	0,005	0,027	
		%-экв	10,83	72,50		16,67		68,81	1,83	4,59	24,77	

пользуются лишь компоненты, содержащиеся в растворах в весовых количествах. Поэтому в дальнейшем мы будем учитывать лишь эти компоненты.

Величины определяемых анализом весовых содержаний компонентов в пробах, выраженные в миллиграммах (а также в миллиграмм-эквивалентах), находятся в зависимости от двух факторов — от концентрации растворов и от общего объема жидких включений в пробе. Определение как концентраций растворов, так и суммарных объемов включений в пробах жильного кварца крайне затруднительно, поэтому за основу при расчетах берутся не весовые содержания компонентов, а содержания, выраженные в процент-эквивалентах. Все проведенные нами анализы были выполнены с необходимой точностью. Величина расхождений между суммой миллиграмм-эквивалентов катионов и суммой миллиграмм-эквивалентов анионов почти во всех пробах не превышает допустимой погрешности [7, 10].

Результаты анализов водных вытяжек обрабатывались по методам, принятым в гидрогеохимии. С учетом всех выполненных анализов отдельно по Первому и Второму месторождению построены треугольные диаграммы (рис. 1, 2), на которых нанесены точки катионного и анионного состава растворов, выраженного в процент-эквивалентах. При этом в катионной части диаграммы нами объединены щелочи (K^+ и Na^+), считающиеся за один компонент, а в анионной — галоидные ионы (Cl^- и F^-). Кроме того, в пробах, при анализе которых определялись весовые содержания NH_4^+ , доля его в процент-эквивалентах распределялась в катионной части пропорционально между тремя учитываемыми компонентами — ($K^+ + Na^+$), Ca^{2+} и Mg^{2+} . Количество таких проб невелико и составляет не более 5—6% от общего их числа.

Поскольку в сумме ($K^+ + Na^+$) и в сумме ($Cl^- + F^-$) доля K^+ и F^- обычно незначительна (соотношение $K^+ : Na^+$ редко превышает 0,1 и, как правило, составляет 0,02—0,05, а соотношение $F^- : Cl^-$ и того меньше), то не будет большой ошибки говорить не о сумме щелочей или галоидов, а о натриевой и хлоридной составляющих.

Рассматривая треугольные диаграммы, составленные по результатам 62 анализов по Первому месторождению и 52 анализов по Второму (см. рис. 1, 2), можно сделать ряд выводов. Во-первых, следует отметить, что и в том и в другом случае основную роль в растворах в катионной части играют Na^+ и Ca^{2+} , а в анионной — Cl^- и HCO_3^- . Содержания Mg^{2+} и SO_4^{2-} в растворах крайне малы.

Следующей особенностью, наиболее четко выраженной на Первом месторождении, является то, что наибольшим разнообразием составов отличаются растворы из кварцев нехрусталоносных жил и значительно меньшим — растворы из кварцев хрусталоносных жил. Растворы из кристаллов горного хрусталя Первого месторождения и в катионной, и в анионной части диаграммы занимают узколокальные площади, что обусловливается исключительным их сходством в пределах месторождения (пробы кристаллов были взяты из разных жил, залегающих на значительном расстоянии друг от друга и на различных глубинах). При этом отмечается общая тенденция смещения зон в катионной части из кальциевой в натриевую область диаграммы, а в анионной — из гидрокарбонатной в хлоридную. На Втором месторождении отмеченная закономерность устанавливается лишь для катионной части растворов. Как и на Первом месторождении, в том же ряду кварцев здесь наблюдается смещение зон разброса точек составов растворов от кальциевой к натриевой области диаграммы с одновременным уменьшением размеров площади соответствующих зон на диаграммах.

Некоторые отклонения от выявленной закономерности наблюдаются в анионной части диаграммы Второго месторождения. Как и на Первом,

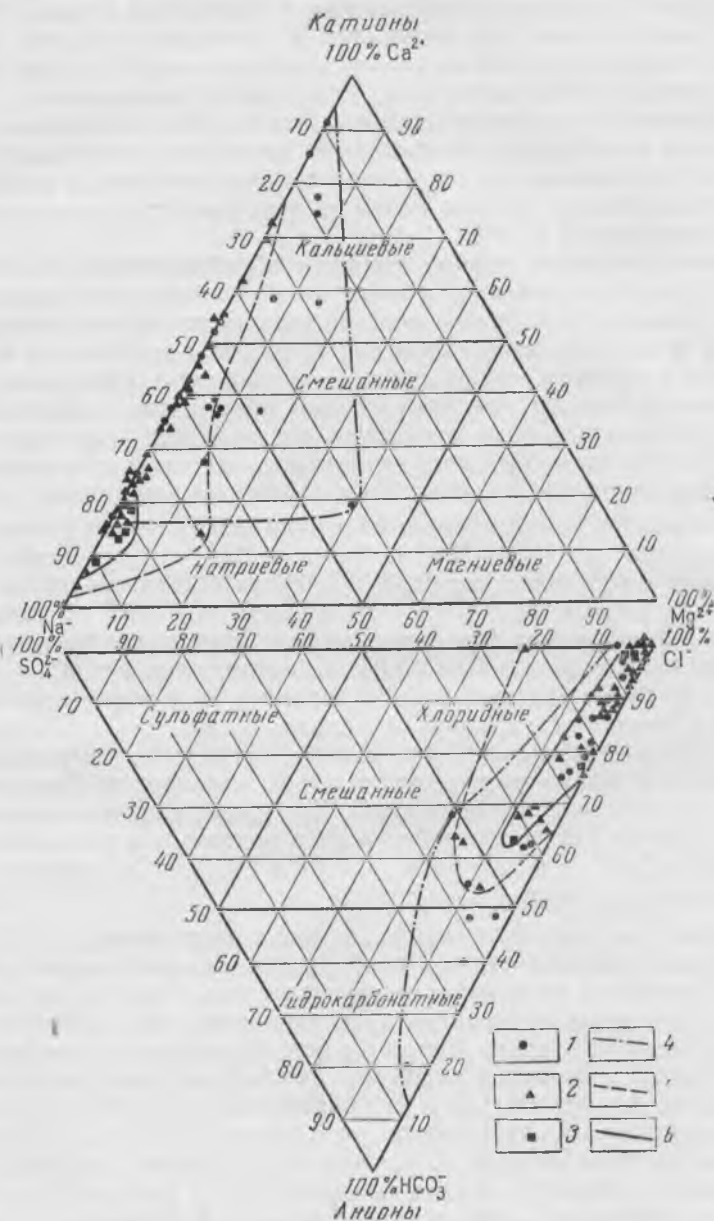


Рис. 1. Диаграмма составов водных вытяжек из кварцев
Первого месторождения.

Катионный и анионный состав растворов: 1 — в кварце нехрусталеносных жил; 2 — в кварце хрусталеносных жил; 3 — в кристаллах горного хрустала. Контуры зоны разброса точек составов растворов: 4 — из кварца нехрусталеносных жил; 5 — из кварца хрусталеносных жил; 6 — из кристаллов горного хрустала.

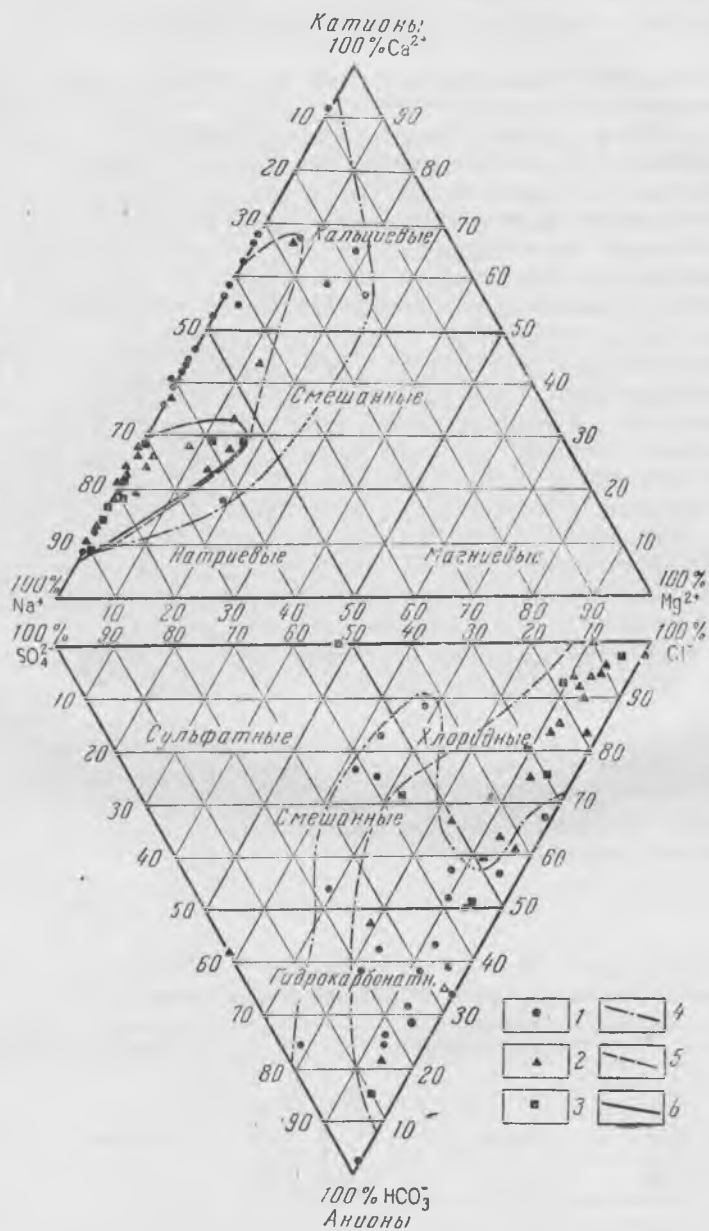


Рис. 2. Диаграмма составов водных вытяжек из кварцев Второго месторождения.

Катионный и анионный состав растворов: 1 — в кварце нехрусталеносных жил; 2 — в кварце хрусталеносных жил; 3 — в кристаллах горного хрустала. Контурные зоны разброса точек составов растворов: 4 — из кварца нехрусталеносных жил; 5 — из кварца хрусталеносных жил; 6 — из кристаллов горного хрустала.

растворы из кварца нехрусталеносных жил менее хлоридны по сравнению с растворами из кварца хрусталеносных жил. Отличием является лишь то, что роль гидрокарбоната и в тех и в других более существенна, чем на Первом месторождении. Поэтому зона, характеризующая растворы из кварца нехрусталеносных жил, здесь почти полностью смещается в гидрокарбонатную область диаграммы, а зона, характеризующая растворы из кварца хрусталеносных жил, становится более растянутой, размещаясь как в хлоридной, так и в гидрокарбонатной области диаграммы.

В противоречие с общей выявленной тенденцией входит характер распределения точек, определяющих анионный состав растворов из кристаллов горного хрусталя Второго месторождения. Для этой группы кварцев не отмечается значительного уменьшения площади разброса точек на диаграмме в анионной ее части, как это наблюдается в обеих ее частях по Первому месторождению, а также в катионной части диаграммы по Второму месторождению. Несмотря на то, что большинство точек размещается в хлоридной части, некоторые из них уходят в области гидрокарбонатной и даже сульфатной частей диаграммы.

Объяснением этому, видимо, может служить большее разнообразие геологических условий локализации хрусталеносных кварцевых жил на Втором месторождении. Если на Первом месторождении хрусталеносные жилы размещаются в породах одного комплекса, то на Втором они залегают в породах весьма пестрого состава, причем пространственно жилы здесь значительно более разобщены. Более разнообразны на Втором месторождении и минеральные ассоциации в составах гнездового выполнения. Несомненно, здесь и менее сходными были физико-химические условия хрусталеобразования. Эти факты лишней раз подтверждают роль локальных условий в образовании хрусталеносных гнезд за счет растворов, формирующихся преимущественно на месте [1].

Общая тенденция эволюции растворов, отмечаемая на треугольных диаграммах, более отчетливо может быть прослежена с помощью средних значений, получаемых для каждой группы кварцев с учетом всех имеющихся результатов анализов по каждой группе. При этом, естественно, уменьшается влияние некоторых случайных результатов, характеризующих нетипичные пробы. Средние составы растворов для каждой группы кварцев Первого и Второго месторождений приведены в табл. 2 в виде формул Курлова [5].

Таблица 2

Средние составы растворов из кварцев разных типов (в %-экв)

Группа кварца	Первое месторождение			Второе месторождение		
	Количество анализов	Формула	Тип раствора	Количество анализов	Формула	Тип раствора
Кварц нехрусталеносных жил	20	$\frac{Cl_{67}HCO^3_{28,5}SO^4_{4,5}}{Ca_{47}Na_{46,5}Mg_{6,5}}$	ХКН	22	$\frac{HCO^3_{53}Cl_{33}SO^4_{14}}{Ca_{52}Na_{44}Mg_4}$	ГХКН
Кварц хрусталеносных жил	38	$\frac{Cl_{72}HCO^3_{24}SO^4_4}{Na_{66}Ca_{33}Mg_1}$	ХНК	22	$\frac{Cl_{65}HCO^3_{25}SO^4_{10}}{Na_{66,6}Ca_{30}Mg_{3,4}}$	ХНК
Кристаллы горного хрусталя	4	$\frac{Cl_{84}HCO^3_{13}SO^4_3}{Na_{82,5}Ca_{17,3}Mg_{0,2}}$	ХН	8	$\frac{Cl_{64}HCO^3_{18}SO^4_{18}}{Na_{78}Ca_{18}Mg_4}$	ХН

Полученные данные показывают эволюцию состава растворов. На Первом месторождении в ряду кварц нехрусталоносных жил — кварц хрусталоносных жил — кристаллы горного хрусталя состав растворов меняется от хлоридно-кальциево-натриевого (ХКН), с незначительным преобладанием Ca^{2+} над Na^+ , через хлоридно-натриево-кальциевый (ХНК), со значительным преобладанием Na^+ над Ca^{2+} , до хлоридно-натриевого (ХН), с резким преобладанием Na^+ над Ca^{2+} . Несмотря на то, что во всех группах кварцев растворы являются хлоридными, относительное содержание Cl^- в них в указанном ряду также возрастает. В среднем содержание Cl^- увеличивается от 67 до 84%-экв, Na^+ — от 46,5 до 82,5%-экв, при одновременном уменьшении содержания HCO_3^- от 28,5 до 13%-экв и Ca^{2+} от 47 до 17,3%-экв.

Если на Первом месторождении растворы во всех типах кварцев являются хлоридными, то на Втором растворы из кварца нехрусталоносных жил имеют не хлоридный, а гидрокарбонатно-хлоридный состав со значительным преобладанием HCO_3^- над Cl^- . Одновременно в катионной части в них отмечается преобладание Ca^{2+} над Na^+ . Растворы относятся к гидрокарбонатно-хлоридно-кальциево-натриевому типу (ГХКН). Эволюция растворов на Втором месторождении осуществляется в том же направлении, что и на Первом — через растворы типа ХНК к растворам типа ХН. При этом содержание Cl^- увеличивается от 33 до 64—65%-экв, а Na^+ от 44 до 78%-экв, при параллельном уменьшении содержания HCO_3^- от 53 до 18%-экв и Ca^{2+} от 52 до 18%-экв. Во всех типах растворов Второго месторождения содержание SO_4^{2-} и Mg^{2+} более заметное, чем на Первом, и в процессе эволюции состава растворов оно не обнаруживает особой тенденции к уменьшению.

Изменение содержания четырех главных компонентов в растворах в процессе их эволюции показано на рис. 3. На диаграмме четко проявляется одинаковая направленность процесса изменения относительного содержания важнейших катионов и анионов в растворах на том и на другом месторождении. При этом можно отметить и еще одну особенность, характерную для Первого месторождения и слабее проявляющуюся на Втором. Заключается она в более быстром изменении состава

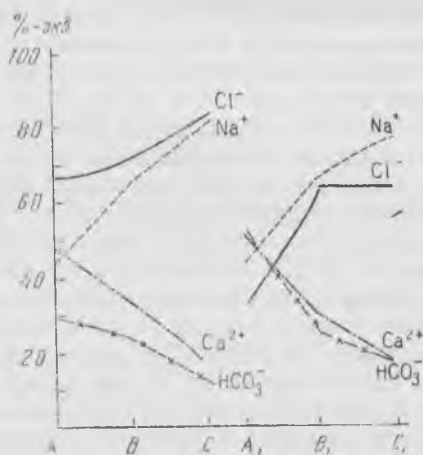


Рис. 3. Диаграмма изменения средних содержаний главнейших анионов и катионов в растворах из включений в кварце.

Содержание компонентов: А — в кварце нехрусталоносных жил Первого месторождения; А₁ — Второго месторождения; В, В₁ — в кварце хрусталоносных жил; С, С₁ — в кристаллах горного хрусталя.

ва катионной части растворов (что определяется степенью крутизны наклона соответствующих кривых) по сравнению с их анионной частью.

Интересные выводы можно сделать при рассмотрении изменения относительного содержания отдельных компонентов. Несомненный интерес может вызвать рассмотрение поведения, например Na^+ . На рис. 4, а, б показано отношение содержания Na^+ , выраженного в процент-эквивалентах, к сумме всех содержащихся в растворе катионов, выраженной в миллиграмм-эквивалентах. Первая размерность отражает процентное содержание рассматриваемого катиона по отношению к сумме всех катионов, содержащихся в растворе. Вторая указывает на общее содержание катионов в пробе, которое, как уже упоминалось, находится в зависимости от концентрации растворов в газовой-жидких включениях и от суммарного объема этих включений в пробе.

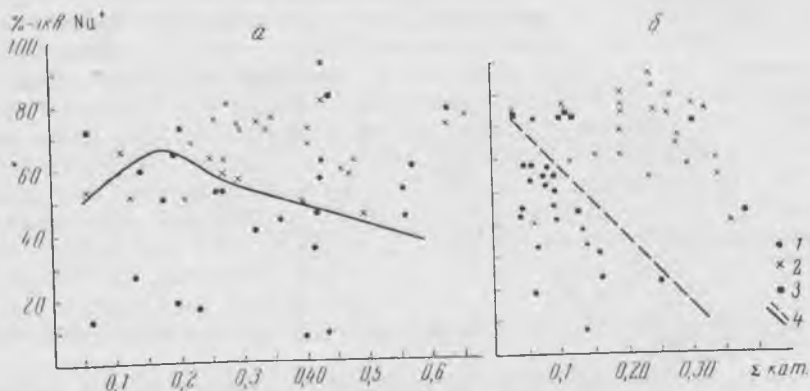


Рис. 4. График зависимости между процентным содержанием Na^+ и суммарным содержанием катионов (мг-экв) в растворах из кварцев Первого месторождения (а); в растворах из кварцев Второго месторождения (б).

Точки, характеризующие кварц: 1—нехрусталеносных жил; 2—хрусталеносных жил; 3 — кристаллов горного хрусталя; 4 — линия разграничения площадей разброса точек, характеризующих растворы из кварцев хрусталеносных и нехрусталеносных жил.

Ранее нами уже отмечалось [2, 3], что кварц хрусталеносных жил обычно отличается более высоким содержанием растворимых соединений по сравнению с кварцем нехрусталеносных жил. Во всяком случае, характер декрепитации этих кварцев указывает на то, что в первом, судя по количеству импульсов, содержится большее количество достаточно крупных газовой-жидких включений, чем во втором. Это увязывается с результатами анализов водных вытяжек. При этом статистика показывает, что в кварце нехрусталеносных жил Первого месторождения средняя весовая сумма катионов составляет 0,296 мг-экв, а в кварце хрусталеносных жил — 0,421 мг-экв или в 1,5 раза больше. На Втором месторождении общее содержание растворенных соединений в кварцевых пробах более низкое, чем на Первом, однако и здесь наблюдаются те же соотношения. В кварце нехрусталеносных жил среднее содержание катионов составляет 0,104 мг-экв, а в кварце хрусталеносных жил — 0,204 мг-экв или в два раза больше. Но в этом же ряду и на том, и на другом месторождении в растворах, как мы видели, возрастает роль Na^+ .

Наиболее интересные соотношения между содержанием Na^+ в процент-эквивалентах и суммой катионов в миллиграмм-эквивалентах получены на Втором месторождении (см. рис. 4, б). На графике наблюдается отчетливое разобширение площадей разброса точек, характеризующих растворы из кварца хрусталеносных и нехрусталеносных жил. Первые отличаются как более высоким общим содержанием катионов,

так и значительным процентным содержанием в них Na_+ , в связи с чем точки, характеризующие эти растворы, концентрируются в правой верхней части графика, тогда как точки, характеризующие растворы из кварца нехрусталеносных жил, локализируются в левой нижней его части. Площади не перекрывают друг друга и между ними можно провести четкую линию разграничения.

Те же особенности, но менее четко выраженные, отмечаются и на Первом месторождении (см. рис. 4, а). Кварц нехрусталеносных жил этого месторождения при сравнении с таким же кварцем из Второго месторождения отличается тем, что в нем наряду с разностями, характеризующимися низким содержанием растворенных соединений, имеются разности с высоким их содержанием. В силу этого площадь выброса точек, характеризующих растворы из этой группы кварцев Первого месторождения, на графике, построенном в том же масштабе, становится более растянутой и менее четко ограниченной, хотя она, как и в случае Второго месторождения, также располагается в нижней левой его части.

Изложенные в настоящей статье материалы показывают перспективность изучения эволюции состава минералообразующих растворов по анализам водных вытяжек из кварца. Полученные данные могут иметь прикладное значение и, в частности, позволяют производить выделение предположительно хрусталеносных кварцевых жил из общей их массы. Последнее приобретает особую важность при поисках скрытого оруденения.

Л и т е р а т у р а

1. Ануфриев Ю. Н. О влиянии подстилающих пород на образование хрусталеносных кварцевых жил. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 91, вып. 2, 1962.
2. Ануфриев Ю. Н. К характеристике минералообразующих растворов одного из месторождений горного хрустала на Южном Урале. Тр. ВНИИСИМС, т. 9, 1966.
3. Ануфриев Ю. Н. Использование данных по термометрии и вещественному составу газово-жидких включений в кварце при поисково-разведочных работах на горный хрусталь на Южном Урале. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, Изд-во «Наука», 1968.
4. Ануфриев Ю. Н. Петрографические и минералого-геохимические исследования при поисках скрытых хрусталеносных кварцевых жил на Южном Урале. Тр. ВНИИСИМС, т. 10, 1969.
5. Гуревич М. С., Толстихин Н. И. Схема химической классификации подземных вод. Изв. Высш. учебн. завед., «Геол. и разведка», 1961, № 1.
6. Захарченко А. И., Москалюк А. А. О химических анализах газово-жидких включений в минералах методом водной вытяжки. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, Изд-во «Наука», 1968.
7. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1963.
8. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянц Н. Р. О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химсоставу газово-жидких включений в минералах. ДАН СССР, т. 168, № 5, 1966.
9. Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газово-жидких включений в минералах на современном этапе. В сб.: «Минеральные микровключения», Изд-во «Наука», 1965.
10. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
11. Шапошников А. А., Хетчиков Л. Н. Многофазовые включения в кристаллах искусственного кварца. Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по минер. термометрии и геохимии глубин. минералообр. растворов. ВНИИСИМС, 1968.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья
Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮОРИТИЗАЦИИ,
СВЯЗАННОЙ С ПРОТЕРОЗОЙСКИМИ СИЕНИТАМИ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ**

Протерозойский комплекс сиенитов и граносиенитов Приазовья представлен крупными Южно-Кальчикским, Кальмиусским, Еланчикским и Октябрьским массивами, занимающими общую площадь порядка 1000 кв. км.

Изучением сиенитов занимались многие исследователи [1, 2, 3, 4, 7, 11, 12]. Тем не менее до сих пор недостаточно изучены минералогическо-петрографические особенности Южно-Кальчикского, Кальмиусского, Еланчикского массивов и почти совсем не исследовались физико-химические особенности постмагматических процессов. Поэтому мы остановились на характеристике процесса флюоритизации, имеющего широкое площадное развитие.

Среди постмагматических процессов, широко развитых в Октябрьском массиве, флюоритизация занимает промежуточное положение между наиболее высокотемпературными и среднетемпературными процессами. Она следует непосредственно за процессом поздней альбитизации и сменяется по мере падения температуры процессами содалитизации и канкринитизации.

Нами изучался фиолетовый флюорит из альбитизированных мариуполитов и зеленый — из альбитизированных фойяитов. Фиолетовый флюорит развивается в виде маломощных прожилков и зернистых выделений. В нем встречаются первичные включения размером не более 0,01 мм, приуроченные к зонам роста. По своему составу они являются многофазовыми. Объем жидкой фазы составляет 55—65%, твердой — 30—40% и около 5% газовой. Гомогенизация включений происходит при температуре 440—450°C в жидкую фазу, при этом все твердые фазы, представленные шестью-семью минералами-узниками, растворяются [5]. Последовательность их растворения показана в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика минералов-узников во включениях
из флюоритов Октябрьского массива**

Минерал	Показатели преломления*	Двупреломление	Температура растворения, °С	Объем минерала по отношению к объему включения, %
Кальцит	$N'm=1,658$ $N'p=1,480$	Сильно анизотропный	160—165	10—15
Сильвин	$N=1,490$	Изотропный	180—190	2
Сульфат (?)		Анизотропный	240—260	2—3
Фторид	$N<1,402$	Изотропный	330—360	3—5
Галит	$N=1,544$	Изотропный	380—400	10—15
Минерал неопределенного состава	—		430—435	1

* Показатели преломления измерены с точностью $\pm 0,002$.

Исходя из состава минералов-узников, можно судить, что флюоритобразующие растворы из альбитизированных мариуполитов имели высокую концентрацию солей, составляющих 50—55%. Среди них главными были хлорид натрия, карбонат кальция и фториды.

В зеленом флюорите из фойяитов также встречаются первичные многофазовые включения. Жидкая фаза в них составляет 60—70%, минералы-узники — 25—30%, газовая фаза — 3—5% объема включений. Гомогенизация включений наступает при температуре 410—420°C в жидкую фазу с полным растворением минералов-узников. Среди последних различаются: водный хлорид железа [6, 8], растворяю-

щийся при температуре 110°, кальцит — 160—165°, сильвин — 200°, фторид — 320—360°, галит — 395—405°C. Общая концентрация растворов составляет 50—55%, при этом главными составляющими были хлорид натрия, карбонат кальция и фториды.

Вторичные включения во флюоритах являются существенно жидкими. Приурочены такие включения к трещинам вдоль спайности, температура их гомогенизации 135—140°.

Газовая фаза включений, полученная прокаливанием в ампулах, анализировалась на масспектрометре МХ—1303. Прокаливали зеленый флюорит при температурах 300 и 500°C. В составе газа обнаружены 58,7% CO₂, 41,3% CO (при 300°) и 52,0% CO₂, 47,3% CO, 0,4% CH₄, следы H₂ (при 500°), т. е. полного тождества полученных данных с действительным составом газовой фазы включений не наблюдается, однако совершенно очевидно, что главной составной частью газов была углекислота. Это подтверждается и данными Н. А. Шугуровой [13], которая анализировала состав газов в отдельных, по-видимому, вторичных включениях в нефелине Октябрьского массива волюмометрическим методом.

Следовательно, можно сделать вывод, что разноокрашенные (зеленый и фиолетовый) флюориты массива образовались в сходных физико-химических условиях: они кристаллизовались из высококонцентрированных растворов при температурах 420—450°. В составе флюоритобразующих растворов преобладали хлорид натрия, карбонат кальция и фториды, в составе газовой фазы — углекислота.

Постмагматические образования Кальмиусского массива имеют четкую приуроченность к тектоническим нарушениям. В Кальмиусской тектонической зоне развит ряд крупных гидротермальных жил, содержащих в своем составе флюорит. Нами был изучен флюорит из проявлений Павлополь, Петрово-Гнутово, Дружба и Капланы.

Во флюорите Павлопольского проявления найдены первичные включения в виде отрицательных кубов размером до 0,5 мм, иногда с расплывчатыми стенками. Они относятся к многофазовым: жидкая фаза — 60—65%, твердая — 30—35% и газообразная — 1—2%. Твердая фаза сложена шестью-семью минералами-узниками, полностью растворяющимися к моменту гомогенизации при температуре 420—430°C (табл. 2).

Таблица 2

Последовательность растворения минералов-узников

Минерал	Температура растворения, °С	Объем минерала по отношению к объему твердой фазы, %
Кальцит	155—160	30—40
Сильвин	180—200	5—7
Галит	390—400	50
Фторид	400—410	3—5

Растворение остальных минералов-узников трудно фиксируется из-за малого размера включений.

Флюориты Петрово-Гнутовской жилы и проявления Дружба содержат включения иного типа. Это двухфазовые существенно жидкие включения меньше 0,01 мм. Гомогенизация их происходит в интервалах 250—260° и 200—205°. Вдоль трещин встречаются поздневторичные существенно жидкие включения, гомогенизирующиеся при температуре 105—120°. В жиле Петрово-Гнутовского участка флюорит ассоциирует с кальцитом, паризитом, сульфидами, кварцем, в проявлении Дружба — с кальцитом, кварцем.

Химизм флюоритобразующих растворов определялся методом водных вытяжек (табл. 3). Отмечается некоторое несоответствие данных

Состав водных вытяжек из флюоритов*

Ионы	Зеленый (Павлополь)		Фиолетовый (Петрово-Гнутовская жила)		Сине-зеленый (Петрово-Гнутовская жила)		Сине-зеленый («Дружба»)		Флюорит мог. Сторожевая	
	мг на 100 г	мг-экв	мг на 100 г	мг-экв	мг на 100 г	мг-экв	мг на 100 г	мг-экв	мг на 100 г	мг-экв
Na ⁺	1,27	0,055	0,4	0,017	0,37	0,016	0,49	0,021	1,62	0,070
K ⁺	0,57	0,014	0,1	0,002	0,07	0,001	0,18	0,004	—	—
Li ⁺	—	—	—	—	0,01	0,001	0,01	0,001	0,13	0,019
Ca ²⁺	—	—	5,3	0,265	0,28	0,014	0,15	0,007	0,82	0,041
Mg ²⁺	—	—	0,2	0,016	—	—	0,08	0,006	—	—
Mn ²⁺	—	—	—	—	—	—	0,02	0,001	—	—
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма катионов		0,069		0,300		0,032		0,040		0,130
Cl ⁻	2,27	0,067	0,73	0,020	0,72	0,020	1,64	0,046	3,0	0,085
SO ₄ ²⁻	—	—	9,2	0,192	—	—	—	—	—	—
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	0,48	0,008	—	—	1,1	0,019
CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BO ₃ ³⁻	0,08	0,003	0,17	0,008	—	—	—	—	—	—
F ⁻	—	—	1,4	0,073	—	—	—	—	0,1	0,005
Сумма анионов		0,070		0,293		0,028		0,046		0,109
pH порций вытяжек	7,6; 7,8; 8,1		8,2;	8,2	7,5; 7,6; 7,7		4,9; 4,0; 4,0		5,2; 4,2; 4,5	

Гипотетический солевой состав водных вытяжек**

Соли	мг на 100 г		Вес. %		мг на 100 г		Вес. %		мг на 100 г		Вес. %	
	мг на 100 г	Вес. %	мг на 100 г	Вес. %	мг на 100 г	Вес. %	мг на 100 г	Вес. %	мг на 100 г	Вес. %	мг на 100 г	Вес. %
NaCl	3,01	71,7	1,03	5,9	0,95	49,2	1,31	51,6	4,12	61	—	—
KCl	1,04	24,8	0,17	1,0	0,14	7,3	0,34	13,4	—	—	—	—
Na ₃ BO ₃	0,14	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaSO ₄	—	—	13,20	75,6	—	—	—	—	—	—	—	—
CaF ₂	—	—	2,70	15,4	—	—	—	—	0,5	8	—	—
Mg ₃ (BO ₄) ₂	—	—	0,37	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—
LiCl	—	—	—	—	0,08	4,1	0,04	1,5	—	—	—	—
Ca(HCO ₃) ₂	—	—	—	—	0,76	39,4	—	—	—	—	—	—
CaCl ₂	—	—	—	—	—	—	0,45	17,7	0,9	13,0	—	—
MgCl ₂	—	—	—	—	—	—	0,40	15,8	—	—	—	—
LiHCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	1,23	18,0	—	—

* Во всех вытяжках учтена растворимость флюорита и минеральных примесей. В сухом остатке вытяжки флюорита Павлополя найдено 0,001% La и следы Sr. Анализы выполнены в ИГиТГИ АН УССР З. С. Притулой.

** Гипотетический солевой состав рассчитан по методике А. А. Резниковой и Е. П. Муликовской [10].

состава водной вытяжки флюорита Павлополя составу включений. В водной вытяжке не обнаружены HCO₃⁻, Ca²⁺, F⁻. Очевидно, это вызвано трудной растворимостью кальцита, а фторид не улавливается в связи с низкой минерализацией водной вытяжки. Весовые концентрации минералообразующих растворов составляют для Павлополя 14%, Петрово-Гнутово — 10,5%, Дружбы — 11,4%. Но для Павлополя нужно учесть нерастворимый CaCO₃, составляющий 30—35%, тогда концент-

рация растворов будет 44—49%, что близко данным, рассчитанным по содержанию узников во включениях — 50—55%. Во всех вытяжках отношение $\text{NaCl}:\text{KCl} > 1$ и колеблется в пределах от 3:1 до 6:1. Это указывает на связь флюоритизации с процессом альбитизации. Повышенные содержания бикарбоната кальция в вытяжке сине-зеленой и сульфата кальция в фиолетовой разновидностях флюорита Петрово-Гнутовского участка объясняется вторичным характером включений.

Среди компонентов газовой фазы во флюорите Павлополя определены CO_2 — 33,6%, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ — 65,5%, H_2S — 0,9%, в зеленом флюорите Петрово-Гнутово — CO_2 — 30,4%, CH_4 — 2,5%, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ — 67,1% (масспектрометр МХ—1303, И. М. Сворень).

Флюорит участка Капланы встречается в виде маломощных прожилков в дробленых граносиенитах. Вместе с ним развиваются кальцит, пирит, сфалерит и молибденит. Включения во флюорите относятся к существенно жидким, встречаются поодиночке и имеют правильную прямоугольную форму, размер не более 0,01 мм. Гомогенизация их происходит при 120°.

Таким образом, жильные образования Кальмиусской тектонической зоны формировались в интервале температур 430—120°. По мере падения температуры и отложения минералов менялась концентрация растворов (от 50 до 11%).

В Южно-Кальчикском массиве флюорит приурочен к западному эндоконтакту интрузии, где интенсивно проявлены постмагматические процессы замещения сиенитов (могилы Сторожевая и Серединовка). Наиболее ранним процессом является высокотемпературное кислотное выщелачивание, приведшее к образованию аляскитов (кварц-полевошпатовых метасоматитов). Затем следует альбитизация, локально наложенная на аляскиты, и тесно связанная с ней флюоритизация.

Нами изучен флюорит из кварц-флюоритовой жилы, залегающей в кварц-полевошпатовых породах согласно метасоматической зональности. Флюорит встречается в виде неправильных зерен и сплошных масс, окраска его светло-зеленая, фиолетовая до темно-фиолетовой.

Первичные включения во флюорите имеют вид отрицательных кубов, приуроченных к микростонам роста. Размер их от 0,01 до 0,03 мм. По составу включения относятся к многофазовым, содержащим 70—75% жидкой, 25—30% твердой и 2—3% газовой фазы. Гомогенизация их осуществляется при температуре 440—450°С в жидкую фазу. Среди минералов-узников определены галит, занимающий 20—25% всего объема включений, растворяющийся при температуре 420°С, минерал, похожий на сульфат, растворяющийся при 300—320°С, и темный непрозрачный минерал (рудный?), который не растворяется к моменту гомогенизации, но в каждом включении занимает постоянный объем (1—2%). Кроме того, в твердой фазе присутствует слабо анизотропный минерал, который также не растворяется при гомогенизации включений и содержится в разных количествах. Вероятно, он образовался раньше флюорита и захвачен им при росте. Показатель преломления этого минерала близок к галиту, похож он на альбит или кварц.

По нашим определениям флюорит в аляскитах Южно-Кальчикского массива образовался при температуре 440—450°, тогда как Е. А. Марченко и др. [9] приводят для фиолетового флюорита температуры 310—335°, для зеленого — 220—230°С. Однако они не дают описания включений и можно предположить, что ими получены результаты гомогенизации вторичных включений.

Флюоритобразующие растворы были высококонцентрированными (38—42%). По данным анализа водной вытяжки (табл. 3), среди солей

преобладали LiHCO_3 (18%), NaCl (61%), CaCl_2 (13%) и CaF_2 (8%). В газовой фазе отмечено присутствие углекислоты.

Итак, флюоритобразующие растворы, связанные с протерозойским комплексом, характеризуются рядом общих особенностей. Судя по первичным включениям флюорита, флюоритобразующие растворы были высокотемпературными (420—450°), высококонцентрированными (50—55%), содержащими в своем составе главным образом хлориды натрия, карбонат кальция, фториды и растворенную газообразную углекислоту. Если учесть константы диссоциаций солей, слагающих минералы-узники, то растворы имели слабо щелочную, близкую к нейтральной реакцию. Процесс флюоритизации следовал во времени непосредственно за процессом альбитизации. Поскольку метасоматические проявления флюорита Октябрьского, Южно-Кальчикского массива и типично гидротермальный флюорит Павлопольской жилы образовались из растворов одного типа, можно считать, что они являются результатом деятельности одного и того же постмагматического процесса.

Литература

1. Вальтер А. А. Минералогия нефелиновых пород Восточного Приазовья. Автореферат канд. диссерт. Харьков, 1964.
2. Елисеев Н. А., Кушев В. Г. Интрузии щелочных сиенитов, их внутреннее строение и химизм (Приазовье). Тр. Лабор. геол. докембрия АН СССР, вып. 19, 1964.
3. Елисеев Н. А., Кушев В. Г., Царовский И. Д. Протерозойский интрузивный комплекс Приазовья. Докл. сов. геол. на XXII сес. Междунар. геол. конгр., 1964.
4. Елисеев Н. А., Кушев В. Г., Виноградов Д. П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. Изд-во «Наука», 1965.
5. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та., 1950.
6. Калюжный В. А. К изучению состава минералов-узников многофазовых включений. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
7. Кушев В. Г., Синицын А. В. Трещинные щелочные метасоматиты Восточного Приазовья. В сб.: «Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР». Тр. Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1966.
8. Ляхов Ю. В. Минеральный состав многофазовых включений в морионах из пегматитов Вольны В. сб.: «Исследование минералообразующих растворов», Изд-во «Недра», 1966.
9. Марченко Е. Я., Чашка А. И., Гурова Е. П. О замещении чевкинита бастнезитом в условиях карбонатно-галлоидного гидротермального процесса. ДАН УССР, сер. Б, № 1, 1968.
10. Резникова А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1954.
11. Стороженко А. А. О процессах фенитизации и фенитах, развитых вблизи Октябрьского щелочного массива (Украина). Тр. ЦНИГРИ, вып. 40, 1961.
12. Царовский И. Д. Мариуполитизация и связанные с ней процессы оруденения. Тр. II Всесоюз. петрограф. совещания. В сб.: «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». М., 1960.
13. Шугурова Н. А. Состав газовой фазы включений в минералах. Автореферат канд. диссерт. Новосибирск, 1967.

*Институт геологии и геохимии
горючих ископаемых АН УССР*

А. И. КРИВЦОВ, М. И. НОВГОРОВОДА,
В. В. РЯБОВ

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАКАНСКОЙ ГРУППЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Маканская группа медноколчеданных месторождений расположена на западном крыле Магнитогорского мегасинклинория, где выделяется Макаנסко-Гайская структурно-формационная подзона, характеризующаяся развитием вулканитов последовательно дифференцированной

формации. Рудные залежи месторождений тяготеют к крупному разрывному нарушению (Маканский разлом), ограничивающему подзону с запада, и располагаются на различном удалении от него. Непосредственно в зоне разлома или вблизи от него локализованы I, V и VI залежи Макана, несколько удалена от него II залежь, а еще восточнее расположены рудные тела Октябрьского и Южно-Маканского месторождений. Максимально удалено к востоку от зоны разлома Ташкулинское месторождение.

Рудные тела месторождений Маканской группы характеризуются различными концентрациями полезных компонентов. При анализе содержаний последних в рудах по отдельным залежам установлена отчетливая зональность в распределении меди и цинка относительно рудоконтролирующего разлома (табл. 1). Месторождения характери-

Таблица 1

Распределение меди и цинка в рудах месторождений Маканской группы

Группа	Месторождение	Расстояние от разлома до центра месторождения (м)	Содержание		
			$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Cu} + \text{Zn}}$
III	Ташкулинское	2000	0,64	0,389	0,610
II	Южно-Маканское	200—800	2,37	0,704	0,297
	Октябрьское		2,412	0,707	0,293
	Макан II		2,50	0,716	0,286
I	Макан VI	0—200	3,90	0,796	0,204
	Макан V		4,70	0,824	0,176
	Макан I		4,78	0,826	0,173

зуются различными количественными соотношениями разновременных минеральных ассоциаций, представляющих собой продукты отдельных стадий длительного гидротермального процесса.

Наиболее ранней является кварц-пиритовая ассоциация, широко развитая в прожилково-вкрапленных рудах. Она обычно сопровождает формирование кварц-серицитовых, кварц-хлорит-серицитовых и кварц-хлоритовых метасоматитов.

Типичный минерал для этой ассоциации — пирит I. Он обладает тонкозернистым строением, ясно различимым в сплошных агрегатах. В реликтовых скоплениях среди медноколчеданных руд, а также в прожилково-вкрапленных рудах пирит I перекристаллизован, раздроблен и сцементирован рудными минералами более поздних ассоциаций, а также кварцем и иногда карбонатом. Внутреннее строение зерен пирита I (выявленное при структурном травлении полированных шлифов) характеризуется четкой зональностью. В отличие от более поздних генераций пирита, также испытавших перекристаллизацию, пирит I не содержит включений минералов последующих ассоциаций.

Сульфиды медноколчеданных месторождений исследовались на установке для декрепитации, предложенной Ф. П. Мельниковым и В. В. Рябовым [1]. В результате установлено, что температура декрепитации (табл. 2) пирита I кубического габитуса из хлоритовых сланцев на удалении от Первой залежи Макана оказалась равной 290°. Близкие значения (280—290°) получены при декрепитации карбоната из метасоматитов I залежи Макана, а также кварца (290—300°) из кварц-гематитовых прожилков, развитых в ореоле гидротермально измененных пород Ташкулинского месторождения. Более высокие температуры декрепитации (330—350°) характерны для крупных пентагондоде-

Результаты декрепитации минералов

Минеральные ассоциации	Доля в рудах месторождений, %			Температуры декрепитации		
	I залежь Макана	Октябрьское	Ташкулинское	Минералы	Средняя для ассоциации	
Кварц-пиритовая (с хлоритом, серицитом и карбонатом)	5—10	5—10	5—10	Пирит Кальцит Кварц (с гематитом)	290—340 280—290 290—300	290—330
Раннепродуктивная пиритовая	20—30	10—20	10—15	Пирит Пирит	165—210 270—310	180
Позднепродуктивная халькопирит - сфалеритовая	40—60	40—60	15—20	Халькопирит Сфалерит Барит	250—265 265—295 250—260	250—290
Барит-полиметаллическая	до 5	20—30	40—60	Галенит Борнит Барит	150—170 230 210—230	160—230
Кварц-халькопирит-сфалеритовая	5	5—10	5—10	Халькопирит Пирит Кальцит	205—235 220 200	200—220

каэдрических кристаллов пирита из хлоритовых сланцев, залегающих в виде ксенолитов внутри сплошных руд I залежи Макана.

Начало формирования основной массы руд связано с более поздней существенно пиритовой минеральной ассоциацией. Тонкозернистые, отчетливо глобулярные и почковидные агрегаты пирита II находятся в тесных срастаниях с тонкозернистым халькопиритом и сфалеритом и цементируют укрупненные перекристаллизованные агрегаты пирита I, испытавшие дробление. Участки обогащения тонкозернистого пирита халькопиритом и сфалеритом пространственно обособлены друг от друга и распределены неравномерно. На Октябрьском месторождении тонкозернистые пирит-сфалеритовые агрегаты локализованы в прожилки, секущие скопления тонкозернистого пирита и халькопирита, что дает основание для разделения продуктивной пиритовой минеральной ассоциации на две парагенетические ассоциации (пирит-халькопиритовую и пирит-сфалеритовую). Минералы этих ассоциаций испытали слабую перекристаллизацию, обусловившую образование укрупненных зерен пирита II, нередко сохраняющих реликты колломорфно-зонального строения. В отличие от перекристаллизованного пирита I пирит II содержит обильные каплевидные включения халькопирита, галенита, блеклой руды, борнита и других минералов более поздних ассоциаций и декрепитирует при температурах 160—190°.

Промышленную ценность руд месторождений определяет участие в их составе минералов пирит-халькопирит-сфалеритовой ассоциации, сопровождаемой кварцем и баритом. Эта ассоциация выделена в качестве позднепродуктивной, наложенной на минералы раннепродуктивной и ранней кварц-пиритовой ассоциацией. Крупнозернистые тесно сросшиеся выделения халькопирита и сфалерита позднепродуктивной ассоциации в сплошных агрегатах имеют резко неоднородно-зернистые структуры. Второстепенными минералами, кроме пирита, кварца и барита, являются блеклая руда и галенит. Температуры декрепитации отдельных минералов этой ассоциации различны (табл. 2), но в целом для нее характерен диапазон температур от 250 до 290°.

В рудах Маканской группы месторождений довольно широко распространены гнездовые и гнездово-прожилковые скопления крупно-

зернистого халькопирита и сфалерита (типа клейофана), ассоциирующие с кварцевыми прожилками. По аналогии с другими медноколчеданными месторождениями эта наиболее поздняя сульфидная минерализация, вероятно, связана с переотложением рудного вещества в заключительные стадии рудного процесса. Температуры декрепитации минералов этой ассоциации изменяются от 200 до 220°.

В отдельных залежах Маканской группы месторождений широко распространена барит-полиметаллическая ассоциация, представленная крупнокристаллическим баритом с крупнозернистыми галенитом, сфалеритом, блеклой рудой, а в локальных участках с борнитом. Для данной ассоциации характерно также развитие гнезд, обогащенных аргентитом, штроейеритом и самородным серебром. Минералы ее представляют более поздние образования относительно кварц-пиритовой, ранне- и позднепродуктивной ассоциаций. Соотношения барит-полиметаллической ассоциации с переотложенными минералами в кварцевых прожилках недостаточно ясны, поскольку те и другие развиты в различных частях рудного поля. Не исключено, что переотложение вещества продуктивных ассоциаций может быть связано с формированием барит-полиметаллических руд, минералы которых имеют температуру декрепитации (160—230°), близкую температуре декрепитации, устанавливаемой для переотложенных минералов (200—220°).

При анализе распространенности отдельных минеральных ассоциаций в рудах различных залежей установлено, что доля более поздних и более низкотемпературных из них увеличивается по мере удаления от рудоконтролирующей зоны разлома (табл. 1, 2). Так, для I залежи Макана (I группа) главными являются минералы продуктивных ассоциаций, для Октябрьского месторождения (группа III) существенное значение приобретают продукты барит-полиметаллической ассоциации — основные в рудах Ташкулинского месторождения (группа IV). Таким образом, наряду с отмеченным выше (табл. 1) зональным распределением полезных компонентов для рудных залежей Маканской группы установлена также минералогическая и температурная зональность.

Тенденция к наибольшему удалению от рудоконтролирующей структуры наиболее поздних и наиболее низкотемпературных ассоциаций при полиасцендентном характере [2] рудоотложения может быть объяснена следующим образом. Отложение наиболее ранних минералов приводит к закупорке подводящих каналов в непосредственной близости от рудоконтролирующего разрыва, так что последующие порции растворов мигрируют по новым каналам на более удаленные участки. Удлинение путей миграции приводит к снижению температуры растворов. Не исключено также, что минералогическая и температурная зональность являются отражением миграции центров активного вулканизма и магматизма с запада на восток, что характерно и для рассматриваемой площади, и для всего Южного Урала.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено следующее:

1. Анализ рудных минералов декрептометрическим методом в атмосфере аргона позволяет разделять разновозрастные минеральные ассоциации по характерным для них интервалам температур декрепитации.

2. Температуры декрепитации отдельных минералов, принадлежащих к одной минеральной ассоциации, различны, что, вероятно, связано с неодинаковыми прочностными свойствами кристаллов.

3. На месторождениях Маканской группы установлена температурная и минералогическая зональность, возникшая вследствие полиасцендентного характера рудоотложения. Эта зональность обусловлена

миграцией последующих порций рудных растворов по новым каналам, последовательно приоткрывавшимся при удалении от рудоконтролирующего разлома.

Литература

1. Мельников Ф. П., Рябов В. В. О возможности декрепитации сульфидов в атмосфере аргона. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 2, М., Изд-во «Наука», 1968.

2. Смирнов В. И. Порядок эндогенной рудной зональности. В сб.: «Проблемы постмагматического рудобразования», т. 1, Прага, 1963.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

С. А. МОРОЗОВ, В. М. ДРОЗДОВ,
Н. А. ЗАХАРЧУК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ВОСТОЧНОГО ПАМИРА

До последнего времени кварцевые жилы Восточного Памира почти не изучались. Проведенные авторами на протяжении нескольких лет исследования позволили выяснить температурные условия образования кварцевых жил, режим давления при формировании кристаллов кварца, а также получить некоторые данные о химическом составе кварцобразующих растворов.

Для выяснения температурных условий образования кварцевых жил и кристаллов кварца были проведены термометрические исследования методами декрепитации и гомогенизации включений в минералах. Просмотр большого количества включений показал, что все включения относятся к существенно жидким или газовой-жидким. Гомогенизация их происходит в жидкую фазу. В большинстве случаев они содержат твердую фазу. Установлено также, что гомогенизация включений растворов происходит в широком интервале температур от 200—180 до 400° (см. табл. 1 и рисунок).

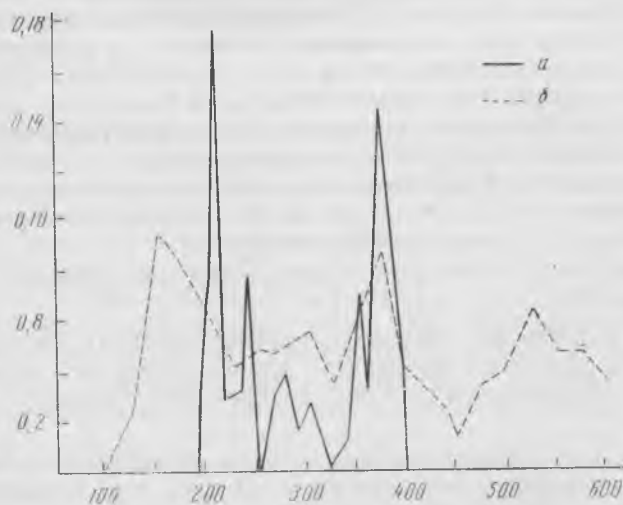


Рис. 1. Гистограммы распределения температур гомогенизации включений растворов в кристаллах кварца (а) и полигона распределения температур начала массового расклевывания жильного кварца (б)

Результаты термометрических исследований
кристаллов кварца методом гомогенизации

Тектонические подзоны Памира	Район находок кристаллов кварца	Количество пластин	Количество включений	Положение пластин по отношению к кристаллу	Температуры гомогенизации включений растворов, °С			Интервалы температур формирования кристаллов (без попра- вок)
					первич- ные	мнимо- вторич- ные	вторич- ные	
Сарезско-Пшаргская	Калак-Таш	4	9	Головка	300, 280, 265, 255	265, 255		300—255
	Кень I	2	5	Основание	280, 270, 260, 255	260, 255	130	280—255
	Кашка-Ечки	6	22	Головка	235, 225, 215, 210	210	120	235—210
	Гурумды	3	37	Основание	370, 360, 350			
		2	27	Централь- ная часть	245	225	50	370—245
	Бель-Айрык	3	8	Головка	260, 245	245, 210		380—315
	3	25	Головка	380, 370, 315	210			
Музкол-Рангульская	Зор-Ярчи	10	54	Основание	400, 370, 320, 290	260, 210	150	400—290
	Чак							
	Сары-Джилга	1	16	Головка	350, 280, 370	310		370—280
		5	12	Основание		225, 200		
		4	10	Головка	385, 370			
		3	25	Основание	400, 395, 390	180	150	400—370
	Кень II	2	9	Основание	325, 300	235, 210		325—280
		3	10	Средняя часть	290, 280	200		
	Джол-Бурулюк	1	4	Головка	270			
		3	14	Основание	295, 280	240	130	295—270
	Сасык-Су	2	10	Основание	240			
	2	2	Основание	340			340—270	
	1	15	Головка	270				
			Головка	210, 200	190	140	240—200	
В целом по всему району		60	324		400—200	310—180	150—50	400—200

Основное количество кристаллов кварца образуется при сравнительно высоких температурах (400—320°C). Однако в некоторых районах не менее широко распространены более поздние кристаллы кварца с температурами образования порядка 300—200°C. Следовательно, можно предположить, что на Восточном Памире существует две генерации кристаллов кварца с различными температурами формирования.

Термометрические исследования методом декрепитации показали, что в большинстве случаев массовое растрескивание жильного кварца происходит в широком интервале температур от 100 до 600°C, но начало массового растрескивания приурочено в основном к четырем температурным интервалам: 100—200; 225—300; 325—425; 450—550°C (подъемы кривых в диапазоне температур 500—600°C во внимание не принимаем, так как при этих температурах часто происходит $\alpha \rightarrow \beta$ превращение кварца, сопровождающееся звуковыми эффектами, которые затушевывают первоначальную картину).

Построенные декрептограммы жильного кварца имеют четыре разобщенных пика, что значительно затрудняет их расшифровку (см. рисунок 1). Как известно, такой сложный характер имеют графики де-

крепитации, обусловленные многоактными процессами минералообразования. В нашем случае они соответствуют четырем генетическим типам включений, возникновение которых происходило на протяжении нескольких стадий минерализации. Этот вывод подтверждается геологическими наблюдениями. Дробление кварцевых жил, частичная перекристаллизация, наложение продуктов последующих стадий на предыдущие свидетельствуют о длительном формировании кварцевых жил на протяжении трех стадий минералообразования. При сопоставлении полигонов распределения температур гомогенизации включений в горном хрустале с температурами начала массового растрескивания жильного кварца выяснилось, что наиболее низкотемпературный пик в интервале 125—200° возник в результате разрыва вторичных включений. При расшифровке температурных условий образования кварцевых жил принимать его во внимание не следует.

Пики в интервалах температур 225—300 и 325—400°C соответствуют периодам формирования кристаллов кварца первой и второй генераций. Пик в интервале 450—500°C, по нашему мнению, связан с образованием высокотемпературного жильного кварца наиболее ранней стадии минералообразования.

Таким образом, изучение температурных условий образования кварцевых жил Восточного Памира показало, что последние формировались в широком диапазоне температур — от 200 до 550°C на протяжении трех стадий. В последние две стадии наряду с образованием жильного кварца в благоприятных условиях происходила кристаллизация горного хрустала двух генераций.

Используя методы, предложенные В. А. Калюжным [1], П. В. Клевцовым и Г. Г. Леммлейном [2], мы провели работу по оценке минимальных давлений в период образования кристаллов кварца. Оказалось, что величины давлений колеблются в пределах 1500—290±20 атм (табл. 2). Однако в большинстве случаев они соответствуют

Таблица 2

Результаты определений давления по включениям растворов в кристаллах кварца

Подзона	Район находок кристаллов кварца	Температура частичной гомогенизации включений с CO ₂ , °C	Фаза частичной гомогенизации включений с CO ₂	Температура гомогенизации включений без CO ₂ , °C	Возможное давление, атм	Примечание	
Музкол-Рангульская	Гурумды	29,1	Жидкая	320	1500±150	Величины давления получены по включениям из одного кристалла	
		30,4	»	320	975±90		
		31,1	»	320	675±70		
		29,2	»	320	1500±150		
	Зор-Ярчи-Чак	29,7	Жидкая	345	1250±150		
		30,0	Газовая	290	360±30		
		30,0	»	280	340±30		
	Кашка-Ечки	29,4	Жидкая	280	980±90		
		30,1	Газовая	225	290±90		
		30,1	»	225	290±90		
	Сарезско-Пшаргская	Калак-Таш	30,1	Жидкая	225	625±60	Величины давления получены по включениям из одного кристалла
			30,1	Жидкая	225	625±60	
Сары-Джилга		30,7	Газовая	330	600±60		
Кень II		30,3	Жидкая	325	1050±100		
Сасык-Су		30,7	Газовая	250	400±40		
Музкол-Рангульская	В целом по району	31,2	Жидкая	340	750±30		
		30,2	Газовая	270	370±20		
		29,1—31,2		340—225	1500±150—290±20		

900—600 атм. Для одних проявлений (Гурумды, Зор-Ярчи-Чак, Калак-Таш) характерны более высокие значения давлений, для других (Кашка-Ечки, Сары-Джилга) — более низкие. Анализируя полученные данные, мы пришли к выводу, что в процессе формирования кристаллов кварца отмечается общее постепенное снижение давления с небольшими флуктуациями. Так, для более раннего кварца (I генерация) величины давлений составляют 1500—1000 атм, для низкотемпературных кристаллов кварца (II генерация) — до 975—825 и даже 275 атм.

Вопрос о химическом составе гидротермальных растворов является, на наш взгляд, сложным. Разработано несколько способов определения химического состава содержимого включений растворов. Нами было применено два из них: метод водных вытяжек из минералов и определение химического состава включений растворов по минералам-узникам. Химические исследования содержимого включений в кристаллах кварца методом водных вытяжек показали, что основные компоненты в растворах находятся в следующих соотношениях (табл. 3):

Таблица 3

Результаты химического анализа тройных водных вытяжек из кварца

Район	Сухой остаток	HCO ₃ [*]		Cl [']		SO ₄ ^{**}		Ca ^{**}		Mg ^{**}	
		мг	% — экв	мг	% — экв	мг	% — экв	мг	% — экв	мг	% — экв
Кукурт-Джилга	43,2	11,0	25,8	5,7	12,3	0,5	1,1	3,0	6,5	1,1	2,4
Гурумды	36,6	8,7	19,7	5,5	12,4	2,7	6,1	2,8	6,3	—	—
Зор-Ярчи-Чак	48,0	10,5	20,3	4,3	8,3	0,3	0,6	3,7	7,1	—	—
Сасык-Су	31,7	8,3	22,8	5,5	15,2	1,9	5,2	2,3	6,4	—	—

Район	Сухой остаток	Na [*]		K [*]		SiO ₂ [†]		Al	
		мг	% — экв	мг	% — экв	мг	% — экв	мг	% — экв
Кукурт-Джилга	43,2	3,2	6,9	0,8	1,7	21,0	45,3	—	—
Гурумды	36,6	0,8	1,8	—	—	23,0	52,1	0,7	1,6
Зор-Ярчи-Чак	48,0	0,5	1,0	—	—	31,0	60,0	1,4	2,7
Сасык-Су	31,7	0,8	2,2	0,3	0,8	17,0	46,8	0,2	0,6

Примечание. Количество компонентов указано в мг на 100 г вещества.

SiO₂ > HCO₃ > Cl['] > Ca > SO₄ > Na > K > Al > Mg. Спектральные анализы сухих остатков водных вытяжек свидетельствуют о наличии в растворах Fe, Ti, Mn, Cu, Pb, Zn, Ba, Sr.

Результаты изучения минералов-узников во включениях растворов подтверждают полученные данные водных вытяжек. При просмотре пластин кварца под микроскопом во многих включениях, помимо обычных жидкой и газовой фаз, часто отмечаются галит, сильвин, карбонаты, жидкая и газообразная углекислота. В некоторых включениях обнаружены твердые фазы, по внешнему виду похожие на скаполит и альбит.

Исходя из результатов химанализов водных вытяжек, спектрального исследования сухих остатков их и изучения минералов-узников во включениях растворов в кристаллах кварца, можно сделать вывод, что в растворах преобладают кремнезем, бикарбонаты и хлориты натрия, кальция и калия. Определенную роль, видимо, играли и такие элементы, как Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Cu, Pb, Zn, Ba, Ca. Соотношения основных компонентов растворов являются необычными: бикарбонаты преобладают над хлором, а кальций — над калием. Этот факт существенно бикарбонатно-кальциевого состава растворов можно объяснить специфичностью геологических условий образования кварцевых жил. Очевидно, нижняя толща пород исследуемого района преимущественно карбонатного состава оказала определенное воздействие на проходящие по ней кварцобразующие растворы, в результате чего последние приобрели существенно бикарбонатно-кальциевый состав.

Полученные данные позволяют высказать некоторые предположения о генезисе кварцевых жил Восточного Памира.

1. Кварцевые жилы формировались в широком интервале температур (от 500 до 200°C) на протяжении трех стадий минералообразования.

2. Кристаллы кварца образовались в последние две стадии минералообразования. Кристаллы кварца I генерации образовались при температурах 400—320°C и давлениях порядка 1500—600 атм, а II генерации — при 300—200°C и 1000—300 атм. Отмечается тенденция к постепенному снижению температур и давления в процессе образования кристаллов кварца.

3. Основные компоненты растворов включений находятся в следующем соотношении: $\text{SiO}_2 > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Al} > \text{Mg}$, из которого видно, что бикарбонаты преобладают над хлором, а кальций — над калием.

Л и т е р а т у р а

1. К а л ю ж н ы й В. А., К о л т у н Л. И. Некоторые данные о давлениях и температурах при образовании минералов Нагольного кряжа. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 7, Донбасс, 1953.

2. К л е в ц о в П. В., Л е м м л е й н Г. Г. Определение условий образования кварца с Южного Урала по жидким включениям CO_2 и водного раствора солей. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 87, вып. 2, 1958.

Институт геологии АН Тадж. ССР
Экспедиция № 114 ВШПО МГ СССР

М. В. УНКОВА

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛАВНЫХ МИНЕРАЛОВ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ И ФЛЮОРИТОНОСНЫХ ПОГРЕБОВ В ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТАХ КАЗАХСТАНА

Хрусталеносные и флюоритоносные пегматиты размещаются преимущественно в эндоконтактных частях гранитных массивов Кент, Бектау-Ата, Баян-Аул, Акжайляу (Центральный Казахстан). Интрузии имеют существенно кварц-микроклиновый состав. Поля пегматитов располагаются в апикальной части интрузивов. Пегматитовые тела, содержащие полости с кристаллами кварца и флюоритом, имеют в большинстве случаев округлую форму, встречаются также линзовидные и дайкообразные тела. Размеры тел — от первых метров до 20—30 м в поперечнике. Пегматиты принадлежат к полнодифференцированному камерному типу; в их строении принимают участие графи-

ческая, блоковая и пегматоидная (иногда полевошпатовая) зоны, концентрически окружающие кварцевое ядро. Полевой шпат представлен микроклин-пертитом. Минерализованные полости размещаются преимущественно в пределах зоны, сложенной горной породой блоковой структуры, и полевошпатовой зоны под кварцевым ядром или блоками кварца, реже внутри кварцевого ядра и в пределах зоны графического пегматита.

Минерализованные полости («погреба», «занорыши») имеют разнообразную форму, достигают объема в несколько десятков кубических метров, выполнены крупными кристаллами кварца, микроклина, отдельными кристаллами и зернистыми агрегатами флюорита, обломками сильно измененного окружающего пегматита, серицито-глинистым и глинистым материалом [4]. Как правило, они содержат совместные кристаллы кварца и флюорит. Достаточно часто встречаются полости исключительно с кварцевой минерализацией и редко — с флюоритовой. Последняя занимает в пегматитовых телах гипсометрически более высокое положение.

Кристаллы кварца в минерализованных полостях имеют размеры, колеблющиеся от нескольких сантиметров до нескольких метров по длинной оси. Габитус их длинно- и короткопризматический, реже обелисковидный. Часты двухголовые кристаллы, сростки, уплощенные формы. Кварц представлен морионом (более ранний по времени образования), горным хрусталем (наиболее поздний), реже цитрином. Кристаллы часто обнаруживают отчетливую тонкую зональность, подчеркнутую присыпками хлорита, глинистых минералов, серицита.

Флюорит в минерализованных полостях пегматитовых тел редко образует хорошо ограненные кристаллы. Обычно он присутствует в виде глыб, желваков неправильно округленной формы, имеющих в поперечнике от нескольких сантиметров до 0,9 м. Поверхность глыб губчатая, ноздреватая. Окраска минерала зеленая, темно-фиолетовая, голубая, розовая и т. п. Часто она изменяется по зонам роста, имеющим ширину от миллиметров до первых десятков сантиметров. По зонам роста изредка наблюдаются присыпки хлорита, серицита, глинистых минералов.

В кристаллах кварца (из изученных пегматитов) наиболее часто первичные включения являются существенно газовыми (содержание газовой фазы 50—80%). Обнаружены многофазовые первичные и первично-вторичные включения [2], содержащие минералы-узники (в основном галит, сильвин, карбонат, реже гематит и, возможно, кварц), жидкую фазу и газовый пузырек. В сотовом кварце из оснований кристаллов (массивы Кент и Акжайляу) присутствуют включения с углекислотой.

Основная масса первично-вторичных включений — газовой-жидкие, газовая фаза составляет в них 20—40% объема включения. Вторичные включения в кристаллах кварца всегда двухфазовые газовой-жидкие с небольшим газовым пузырьком (5—15% объема включения).

В кристаллах флюорита первичные и первично-вторичные включения, как правило, многофазовые, содержат 2—3 твердых фазы (галит, сильвин, карбонат). Относительно редки существенно газовые включения, в которых газовая фаза занимает до 60% объема включения (флюорит из пегматитовых тел массивов Бактау-Ата и Баян-Аул). В флюорите из пегматитового тела массива Акжайляу встречаются газовой-жидкие включения с углекислотой. Вторичные включения в флюорите всегда двухфазовые с ничтожным содержанием газовой фазы (2—20% объема включения).

Термометрическое исследование кристаллов кварца и флюорита из минерализованных полостей пегматитовых тел проведено для гранитных массивов Кент, Акжайляу, Баян-Аул, Бектау-Ата и Зерендин-

ский. Более 500 определений температур гомогенизации и 160 кривых декрепитации, сопровождающиеся детальным описанием включений минералообразующей среды, позволяют судить о температурном режиме процесса минералообразования в пегматитах. Максимальные температуры (свыше 600°C) установлены для массивов Кент и Акжайляу (кристаллы кварца, гомогенизация с точкой инверсии), что говорит о формировании минерализованных полостей в пегматитах этих массивов при участии высокотемпературных надкритических флюидов. Минимальные температуры (60—70°C) гомогенизации газовой-жидких включений отмечены для пегматитовых тел массива Кент (флюоритовая минерализация) и Зерендинского месторождения (флюоритовая и кварцевая минерализация). Это свидетельствует о завершающей деятельности холодноводных гидротерм при формировании минерализованных полостей.

Кварцевая минерализация является более высокотемпературной, чем флюоритовая. Деятельность кварцобразующих растворов длится дольше, чем кристаллизовавшихся флюорит. Анализ кривых декрепитации и гомогенизации дает возможность заключить, что деятельность кварцобразующих и флюоритобразующих растворов имела пульсационный характер. При этом этапы образования кристаллов кварца и флюорита не совпадают во времени и различны по интенсивности процесса. Например, для массива Кент наиболее ярко выражено несоответствие самого высокотемпературного этапа (кварца, температура 440°C) и самого низкотемпературного (флюорита, температура 80°C). Наибольшей интенсивности на кривых гомогенизации и декрепитации достигают низко-среднетемпературные максимумы (температуры 130 и 200°C). Эти максимумы отражают, вероятно, как образование низкотемпературного кварца и флюорита, так и залечивание трещин в ранее образовавшемся высокотемпературном кварце и флюорите.

Декрепитационный анализ кристаллов кварца, флюорита, а также кварца из ядер и блоковых зон пегматитовых тел пяти изученных массивов позволяет установить следующее.

Усредненные кривые декрепитации кристаллов кварца и кварца ядер и блоковых зон пегматитовых тел имеют общие максимумы, что указывает на воздействие на ядра пегматитовых тел растворов, образовавшихся в полостях кристаллы кварца. Эти кривые имеют также и разнотемпературные максимумы, указывающие на незатронутость ядер и блоковых зон пегматитовых тел низкотемпературными растворами и широкое развитие явлений α — β -перехода в кварце ядер и блоковых зон. Сравнение усредненных кривых декрепитации флюорита и кварца указывает на несоответствие температурных интервалов наиболее активной деятельности растворов, образующих в полостях кристаллы кварца и флюорит, на попеременное (за небольшими исключениями) отложение основных масс этих минералов.

Индивидуальный ультрамикрочимический газовый анализ существенно газовых включений в кварце был выполнен для образцов из пегматитовых тел массивов Кент и Акжайляу. В относительно высокотемпературных кристаллах кварца составы газовых фаз включений сходны и представлены в основном кислыми газами и углекислотой при преобладании первых. Средний состав газовой фазы: около 70% H_2S , SO_2 , SO_3 ; 30% CO_2 ; менее 1% азота и инертных газов.

Криометрическому исследованию были подвергнуты газовой-жидкие и существенно газовые включения в образцах кварца и флюорита из пегматитовых тел различных массивов. В пределах одного массива исследовались образцы кварца и флюорита из наиболее крупных и интересных пегматитовых тел. И, наконец, для отдельных пегматитовых тел произведены опыты с ранними и поздними генерациями кварца и флюорита. По данным Э. Роддера и других авторов [6, 7], при криомет-

рических исследованиях необходимо указывать две температуры — температуру замерзания и температуру плавления. Обнаружено, что почти все включения в кварце и флюорите замерзают при значительно более низкой температуре, чем температура плавления. Большие величины переохлаждения для флюоритов указывают на то, что сформировавшиеся минерал флюиды относительно чисты и свободны от затравок, необходимых для образования льда. Относительно меньшие величины переохлаждения для кристаллов кварца в тех же пегматитовых телах указывают на образование их ранними, более подвижными и загрязненными порциями минералообразующих растворов. Флюорит кристаллизовался позже, в менее подвижной и более чистой среде.

Криометрическое исследование включений в кристаллах кварца и флюорите позволяет установить, что большинство включений содержат растворы NaCl и KCl низких и средних концентраций (до 22%). В различных массивах концентрации растворов, образующих скопления пьезооптических минералов в полостях пегматитовых тел, различны.

Небольшое количество первичных многофазовых высокотемпературных включений содержат высококонцентрированные растворы солей с низкой криогидратной точкой (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl, KCl). Концентрации таких включений пока не поддаются количественному расчету. В существенно газовых включениях обнаружены CO_2 , CH_4 , H_2S , замерзающие в скопления кристаллов при характерной температуре.

Твердые фазы включений изменяются в процессе охлаждения — увеличивается объем кристаллов галита, выпадают из раствора сильвин, спекулярит и игольчатые кристаллы минерала неопределенного состава. Концентрации минералообразующих растворов изменяются за время роста одного кристалла кварца и флюорита. С падением температуры минералообразующего раствора концентрация его уменьшается.

Микроколориметрическим методом [5] определялось значение рН растворов во включениях при комнатной температуре. Полученные значения рН являются относительными, т. к. истинные значения рН раствор имеет при температуре гомогенизации.

Для определения рН отбирались пробы из высокотемпературного кварца ранних генераций и наиболее позднего по времени образования низкотемпературного флюорита. Результаты непосредственного определения рН в газовой-жидких включениях в поздних генерациях флюорита из различных массивов дают значения от 5 (массив Акжайляу, пегматитовое тело № 1927) до 3 (Зерендинское месторождение; массив Бектау-Ата, пегматитовое тело № 414; массив Кент, пегматитовое тело № 6). Величина рН жидкой фазы в газовой-жидких первичных включениях в кристаллах кварца ранних генераций из пегматитовых тел тех же массивов колеблется от 7 (массив Бектау-Ата, пегматитовое тело № 1) до 8,5 (массив Акжайляу, пегматитовое тело № 1930-А).

Как уже указывалось, рН определялось нами в одних и тех же пегматитовых телах для кристаллов кварца, ранних по времени образования, и позднего флюорита, кристаллизацией которого заканчивается процесс формирования полостей с пьезооптической минерализацией. Перепад температур раствора между образованием дымчатого кварца и флюорита в пегматитовом теле № 6 массива Кент составляет около 100°C , а значений рН — 5.

Результаты лабораторных работ автора, а также полевые наблюдения и данные других исследователей позволяют представить картину формирования гранитных пегматитов Казахстана, кварцевой и флюоритовой минерализации в них.

Пьезооптическая минерализация повсеместно формируется в широком интервале давлений [1]. Для кварца ядра и блоковой зоны уста-

новлено наличие высокотемпературного пика на декрептометрических кривых, указывающих на явление α — β -перехода кварца.

Кварцевая и флюоритовая минерализация образуются позже формирования самого пегматитового тела. Об этом говорит наложение низкотемпературной минерализации на кварц ядер и блоковых зон пегматитовых тел, переработка микроклина блоковых и полевошпатовых зон в «погребные глины», развитие процессов окварцевания и выщелачивания пород пегматита только в донных частях тел, наличие кристаллов флюорита, приуроченных к трещинам в микроклине. Температуры образования кварцевой и флюоритовой минерализации находятся в интервале от 500 до 60—80°C. В процессе ее падения меняется состояние минералообразующей среды от надкритического флюида до холодноводного гидрогермального раствора. В газовой составляющей флюида преобладают соединения серы (H_2S , SO_2 , SO_3) и углекислота.

По мере снижения температуры минералообразующего раствора происходит уменьшение его концентрации и изменение рН. Изменения концентрации в пределах одного пегматитового тела очень значительны — от насыщенных и пересыщенных растворов с общим содержанием солей порядка 50% до растворов с концентрацией солей менее 5%. Солевой состав растворов преимущественно хлоридный и карбонатный. В роли катионов преобладают щелочные и щелочноземельные элементы [3].

Концентрация водородных ионов (рН) минералообразующего раствора с течением времени меняется от умеренно-щелочной до нейтральной и слабокислой. С изменением рН растворы образуют вначале преимущественно кварцевую минерализацию, ассоциирующую с монтмориллонитовыми и монтмориллонит-гидрослюдистыми «погребными глинами», альбитом и серицитом, замещающими микроклин, затем совместно кварцевую и флюоритовую минерализации, сопровождаемые гидрослюдистыми глинами. Процесс минералообразования заканчивается образованием флюорита в верхних частях минерализованных полостей пегматитовых тел в ассоциации с гидрослюдисто-каолининовыми глинами с примесью сульфата (ярозит). Флюорит содержит редкие и редкоземельные элементы-примеси, иногда в значительных количествах; с течением времени концентрация элементов примесей уменьшается.

Л и т е р а т у р а

1. Базаров Л. Ш. Изменение физико-химических условий в процессе формирования пегматитов Ц. Казахстана. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», М., 1968.
2. Ермаков И. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
3. Захарченко А. И. О пегматитообразующих расплавах-растворах и основных путях и стадиях формирования пегматитов. В сб.: «Тезисы докл. II Всес. совещания по геотермобарометрии», Новосибирск, 1965.
4. Захарченко А. И., Москалюк А. А. и др. Температурный режим и состав растворов в процессе образования совмещенных тел пегматитов, грейзенов и флюорито-кварцевых жил гранитного массива Кент в Ц. Казахстане. В сб. «Исследования минералообразующих растворов», Изд-во «Недра», 1966.
5. Калужный В. А. К результатам определения рН растворов в жидких включениях. «Геохимия», 1957, № 1.
6. Мельников Ф. П., Велчев В. Н. Опыт применения микроскопа со столиком Кофлера для термо-и криометрических исследований жидких включений в некоторых минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
7. Роддер Э. Исследование флюидалных включений. Новосибирск, 1965.

Ленинградский Горный
институт им. Г. В. Плеханова

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КВАРЦА ОТ УСЛОВИЙ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

До последнего времени кварц рассматривался как минерал, обладающий незначительными колебаниями состава и физических свойств. Однако более точные исследования показали, что как у природного, так и синтетического кварца физические свойства (показатели преломления, удельный вес, параметры элементарной ячейки и т. д.) изменяются в зависимости от условий их образования [1, 2, 3]. Поэтому, зная особенности физических свойств кристаллов кварца, можно делать некоторые выводы об особенностях их генезиса [4, 6, 7, 8].

В статье приведены сведения по изучению условий образования кварца Урала, полученные при исследованиях газовой-жидких включений, а также результаты определения некоторых физических свойств кристаллов (микротвердости, диэлектрической проницаемости и особенностей термолюминесценции).

Характерные особенности условий образования кварца

Газово-жидкие включения изучались в полированных пластинках из кварца толщиной до 2 мм. Большинство включений оказалось двухфазовыми газовой-жидкими с объемом газовой фазы, не превышающей 25—30%. В кристаллах кварца из полостей, локализованных в карбонатных породах, отмечались трехфазовые включения, содержащие жидкую углекислоту до 25—40% от объема жидкой фазы.

Газово-жидкие включения расположены в кристаллах неравномерно. Больше их количество приурочено к основанию кристаллов, их зонам роста, а также к залеченным трещинам.

Форма включений разнообразная — изометричная, удлиненная, трубчатая и конусовидная. Размеры их варьируют в пределах сотых и тысячных долей миллиметра, лишь изредка достигая 1 мм. Отмечается большое количество включений размером до 0,001 мм. Результаты определения температур гомогенизации включений в кристаллах кварца (табл. 1) показали, что температура гомогенизации колеблется в широких пределах — от 120 до 340°C.

Более высокую температуру гомогенизации (до 340°C) имеет кварц из района Иркутсей (вмещающие породы — диориты), наименьшую (180—120°C) — из района Пеленгичей. Включения в цитрине гомогенизируются при средних значениях температур (165—210°C). Изменение температур гомогенизации включений в пределах одного кристалла наблюдается довольно четко. Обычно для включений из ранних зон роста температура гомогенизации кристаллов выше, чем для включений из поздних зон. Эта закономерность нарушается в редких случаях. Гомогенизация включений в кристаллах горного хрусталя высокого качества происходит при наиболее низких температурах по сравнению с включениями в других разновидностях кварца.

В кварцевых жилах района Пеленгичей III наблюдается вертикальная зональность в изменении температур гомогенизации во включениях, выражающаяся в понижении этой температуры по мере продвижения от нижних горизонтов к верхним. Температура гомогенизации включений понижается также по мере удаления кварцевых жил от тектонической зоны интенсивного расщепления пород.

Известно, что в изученном районе хрусталеобразование происходило при невысоких давлениях в гетерогенных открытых системах. Как показывают экспериментальные данные, в этих условиях температуры гомогенизации близки к температурам кристаллизации минералов

Температуры гомогенизации включений по зонам роста в кристаллах кварца Урала

Образец	Район	Характеристика кристаллов	Характер включений	Зоны роста кристаллов (от ранних к поздним)	Температура гомогенизации, °С
2	Желанное	Прозрачные белые кристаллы горного хрусталя	Двухфазовые существенно жидкие	1	250
				2	160
				3	170
				4	200
4	Желанное	Цитрин лимонно-желтый	Существенно жидкие	2	165
				3	210
7	Пеленгичей II	Прозрачный белый кварц	Существенно жидкие	1	200
				4	220
10в		Дымчатый кварц	Существенно жидкие	1	140
				2	200
				3	210
				4	255
2515 (2)	Иркусей	Прозрачные белые кристаллы	Газово-жидкие	1	170
				3	225
2515 (1)	Иркусей	« «	Газово-жидкие и существенно жидкие	4	225
				1	190
				2	200
2515 (3)	Иркусей	« «	» »	4	250
				1	240
				2	230
				3	280
10а	Иркусей	» »	Газово-жидкие	4	340
				1	230
				2	210
				3	240
5	Пеленгичей III	Белые прозрачные кристаллы горного хрусталя	Существенно жидкие	4	270
				1	120
				2	130
				3	175
6	Пеленгичей III		Существенно жидкие	4	180
				1	165
				2	170

[9, 10]. Следовательно, мы показали изменения температурного режима в процессе формирования хрусталепоной минерализации.

Изучение химического состава растворов проводилось методом водных вытяжек И. И. Мирочниковым и В. А. Смирновой [5]. По их данным установлено, что растворы водных вытяжек содержат катионы щелочных и щелочноземельных металлов: натрия, калия, кальция, магния, иногда отмечаются NH_4 и Fe^{3+} , анионы HCO_3^- , Cl^- и изредка NO_3^- и SO_4^{2-} . Наблюдается зависимость состава растворов от состава вмещающих пород. Так, в водных вытяжках из кристаллов кварца из жил, залегающих в кварцитах, в катионной части отмечено преобладание кальция над натрием и магнием, в анионной — сравнительно высокие содержания HCO_3^- и Cl^- . В водных вытяжках из кварца, локализованного в сланцах, натрий преобладает над кальцием и магнием, наблюдается повышенное содержание хлора.

Как и следовало ожидать, в водных вытяжках из кварца, залегающего в мраморах, установлены Ca^{2+} и HCO_3^- , отмечается сравнительно высокое содержание Mg^{2+} , а также Na^+ и Cl^- . Во всех случаях содержание солей в водных вытяжках из кристаллов высококачественного горного хрусталя ниже, чем в вытяжках из других разновидностей кварца.

Как показали экспериментальные исследования [9], водные вытяжки отражают только качественный состав минералообразующих растворов. Однако на основании анализа водных вытяжек мы получили дополнительные сведения о некоторых различиях в условиях образования кристаллов кварца из разных объектов изученного региона. В этом отношении большой интерес представляют полученные нами данные по составу газов в индивидуальных включениях.

Анализ газов проводился на четыре компонента (CO_2 , H_2S , O_2 , CO) по методу, разработанному Е. А. Шугуровой [11, 12]. Как видно из данных табл. 2, состав газов в индивидуальных включениях из разных

Таблица 2

Средние значения результатов анализа состава газовой фазы индивидуальных включений в кварце

Район	Характеристика кристаллов кварца	Состав газа, объемн. %				Температура гомогенизации, °С
		CO_2	O_2	CO	H_2S	
Желанное	Кристаллы цитрина лимонного цвета	66,3	2,3	0,0	0,0	160
	Прозрачные белые кристаллы	75,4	0,0	0,0	0,0	160
Пеленгичей III Сураиз	Прозрачные кристаллы	82,1	0,0	0,0	0,0	175
	Чистые белые кристаллы	70,5	3,86	0,0	0,0	130
	Чистые белые кристаллы	8,9	12,4	3,6	8,1	120

объектов значительно отличается друг от друга. Так, в газовой фазе включений высококачественных кристаллов районов Пеленгичей III и Желанное содержание CO_2 превосходит 80%, а в кварце из районов Сураиз оно не превышает 9%, но в данном случае присутствует сероводород (до 8%), не обнаруженный на других объектах. Для всех изученных объектов характерно понижение содержания CO_2 в газовой фазе в первичных включениях с уменьшением температуры гомогенизации (табл. 2).

Интересны изменения состава газовой фазы по зонам роста кристаллов (на примере районов Желанное и Пеленгичей III). Как видно из данных табл. 3, по мере роста кристаллов происходит уменьшение содержания углекислоты в составе газовой фазы. Параллельно уменьшается и температура гомогенизации включений.

Таблица 3

Результаты анализа состава газовой фазы индивидуальных включений по зонам роста кристаллов кварца
(аналитик Л. В. Балицкая, ВНИИСИМС)

Район и характеристика кварца	Зоны роста кристаллов (от ранних к поздним)	Состав газа, объемн. %				Температура гомогенизации, °С
		CO_2	CO	O_2	H_2S	
Желанное	4	25,6		2,0		120
	3	77,0				150
	2	86,1				180
	1	96,8				280
Пеленгичей III	4	59,4	3,86			100
	3	69,7				150
	2	81,4				160
	1	83,3				170

Изучение газово-жидких включений в кристаллах кварца из различных районов позволило выявить некоторые особенности условий их образования, т. е. температуру, солевой состав растворов, а также состав газовой фазы. Несомненно, что эти особенности должны проявляться в изменении физических свойств кварца.

Микротвердость кварца

Микротвердость, как одно из важных физических свойств минералов, привлекает к себе пристальное внимание исследователей. Для решения генетических вопросов изучалась микротвердость различных минералов: магнетита, берилла, касситерита, вольфрамита и других. Микротвердость кристаллов кварца почти не изучена. Нами определена микротвердость кристаллов синтетического кварца и кварца из районов Урала и Казахстана. Для изучения из кристаллов изготавливали прозрачные пластинки длиной до 50 мм, толщиной 3 мм, распиленные параллельно оси Z_3 , а также срезы, параллельные граням призмы и ромбоэдра. Для этих же кристаллов определяли температуру гомогенизации включений, интенсивность сигналов ЭПР и характер распределения элементов-примесей. Твердость замеряли методом вдавливания на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. Нагрузка на индентер была принята равной 150 г, время спуска 10—15 сек, время под нагрузкой 1 мин. Каждое определение выводилось как среднее из 7 сближенных отпечатков. Данные измерений обработаны с применением методов математической статистики.

При изучении микротвердости кристаллов из жил различных генетических типов установлено, что средняя микротвердость кварца из гидротермальных жил достигает 1300—1500 кг/мм², в то время как микротвердость кварца из пегматитов не превышает 1316 кг/мм² (чаще до 1200 кг/мм²). Обратная пропорциональная зависимость наблюдается между температурой гомогенизации включений (температурой образования) в кристаллах и их твердостью. Корневые части кристаллов имеют обычно большую микротвердость, чем их головки. На срезах, параллельных оси Z_3 , центральная часть кристаллов имеет большую микротвердость, чем внешняя зона, близкая к грани призмы. Кристаллы кварца высокого качества имеют более постоянную микротвердость по зонам роста, что связано, по-видимому, со стабильными условиями их образования (отсутствие резкой зональности роста).

Величина микротвердости тесно связана с химическим составом кварца. С увеличением содержания структурной примеси алюминия (см. данные ЭПР, табл. 4) уменьшается величина микротвердости. При увеличении суммарного содержания элементов-примесей микротвердость кварца также уменьшается. Кристаллы кварца с двойниковым и мозаичным строением имеют меньшую микротвердость. Влияет на микротвердость и наличие в кварце включений других минералов (хлорита, серицита), а также трещиноватость. Кристаллы с подобными включениями и трещиноватостью характеризуются пониженной микротвердостью. Последняя уменьшается также вблизи газово-жидких включений. Высококачественные, чистые, бездефектные кристаллы, без обильных газово-жидких включений имеют большую микротвердость. Цитрины отличаются от бесцветных кристаллов одного и того же месторождения меньшей микротвердостью.

Таким образом, приведенные данные по микротвердости указывают на ее зависимость от условий образования кристаллов, определяющих особенности их структуры, химического состава, количества твердых и газово-жидких включений.

Микротвердость монокристаллов кварца

Таблица 4

Генетический тип месторождений	Характеристика кристаллов	Зоны роста кристаллов	Твердость, кг/мм ²	Относительная ошибка при измерениях	Температура гомогенизации включений, °С	Интенсивность сигналов ЭПР	
Жилы	Чистый, трещиноватый, бесцветный	Головка	1475,2±17,8	2,0	175	55	
		Средняя часть, грань призмы	1417,9±20,7	1,5	177	40	
		Корневая часть	1277,7±25,8	1,2	203	60	
	Высококачественный, чистый прозрачный	Центральная часть	1504,3±36,8	2,4	120	37	
		Центральная зона (сотовый кварц)	1165,8±17,4	1,5	366	70	
	Гидротермальные	Цитрин лимонно-желтого цвета	Центральная часть	1245,9±39,9	2,9	190	75
			Центральная часть	1293,3±14,4	1,1	180—200	50
		Цитрин. Слабая лимонно-желтая окраска	Центральная часть	1347,6±24,5	1,7	200—205	40
			Грань призмы	1337,7±28,8	2,2	160—190	47
		Чистый, прозрачный, трещиноватый	Центральная часть	1224,3±25,4	2,1	180	25
Центральная часть			1576,3±33,7	2,2	120	20	
Зональный, полупрозрачный, с двойниками и включениями хлорита		Центральная часть	1256,7±18,5	1,5	180—200	50	
		Грань призмы	1235,8±30,3	2,4	230	60	
Зональный, слегка трещиноватый		Центральная часть	1387,2±37,3	2,3	150	55	
		Головка	1212,5±26,4	2,2	245	55	
Пегматиты	Светло-серый, зональный	Корневая часть	1429,3±32,7	2,3	275	13	
		Грань призмы	1391,5±40,5	2,9	295	40	
		Центральная часть	1375,3±24,9	4,9	285	45	
		Головка	1255,2±14,6	1,2	280	60	
		Средняя часть	1316,0±15,2	1,2	290	—	
Синтетический кварц	Бесцветный, прозрачный	Средняя часть	1219,7±17,8	1,4	220	—	
		Основание	1189,6±25,9	2,2	200	—	
		Средняя часть	1367,7±20,7	1,5	300	—	

Диэлектрическая проницаемость монокристаллов кварца

Для решения некоторых вопросов, связанных с минералообразованием, внимание исследователей привлекают электрические свойства минералов-диэлектриков, и в частности, диэлектрическая проницаемость (д. п.). Прецезионный метод определения диэлектрической проницаемости для жильного кварца был применен Н. И. Васильковой и С. Г. Соломкиной [2]. По их данным, значения д. п. колеблются в широких пределах — от 4,5 до 6,0. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов природного кварца не определялась. Отсутствуют также данные по такой важной характеристике кристаллов, как тангенс угла потерь.

Нами диэлектрическая проницаемость определялась с помощью моста фирмы General Radio Company 1620-A (США) методом сравнения емкостей плоского конденсатора, заполненного в одном случае исследованным диэлектриком (кварцем), а в другой — воздухом. Образцы изучали при комнатной температуре на частоте 1 кГц. Для этой цели использовали электроды из платины, нанесенной на кварцевые пластинки методом катодного напыления на установке УВП-2. Диаметр круга напыления составлял 15 мм. Для исследования из монокристаллов кварца вырезали пластинки вдоль оси третьего порядка толщиной 1—2 мм. Всего было исследовано 5 монокристаллов кварца. Установлено, что диэлектрическая проницаемость кристаллов кварца из различных объектов (табл. 5) колеблется в незначительных пределах — от 4,42 до 4,74, а тангенс угла потерь от $1,10^{-2}$ до $3,10^{-3}$. Наиболее низ-

Таблица 5
Результаты измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь монокристаллов кварца
(аналитик С. В. Колодисва, ВНИИСИМС)

Район	Характеристика кристалла	Значения диэлектрической проницаемости		Содержание элементов-примесей $n 10^{-3}$, %					Средние значения интенсивности сигналов ЭПР
		ϵ	$\text{tg}\tau$	Al	Ti	K	Na	Li	
Пеленгичей II	Чистый, прозрачный, высококачественный	4,48	$1 \cdot 10^{-2}$	17	—	1,1	0,9	0,7	40
Желанное	Чистый, прозрачный	4,42	$3 \cdot 10^{-3}$	7,0	15	9,9	3,7	2,1	30—40
Желанное	Густо-лимонно-желтый цитрин	4,54	$1 \cdot 10^{-3}$	7,3	—	8,0	2,4	6,4	40—50
Сураиз	Прозрачный, бездефектный	4,42	$2 \cdot 10^{-3}$	3,0	—	1,4	1,0	0,1	8—9
Иркусей	Слегка замутненный, трещиноватый	4,74	$1 \cdot 10^{-2}$	20	2,1	1,4	1,6	0,5	40—60

кое значение д. п. установлено для кварца района Сураиз и Желанное, а относительно высокое — для кварца района Иркутсей. В большинстве случаев значения д. п. и тангенса угла потерь увеличиваются с повышением содержания структурной примеси алюминия. Иногда можно видеть изменения величины диэлектрической проницаемости при колебаниях суммарного содержания элементов-примесей в кристаллах.

Термолюминесценция кварца

Термолюминесценция является одним из наиболее чувствительных методов для определения колебаний и изменений в структуре кристал-

лической решетки минералов. Нами проведено изучение термолюминесценции бесцветных, дымчатых и цитриновидных кристаллов, различающихся по условиям образования и содержанию в них элементов-примесей. Исследование проводилось в интервале температур от 20 до 400°C.

По особенностям термовысвечивания установлено три типа кварца. Кристаллы первого типа наиболее характерны для района горы Желанной. Бесцветные кристаллы характеризуются одним максимумом термовысвечивания (рис. 1, а) с высокой интенсивностью свечения (более 250 условных единиц) и низким значением энергии термической активации. Для цитриновидного кварца характерно два пика термовысве-

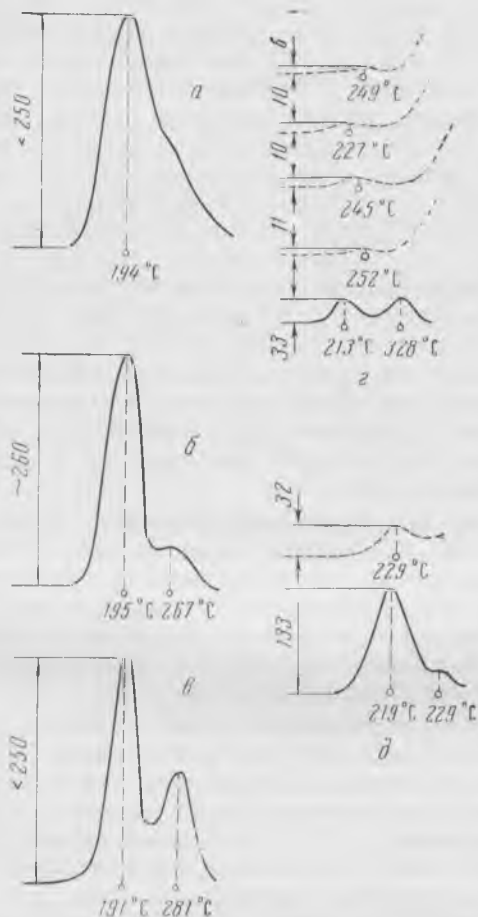


Рис. 1. Кривые термовысвечивания кристаллов кварца Урала

Районы: а, б, в — Желанное; г — Сураиз;
д — Пеленгичей III,

чивания (рис. 1, б, в), причем пик меньшей интенсивности смещается в область сравнительно высоких температур (267—281°C). По-видимому, высокая интенсивность термовысвечивания кристаллов из района Желанное связана с влиянием на состав элементов-примесей в кварце вмещающих пород, содержащих повышенные количества радиоактивных акцессорных минералов — монацита и циркона. Появление второго пика в цитринах объясняется, вероятно, повышенным содержанием лития, компенсирующего структурный алюминий.

Второй тип кристаллов кварца наиболее типичен для Сураизского района. В кристаллах этого района наблюдается только один максимум термовысвечивания при температурах 227—252°C очень низкой интенсивности (рис. 1, *з*). Слабая интенсивность термовысвечивания объясняется высоким качеством кристаллов, небольшим количеством дефектов их кристаллической решетки и соответственно малой энергией термической активации. Очевидно, кристаллизация кварца этого типа происходила в стабильных условиях, что способствовало формированию бездефектных кристаллов с низким содержанием структурных примесей алюминия и компенсирующих щелочных ионов.

Третий тип кварца наиболее характерен для кристаллов из района Пеленгичей III. Кварц этого района характеризуется высоким качеством, низким значением энергии термической активации и имеет обычно один максимум термовысвечивания (рис. 1, *д*). Более дефектные кристаллы характеризуются двумя максимумами термовысвечивания при большей интенсивности свечения в низкотемпературной области. Таким образом, интенсивность, число пиков, а также температура максимального свечения для кварца из различных объектов различные. Энергия ловушек, соответствующая первому низкотемпературному пику, имеет меньшее значение по сравнению с энергией ловушек, определяющих второй высокотемпературный пик. Значение термовысвечивания первых пиков для всех образцов в целом колеблется в большом интервале температур по сравнению со вторыми пиками. Чем выше температура гомогенизации включений в кварце, тем более высокому значению температуры соответствует первый пик термовысвечивания. Следовательно, температура первого максимума термовысвечивания качественно указывает на относительную температуру минералообразования.

При исследовании термолюминесценции зональных кристаллов кварца обнаружено, что первые пики наружной низкотемпературной зоны имеют более высокое значение энергии термической активации по сравнению с таковым внутренних более ранних зон. Эти данные согласуются с результатами спектральных анализов полизональных кристаллов кварца (максимальное содержание алюминия и щелочей установлено в более поздних зонах кристаллов).

Четкие различия в характере термолюминесценции наблюдаются также в кристаллах, подвергнутых γ -облучению (доза 3 *мрад*). Кристаллы кварца с небольшим содержанием структурной примеси алюминия (*р-н* Сураиз) обнаруживают слабое свечение. Первый пик имеет небольшую интенсивность (9—27 условных единиц) и появляется при температуре 175—190°C. Установлена прямая связь между температурой пика и интенсивностью свечения. Второй пик наблюдается при температуре 215—245°C, причем в этих условиях отмечается более равномерная интенсивность свечения (6—14 условных единиц). Кристаллы, содержащие примеси германия и лития, после облучения приобретают высокую интенсивность свечения. Большинство образцов имело три пика свечения. Первый пик появлялся при температуре 50—54°C, второй — при 170—186°C с резко колеблющимися значениями интенсивности термовысвечивания, а третий — при температуре 250—315°C.

Таким образом, особенности термолюминесценции кристаллов кварца, как и другие физические свойства, определяются условиями минералообразования — температурой, составом вмещающих пород, количеством примесей, особенностями их распределения по объему кристалла.

Более детальное изучение физических свойств кварца, несомненно, будет способствовать расшифровке сложных процессов роста кристаллов в различных условиях.

Литература

1. Батрак Е. Н. Температурное высвечивание и обесцвечивание кристаллов рентгенизованного кварца. «Кристаллография», т. 3, вып. 5, 1958.
2. Василькова Н. Н., Соломкина С. Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца. Изд-во «Недра», 1965.
3. Каменцев Е. И. О влиянии температуры кристаллизации кварца на вхождение структурной примеси алюминия. Мин. сб. Львовск. ун-та, № 21, вып. 4, 1967.
4. Лущик Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах. Тр. ИФ АН ЭССР, т. 3, 1955.
5. Мирочников И. И. Об изменчивости состава растворов жидких включений в горном хрустале и жильном кварце в зависимости от состава вмещающих пород. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», т. 1, 1968.
6. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г. К вопросу о природе дымчатой окраски в кристаллах синтетического кварца. «Кристаллография», т. 8, 1963.
7. Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Хаджи В. Е., Лелекова М. В. Зависимость аномального плеохроизма от температуры кристаллизации кварца. ДАН СССР, т. 176, № 3, 1967.
8. Хаджи В. Е., Лелекова М. В. Влияние температуры и пересыщения на вхождение примеси алюминия в синтетический кварц. В сб.: «Рост кристаллов», т. 8, Изд-во «Наука», 1968.
9. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянц Н. А. О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газовой-жидких включений в минералах. ДАН СССР, т. 168, № 5, 1966.
10. Хетчиков Л. Н., Самойлович Л. А., Дороговин Б. А. Зависимость поправки к температуре гомогенизации взрывания газовой-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. «Геология рудных месторождений», 1968, № 3.
11. Шугурова Н. А. Характер изменения содержания углекислоты во включениях в процессе кристаллизации кварца в пегматитах. «Геохимия», 1967, № 2.
12. Шугурова Н. А. Химические особенности методики газового анализа индивидуальных включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», т. 2, 1968.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтеза
минерального сырья*

А. И. ЗАХАРЧЕНКО

**ГАЗОВО-ОТВЕРДЕВШИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ОСТАТКОВ РАСПЛАВОВ
В ГРАНИТАХ, АПЛИТАХ И ПЕГМАТИТАХ И ИХ РОЛЬ В ПОЗНАНИИ
ГРАНИТОВ И ГЕНЕЗИСА ПЕГМАТИТОВ**

Включения остатков расплавов в магматических, особенно интрузивных породах, обнаруживаются обычно с большим трудом. Они имеют небольшие размеры и трудно поддаются диагностике, поэтому долгое время оставались мало изученными. Газово-отвердевшие включения остатков расплавов обнаружены и в некоторой степени изучены главным образом в эффузивных и менее — в интрузивных породах [1, 2, 3, 4, 7]. В настоящее время интерес к газово-отвердевшим включениям сильно возрос, так как всестороннее исследование таких включений особенно ценно для расшифровки наиболее трудно познаваемых закономерностей и механизма изменения состава и специализации глубинных расплавов, природы и состава наиболее ранних магматогенных эманаций и т. д.

Многолетние исследования гранитоидных массивов и связанных с ними рудных тел (особенно пегматитов) в Центральном Казахстане, Тянь-Шане, Алтае, на Украине, в Забайкалье и в других районах помогли обнаружить и подробно изучить газово-отвердевшие частично раскристаллизованные включения остатков минералообразующих расплавов-растворов в некоторых гранитоидных породах и в их пегматитах.

Значительные скопления наиболее крупных (до десятых долей миллиметра) газово-отвердевших включений, наряду с газовыми и явно вторичными газово-жидкими, удалось наблюдать в основном в гранитах посторогенных гипабиссальных массивов, сформировавшихся в разные по возрасту тектоно-магматические эпохи, но в наиболее поздние их стадии. Такие массивы являются обычно многофазными с элементами кольцевого строения, с закономерным изменением состава от более основных в ранних фазах к более кислым, сильно обогащенным щелочами (субщелочные натро-калиевые граниты) и особенно минералами с легколетучими (флюоритом, топазом и др.) в поздних фазах. Именно такие поздние фазы и фации гранитоидов часто содержат значительные скопления шлировых и камерных пегматитов и грейзенов.

Максимальное скопление газово-отвердевших и газовых включений в минералах наблюдается в наиболее поздних интрузивных фазах и фациях — в крупно-, средне- и мелкозернистых разностях гранитов, особенно в их апикальных пологокупольных частях (рис. 1). Достаточно крупные включения остатков расплавов встречаются и в пегматитовых телах, но в основном во внешних их зонах — аплитовой и мелкографической.

В минералах газово-отвердевшие включения наиболее отчетливо наблюдаются в зернах кварца гранитов и пегматитов. Характерно, что

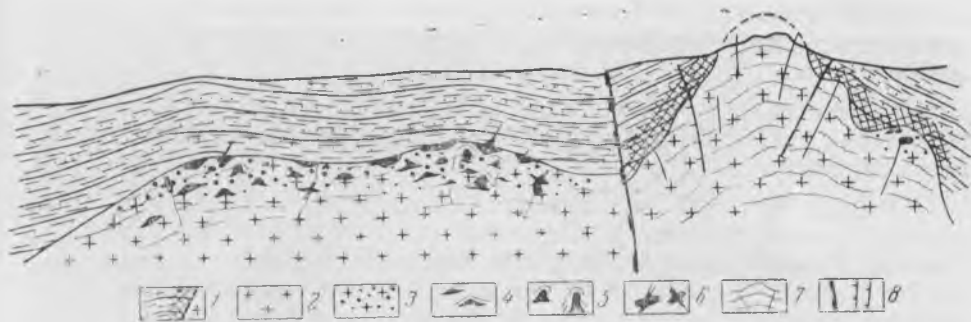


Рис. 1. Схематический разрез Бектауатинского гранитного массива (Казахстан).

1 — ороговикованные песчаники и сланцы; 2 — граниты лейкократовые; 3 — участки, наиболее насыщенные зернами кварца с газовой отвердевшими включениями; 4, 5, 6 — уплощенные и камерные пегматиты; 7 — контракционные трещины отдельности; 8 — тектонические зоны трещин.

зерна кварца, содержащие значительные количества газовой отвердевших и газовых включений, являются более темными, иногда даже черными.

В гранитоидах более ранних интрузивных фаз и в позднеорогенных гранитных массивах, формировавшихся в менее спокойных условиях, газовой отвердевшие включения обнаруживаются труднее.

Наиболее детальные исследования газовой отвердевших и других включений остатков расплавов-растворов проведены нами на Кентском пегматитоносном гранитном массиве Центрального Казахстана, где в апикальной части куполовидного выхода гранитов (под кровлей роговиков) среди камерных пегматитов обнаружено максимальное скопление наиболее крупных включений. Они отмечаются в темных зернах кварца самого позднего пермского интрузивного комплекса, в крупно- и среднезернистых аляскитовых гранитах и в залегающих в них камерных пегматитовых телах. Некоторые исследования газовой отвердевших включений удалось провести в минералах герцинских гранитов и камерных пегматитов в массивах Бектауатинском, Каибском и Акжайляусском (Казахстан), Майдантальском (Тянь-Шань), киммерийских — Адунчолонском и Сахалинском (Забайкалье), в гранитах протерозойского Коростеньского плутона (Украина).

Систематическое изучение включений по отмеченным и многим другим пегматитовым телам позволило установить, что в шлировых и камерных пегматитах газовой отвердевшие включения остатков расплавов наряду с существенно газовыми и жидкими обнаруживаются хорошо и иногда в больших количествах, но лишь в наружных зонах — в аплитах, главным образом в зонах гранулитовой и графической структур. В последней по мере увеличения ихтиоглиптов и перехода в апографическую и пегматоидную структуры резко уменьшается количество и размеры газовой отвердевших включений, но увеличивается количество газовых и явно вторичных газовой-жидких включений. Во внутренних зонах пегматитов — блоковой, а особенно мономинеральных — полевошпатовой и кварцевых обособлений — преобладают газовые, флюидно-газовые, существенно газовые и вторичные жидкие включения. Зафиксировать легко диагностируемых газовой-отвердевших включений остатков расплавов не удалось.

Газовой-отвердевшие включения в гранитах, аплитах и графических зонах пегматитов на 70—80% состоят из твердых фаз — полураскристаллизованных стекол и полностью окристаллизованных магматических минералов и на 20—30% из газовой фазы, представленной од-

ним-тремя пузырьками. Соотношение газов отвердевших фаз в разных включениях в одном образце пород и даже в одном зерне кварца может меняться.

В ихтиоглиптах графических и особенно апографических структур пегматитов увеличивается количество газовой фазы и появляются признаки наличия жидких водных растворов.

Газовые пузырьки в газовой-отвердевших включениях занимают обычно краевое положение. Они имеют округлую шаровидную форму (рис. 2). Газовые пузырьки глубоко входят в кварцевые стенки вакуолей, что свидетельствует о весьма активной роли газовой фазы. В некоторых пузырьках обнаружены кубические кристаллы, очевидно, галита или сильвина.

Для более детального изучения твердых фаз в газовой-отвердевших включениях мы исследовали тонкие пластинки из зерен кварца и шлифы. Установлено, что отвердевшие фазы состоят из раскристаллизованных минералов и полураскристаллизованных стекол (рис. 3).

По данным оптических исследований, полностью раскристаллизованные фазы (минералы) представлены в основном кристаллами и агрегатами кристаллов щелочных полевых шпатов (главным образом калишпатов и альбита) и слюдами типа мусковита и биотита. В некоторых включениях отвердевшие фазы почти целиком представлены кристаллом зональных полевых шпатов (калишпатами с альбитовыми каемками) или слюды. В меньших количествах, но довольно часто присутствуют флюорит и лепидолит или цинвальдит.

Следовательно, в газовой-отвердевших включениях наблюдается концентрация фтора и лития. Особенно характерно присутствие флюорита и литиевых слюд в газовой-отвердевших включениях в зернах кварца из аплитовой и графической зон пегматитов (рис. 3). Кроме отмеченных минералов, можно предполагать наличие в них криолита (кубовидные зернышки с еще более низкими показателями преломления, чем у флюорита). Таким образом, пегматиты являются наиболее благоприятными породами для накопления флюсующих компонентов.

В газовой-отвердевших включениях в кварце гранитов и особенно пегматитов иногда встречаются очень мелкие кристаллы рудных минералов апатита или фторапатита и др. По данным А. В. Громова [5], кроме перечисленных минералов, в газовой-отвердевших включениях в гранитах Кента отмечается наличие кристаллов сфена и циркона.

Наличие полураскристаллизованных стекол более характерно для включений в аплитах, но встречаются они и во включениях в более крупнозернистых гранитах и даже в ихтиоглиптах графических пегматитов. Показатели преломления их меняются от 1,42 до 1,50.

Исследования показали, что полураскристаллизованные стекла представлены алюмосиликатными, богатыми кремнеземом и щелочами агрегатами, в которых присутствуют редкие щелочи и галогены.

Для более детального изучения газовой-отвердевших включений последние прогревались в нагревательных столиках под микроскопом до 500—600°C. При этом почти никаких изменений в них не наблюдалось.

Во избежание разрывов включений высокотемпературные эксперименты по плавлению проводились в автоклавах с давлением в 1000—2500 атм и температуре до 650—900 и даже 1000° через интервалы в 20—50°C для каждой пробы. При заданной температуре образцы выдерживали в течение 2—5 часов, затем охлаждали на воздухе (закалка образцов). Такому прогреванию подвергали как обломки пород,

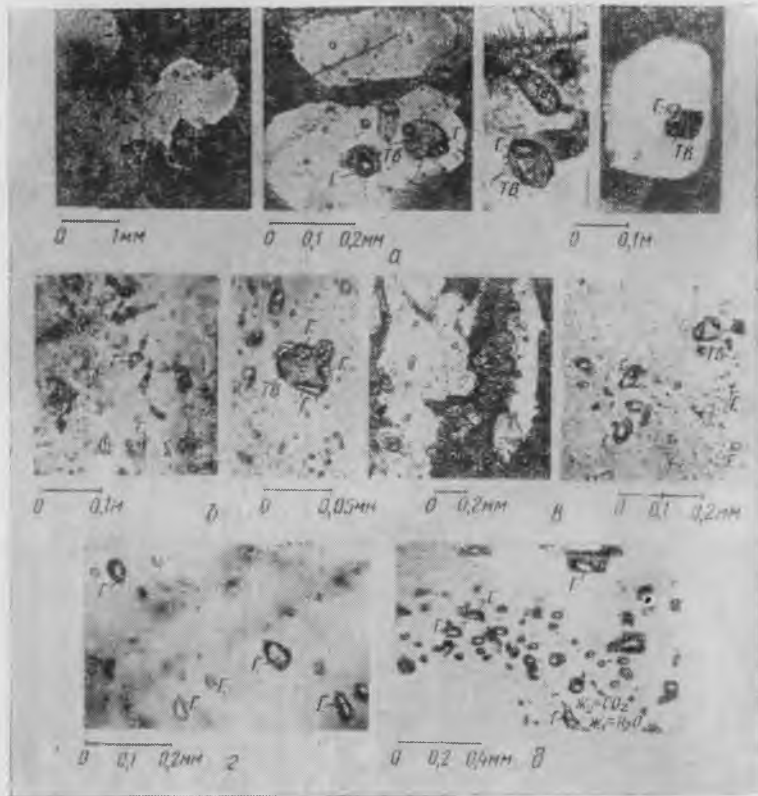


Рис. 2. Газово-отвердевшие и существенно газовые включения в зернах кварца из гранитов и пегматита (Коростеньский плутон). а — во вмещающих гранитах; б — в графической зоневерху пегматита; в — в графической и апографической зоне внизу пегматита; г — верху кварцевого ядра; д — внизу кварцевого ядра. Г — газовая фаза во включениях; ТВ — твердые фазы; Ж — жидкие фазы (водные растворы и углекислота) во включениях.

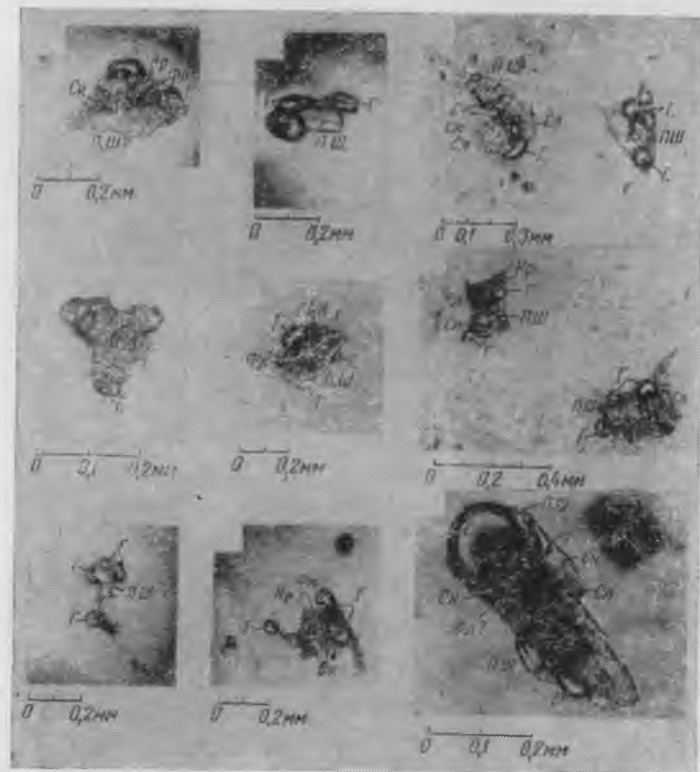


Рис. 3. Газово-отвердевшие включения былых расплавов в кварце аплитов и графического пегматита.

Г — газовая фаза; ПШ — полевые шпаты; Сл — следы; Фл — флюорит; Кр — криолит; Ск — полураскристаллизованные стекла.

так и специально отобранные под микроскопом зерна кварца из эндоконтакта аляскитовых гранитов Кента (рис. 4), а также гранулы гематитового кварца из краевых зон пегматитового тела (аплитовой и графической).

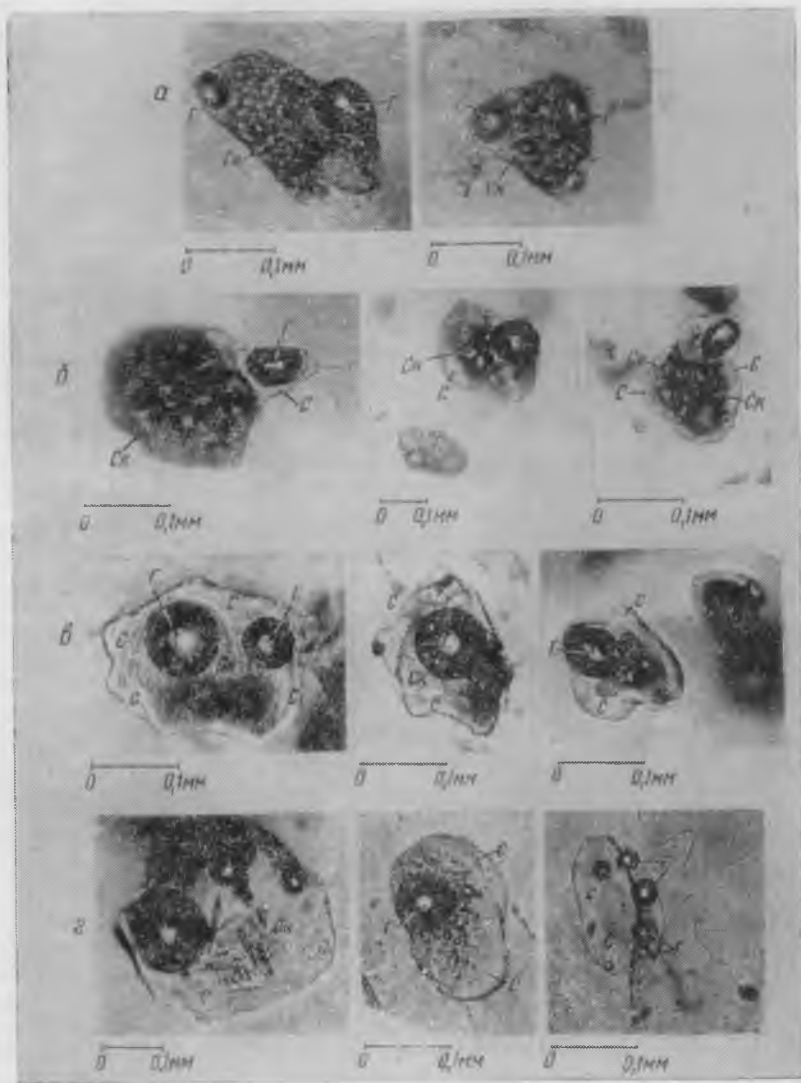


Рис. 4. Газово-отвердевшие включения расплавов в зернах кварца гранитов Кентского массива (Ц. Казахстан).

a — непрогретые; прокаленные: *б* — до 750°, *в* — до 800°, *г* — 850—900°С; *Г* — газовые фазы; *Ск* — полураскристаллизованные стекла и кристаллы минералов (нерасплавившиеся); *С* — новообразованные стекла после прокаливания и закалки; *П* — стекло с большим количеством газовых пузырьков.

Первоначально газово-отвердевшие включения состояли в основном из полураскристаллизованных стекол полностью раскристаллизованных агрегатов и одного-двух газовых пузырьков, занимавших до 20—25% объема вакуолей (рис. 4, *a*). При нагревании до 650—700°С изменений во включениях не наблюдалось.

При температуре 700—750° (прокаливание) происходило плавление полураскристаллизованных агрегатов преимущественно около газо-

вых пузырьков и частично по периферии отвердевших включений с образованием стекол (рис. 4, б). При прокаливании до 780—800°C (рис. 4, в) процесс плавления отвердевших фаз резко усиливался, в результате чего плавилась почти все минералы раскристаллизованных агрегатов. При этом оплавливались также кварцевые стенки вакуолей, особенно около газовых пузырьков (рис. 4, б). Нужно отметить, что более легко и интенсивно происходило плавление газовой-отвердевших включений в гранулах кварца краевых зон пегматита, что свидетельствует о большей их (а следовательно, и исходных пегматитообразующих расплавов) легкоплавкости по сравнению с газовой-отвердевшими включениями остатков расплавов в окружающих гранитах.

Таким образом, экспериментами по плавлению также подтверждается сделанный ранее вывод о том, что в очагах камерных пегматитов вместе с накоплением летучих компонентов сосредотачивались и наиболее легкоплавкие остаточные расплавы. Следовательно, в газовой-отвердевших включениях из пегматитов при продолжительном прокаливании (800—830°C) можно достичь почти полного переплавления всех твердых фаз включений и частично стенок вакуолей. При закалке расплавленные массы переходят в стекло.

При температуре до 850—900°C (рис. 4, г) в течение 3—4 часов продолжается плавление всех твердых фаз и значительное оплавление кварцевых стенок — вакуоли приобретают округлые формы, вероятно, близкие к исходным формам. Интенсивное плавление стенок вакуолей свидетельствует об образовании алюмосиликатных расплавов, богатых кремнеземом.

Важно отметить, что часто вместо одного-трех крупных газовых пузырьков после полного расплавления происходит вскипание расплава — возникает много мелких пузырьков газа, вплоть до образования пеноподобной массы (рис. 4, г). Это свидетельствует об интенсивном и полном растворении первоначальной газовой фазы в образующихся расплавах.

Что же собой представляют газовые фазы в газовой-отвердевших включениях, которые так активно себя ведут? Важно установить истинное соотношение в них легколетучих газов и водных растворов. Для этого из отобранных зерен кварца с газовой-отвердевшими включениями в вакуумной установке В. А. Кормушина [13] производилась вытяжка всех летучих путем разрыва их при нагревании, а далее — замораживание водных растворов (и кислых газов) при воздействии на них твердой углекислоты с этиловым спиртом (—72°C). При этом выяснилось, что среди летучих в газовой-отвердевших включениях, особенно в гранитах, аплитах и графических пегматитах, преобладают не вода и водные растворы (как многие считают), а легколетучие газы (60—80%).

Аналогичные исследования соотношений газов и воды в растворах проводились нами и по существенно газовым и газовой-жидким включениям по вертикальным разрезам почти всех последовательных структурных зон камерных пегматитов. При этом выяснилось, что количество воды и водных растворов преобладает лишь в последующих эманациях — при формировании внутренних мономинеральных зон (кварцевых ядер) и в основном при формировании минерализованных полостей, т. е. при температуре с 750—650°C и ниже. Ранние эманации из гранитных расплавов представлены главным образом легколетучими газами. Эти результаты согласуются с исследованиями А. А. Кадика и Н. И. Хитарова [9, 10] установившими, что вода в кислых алюмосиликатных расплавах интенсивно диссоциирует, начиная с 750—800°C, и особенно при более высоких температурах.

Состав легколетучих газов. Экстракции и анализы газов из гранитов, аплитов и пегматитов проводились валовым способом вначале под руководством М. Г. Гуревич и И. М. Овчинникова [8], а позже М. М.

Элинсон в вакуумных мельницах, а в последнее время из отобранных зерен кварца в специальной вакуумной установке — микродегазаторе (М. М. Элинсон). Пробы в вакуумных установках дробили до муки, а затем определяли удельное газосодержание. Анализы проводили на CO_2 , H_2S , H_2 , C_2 , CO , углеводороды, группу инертных газов ($\text{He} + \text{Ne}$ и $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$), а по разности вычисляли содержание азота. Для контроля проводили контрольное дробление и анализы и экстрагирование газов из одной и той же пробы на разных установках (см. таблицу).

Состав газов, включенных в минералах гранитов, аплитов и пегматитов, объем. %

Характер образца, место взятия	Образец	Содержание газа, см ³ /кг	H_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и др. кисл. газы	CO	O_2	CH_4	$\text{He} +$ $+\text{Ne}$	$\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$	N_2
Кентский массив (по М. М. Элинсон и М. Г. Гуревич)										
Граниты крупно- зернистые аляс- китовые	30	38,0	17,8	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,09	72,21
Аплиты пегматита	32	18,3	76,6	Сл.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,50	23,0
Кварц ядра пегма- тита	56	82,8	85,0	3,1	0,0	0,0	0,0	0,001	0,054	11,8
Морион пегматита	32	44,5	64,1	Сл.	0,0	0,0	0,0	0,015	0,012	35,0
Коростеньский плутон (по М. М. Элинсон)										
Граниты средне- овоидные	46	54,15	48,4	20	0,0	0,0	0,0	0,08	0,0	31,6
Кварц ядра пегма- тита	46	96,1	60,0	7,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	32,1
Морион пегматита	46	165,1	5,3	93,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,37	1
Майдантальский массив (по М. М. Элинсон и В. С. Полюковскому)										
Гранит розовый крупнозернистый		92,5	11,2	25,2	0,0	0,0	1,4	0,0	1,40	60,8
Гранит порфиро- видный		159,5	6,3	3,0	0,0	0,0	3,0	0,0	2,80	84,9
Кварц сотовый, пегматитовое те- ло		62,3	40,8	19,0	0,0		0,0	0,042	1,90	38,26
Морион пегматита		163,0	3,75	10,2	0,0	0,0	10,75	0,004	0,95	74,4

Анализы показали, что среди легколетучих газов в газовой-отвердевших и газовых включениях в гранитах и аплитах преобладают H_2 , CO_2 иногда с другими кислыми газами, а также азот. В повышенных количествах по сравнению с атмосферным присутствуют инертные газы, особенно аргон, иногда отмечается наличие углеводородов.

При изучении гранитов и пегматитов протерозойского Коростеньского плутона В. А. Калюжный [11] и З. И. Ковалишин [12] установили, что главными в них являются азот, водород и углекислота; отмечается также повышенное содержание предельных углеводородов и небольшое количество сероводорода. Характерно для этих гранитов, залегающих среди основных пород (габбро-лабрадоритов), и частично для Майдантальских, залегающих среди известняков, повышенное количество углекислоты, а по мере приближения к внутригранитным пегматитовым телам и в самих телах — пониженные содержания водорода и азота. Количественно преобладает углекислота над остальными газами в наиболее поздних зонах камерных пегматитовых тел — минерализованных полостях. Вероятно, максимальное выделение углекислых газов из гра-

нитных расплавов происходило в более поздние стадии становления гранитов и пегматитов, а водорода — в более ранние.

В отличие от описанных выше плутонов в Кентском, Бектауатинском и других гранитных массивах, залегающих среди кислых пород (песчаников, кислых эффузивов и др.), подобного соотношения и смены состава газов не наблюдается. Увеличивается роль водорода в гранитах и внутренних зонах камерных пегматитовых тел, особенно в их верхних частях. Очевидно, окружающие породы рамы при их активном взаимодействии с внедрившимся гранитным расплавом играли важную роль в газовом режиме гранитов. Присутствие большого количества водорода, и главным образом в ранних эманациях гранитных расплавов, подтверждается многими исследователями.

Обилие минеральных соединений галогенов, щелочей и редких щелочей в отвердевших фазах и особенно в поздних интрузивных магматогенных фазах (в пегматитах), а также легкостворимых галогенидов в солевом составе включений [6, 7, 11, 15] свидетельствует о существенной роли галогенов и их галогенидных соединений. Важную роль играли также редкие щелочи и их летучие соединения.

Таким образом, при прокаливании и плавлении газовой-отвердевших включений, а следовательно, и в первоначальных магматических расплавах и магматогенных растворах, большую роль играли водород, азот, углекислота и их соединения, галоиды, соединения щелочных металлов и редких щелочей, а также вода.

Эксперименты ряда исследователей [14, 16, 17, 18, 19] показали, что смесь летучих, присутствующая в газовой-отвердевших включениях, особенно при повышенных температурах — прекрасный плавление гранитов. При температурах выше 700—750°C и повышенных давлениях лучшими плавнями являются фтор вместе с водой, литий, а также их соединения. При небольших количествах (0,16%) этих компонентов в присутствии воды и больших давлениях (2750 бар) температура плавления гранитов падает до 600°C и ниже.

Малоактивные водород и азот при нормальных условиях дневной поверхности, высоких температурах и повышенных давлениях являются активными элементами, способными переносить многие компоненты, и хорошими плавнями. Характерно, что в присутствии водорода при близмагматических температурах и давлениях хорошо растворяются и транспортируются различные петрогенные элементы (Si, Al, щелочи и др.), но не тяжелые металлы. Водород в таких условиях становится весьма активным восстановителем тяжелых металлов и препятствует переносу последних в виде других летучих соединений.

Как показали наши эксперименты по плавлению газовой-отвердевших включений, в присутствии зафиксированных в этих и в существенно газовых включениях летучих компонентов при близмагматических температурах и повышенных давлениях первыми плавятся галогенидные минеральные соединения (флюорит, криолит, галит и др.), затем минеральные соединения щелочных металлов (натриевые и калиевые полевые шпаты и др.) и особенно редких щелочей (литиевых слюд и др.). Далее происходит плавление кварца, а при более высоких температурах — цветных минералов. Характерно, что пылевидные зернышки рудных веществ, которые удалось зафиксировать в газовой-отвердевших включениях, плавятся еще в начальные стадии и входят в состав легкоплавких дифференциатов алюмосиликатных расплавов.

На основании проведенных нами опытов в цилиндрических автоклавах, заполненных водными растворами различных солей и газами при заданных температурах и давлениях, установлено, что наименьшими температурами плавления оказались те, при которых использовались наиболее флюирующие фторидные солевые растворы, особенно при повышенных давлениях. При давлениях в 2000—2500 атм и температуре

750—800°C отмечалось начальное, но довольно интенсивное плавление акцессорного флюорита, альбита, кварца, рудных минералов, несколько меньшее — калиевых полевых шпатов; слабо плавилась цветные минералы. При 850°C переплавлялись в стекла почти весь кварц, альбит и большая часть калиевых полевых шпатов. Интенсивно плавилась цветные минералы. Эти опыты по плавлению подтверждают возможность широкого развития в природе не только кристаллизационной, но и эманационной дифференциации, приводящей к петрохимической и рудной специализации последующих порций расплавов, и главным образом остаточных расплавов-растворов.

В результате изложенного выше можно сделать следующие выводы.

1. Газово-отвердевшие включения в минералах гранитов, аплитов и пегматитов представляют собой консерваты первоначальных расплавов и расплавов-растворов, из которых формировались включающие их минералы. Всестороннее изучение газово-отвердевших включений позволяет познать термодинамические и физико-химические условия дифференциации и формирования различных магматических образований, а также природу наиболее ранних постмагматических производных.

2. Судя по включениям в минералах краевых зон пегматитов, они образовались из легкоплавких остаточных расплавов, содержащих большое количество летучих компонентов. Увеличение доли летучих в газово-отвердевших включениях по мере перехода от графических структур к алографическим, пегматоидным и блоковым позволяет предполагать, что в формировании внутренних, наиболее дифференцированных зон пегматитов основное участие принимали летучие.

3. Последовательное изменение агрегатного состояния и состава газово-отвердевших включений по мере перехода к более поздним интрузивным фазам и фациям и особенно к пегматитам и внутренним их зонам происходит за счет накопления в остаточных расплавах флюсующих летучих и наиболее легкоплавких минеральных и полураскристаллизованных агрегатов. Избирательное действие в расплавах летучих и различие в температурах плавления минеральных компонентов и расплавов развивает эманационную дифференциацию, которая стимулирует ту закономерную смену магматических пород с образованием кислых интрузивных комплексов, которая наблюдается почти во всех регионах развития серий гранитоидных пород.

Вместе с увеличением в расплавах легколетучих и легкоплавких компонентов происходит их обогащение редкими металлами. Благодаря эманационной дифференциации возникают очажки наиболее легкоплавких остаточных расплавов-растворов, из которых в спокойных условиях формируются зональные камерные пегматиты, а в случае их инъекций в трещины — жильные аплиты и жильные пегматиты.

4. Опытами по плавлению газово-отвердевших включений установлена сильная растворимость летучих (20% и более) в легкоплавких алюмосиликатных расплавах. Среди ранних эманаций главную роль играла не вода и водные растворы, характерные для рудных стадий кристаллизации, а легколетучие газы и их соединения.

Среди легколетучих в ранние стадии дистилляции активную роль при высоких температурах и давлениях, кроме азота и нитридных соединений, галогенидов, кислых газов и др., играл также водород и его соединения. Кроме выполнения роли сильных плавней, летучие выносили различные компоненты из кристаллизующихся магматических пород и участвовали в образовании рудных тел с различными полезными ископаемыми. Однако водород и его соединения (сильные восстановители) препятствовали эманационному выносу из расплавов многих тяжелых металлов. Поэтому высокотемпературные магматогенные образования (например, основные зоны пегматитов, наиболее ранние стадии минерализации грейзенов и др.) лишены промышленных концентраций

тяжелых металлов. Перенос и промышленная концентрация тяжелых металлов происходили лишь при некотором понижении температур, т. е. в период, когда повышается роль водных растворов и резко падает активность водорода и гидридных соединений как восстановителей.

Следовательно, более детальные исследования газовой-отвердевших включений помогут решить сложнейшие вопросы дифференциации и рудной специализации магматических комплексов, условий формирования ранних магматогенных месторождений и синтеза ряда ценных минералов.

Л и т е р а т у р а

1. Бакуменко И. Т. О первичных включениях в магматогенных минералах и начальных экспериментах с ними. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», М., Изд-во «Наука», 1965.

2. Бакуменко И. Т. О процессах образования высокотемпературных зон пегматитов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.

3. Валяшко В. М., Когарко Л. Н. и др. Исследование включений в Хибинских апатитах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, М., Изд-во «Наука», 1968.

4. Громов А. В., Крестин Е. М. О магматических включениях в породообразующих минералах никеленосных трапповых интрузивов. ДАН СССР, т. 175, № 2, 1967.

5. Громов А. В. Затвердевшие первичные включения в минералах гранитов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, М., Изд-во «Наука», 1968.

6. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.

7. Захарченко А. И. О пегматообразующих расплавах-растворах и основных путях и стадиях формирования пегматитов. Тезисы докл. II Всесоюз. совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1965.

8. Захарченко А. И., Москалюк А. А. и др. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорито-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов гранитного массива Кент. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов», М., Изд-во «Недра», 1966.

9. Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров воды. В сб.: «Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений», М., Изд-во АН СССР, 1965.

10. Кадик А. А., Хитаров Н. И. Возможные пределы некоторых видов массообмена с магмой. «Геохимия», 1966, № 9.

11. Калужный В. А. Исследование состава и зависимость температура-давление газовых включений в минералах пегматитов Воьлини. Тр. VII совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии (тезисы). Львов, 1964.

12. Ковалишин З. И. Характеристика газовых компонентов некоторых пегматитов Воьлини. В сб.: «Исследование природного и технич. минералообразования». М., Изд-во «Наука», 1966.

13. Кормушин В. А. Вакуумная установка для термометрических исследований минералов с полуавтоматической регистрацией результатов. Тезисы докл. на II Всесоюз. совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965.

14. Краускопф К. Ф. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. В сб.: «Проблемы эндогенных месторождений», вып. 3, М., 1966.

15. Москалюк А. А. Исследование включений растворов в минералах и породах. Информ. сборник ВСЕГЕИ, № 50, Л., ОНТИ, 1961.

16. Хитаров Н. И., Арсеньев Р. В., Лебедев Е. Б. Опыты по плавлению гранитов в присутствии воды. «Геохимия», 1957, № 5.

17. Шефер Г. Химические транспортные реакции (перевод с немецкого). М., Изд-во, «Мир», 1964.

18. Щербина В. В. Значение форм переноса химических элементов в образовании руд. В сб.: «Геология рудных месторождений», М., Изд-во АН СССР, 1966.

19. Willie P. G., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate containing two volatile components. Part III, Amer. Journ. of Sci 1964.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОКРОВОВ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД

Температура изливающихся лав и выброшенных из кратеров обломков, по данным непосредственных измерений, варьирует от 550° до 1300°C. Важное значение в выяснении температур образования пород имеют экспериментальные исследования, моделирующие эндогенные процессы. Ю. С. Геншафт, В. В. Наседкин и др. [3] экспериментально изучили кристаллизацию базальта при температурах 800—1300°C.

Температуры образования пород палеовулканических формаций можно определять только косвенно. Одним из методов их оценки является метод минералотермометрического анализа — декрепитация.

Мы изучали только температуру декрепитации первичных включений в кварце вулканогенных пород Северной Осетии и определяли относительные температурные условия образования и преобразования этих пород.

Геолого-структурная, петрографическая и минералогическая характеристика вулканогенных пород Северной Осетии приведена в работах многих исследователей [1, 2, 7, 8]. По этим данным вулканогенная формация, вмещающая свинцово-цинковые месторождения, состоит из трех толщ: 1) нижней, эффузивной, сложенной альбитофирами и кварцевыми альбитофирами; 2) средней, пирокластической, представленной кварцевыми порфиритами, их туфами и агломератами; 3) верхней, состоящей из туфопесчаников и туфов порфиритов.

Декрепитационному анализу подвергнуты образцы кварцевых альбитофиров и кварцевых порфиритов нижней и средней толщ по долине р. Ход-дон, Ногкау и Малый Ход. Для изучения включений в кварце вулканогенных пород изготавливали препараты, представляющие собой пластинки толщиной 0,3—1 мм. Анализ проводили в автоматическом декрепитометре РУД-1 [9]. Нагревание осуществляли до 1000° со скоростью 10° в минуту. Навеска составляла 1—2 г, размер зерен соответствовал 0,25—0,50 мм.

Среди включений в кварце кварцевых альбитофиров и кварцевых порфиритов установлены три группы: затвердевшие, газовые и жидкие.

Многообразные по морфологии первичные затвердевшие включения представлены в основном вулканическим стеклом. Наиболее часто встречаются двухфазовые включения с системой: вулканическое стекло — газ.

Первичные газовые включения наблюдаются по зонам роста вкрапленников кварца. Для кварцевых порфиритов характерны включения сухих газов, а для кварцевых альбитофиров — существенно газовые, содержащие 5—10% (по объему) жидкой фазы.

Вторичные газовые включения представлены главным образом существенно газовыми включениями с постоянным соотношением фаз: Г—80—85%, Ж—15—20% объема. Они гомогенизируются в газовой фазе по II типу при температурах 373—438°C. Среди вторичных жидких включений, приуроченных к микротрещинам, наиболее широко распространены двухфазовые включения. Соотношение в них газовой и жидкой фаз изменяется от 1:3 до 1:10. Эти включения гомогенизируются по I типу при температурах 103—154° и 232—316°C.

Вторичные газовые и жидкие включения в кварце вулканогенных пород обусловлены проявлением в районе гидротермальных процессов. Нами исследованы только первичные включения. Особенно интересны для проведения экспериментов двухфазовые включения, состоящие из вулканического стекла и нескольких газовых пузырьков.

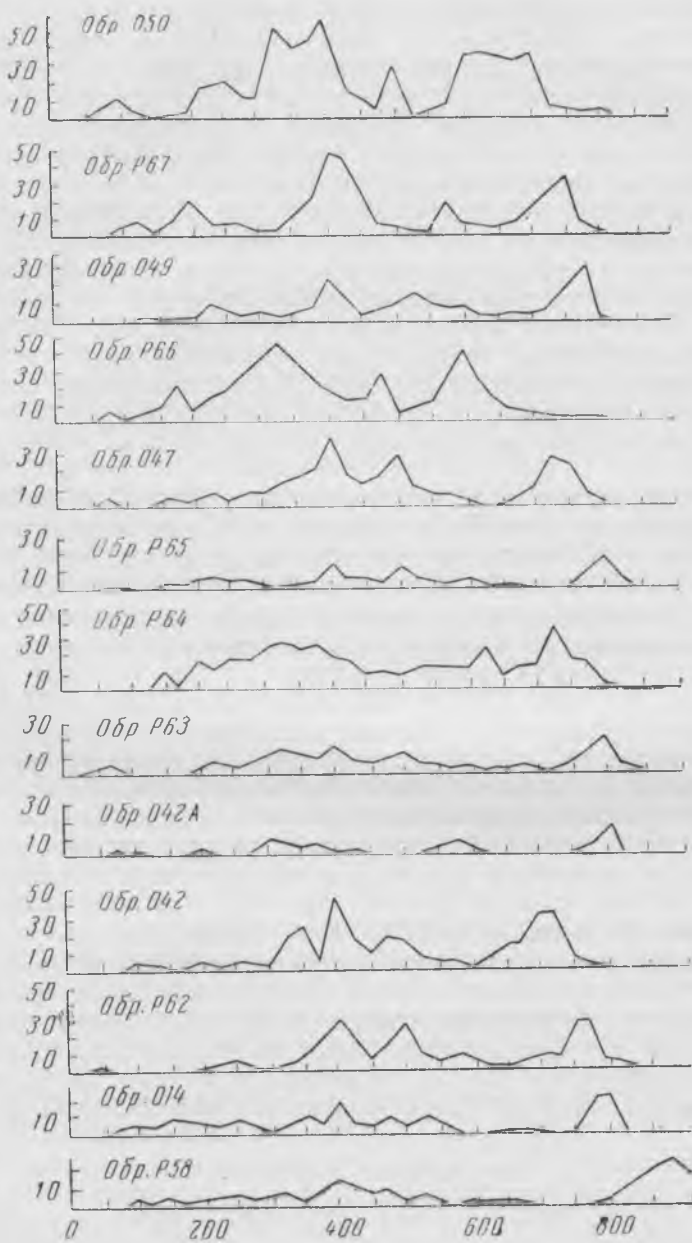


Рис. 1. Декрептограммы кварца вулканогенных пород по раз-
резу р. Ход-дон

Н. П. Ермаков [6] указывает, что вследствие вязкости и быстроты охлаждения расплава пузырьки не успевают соединиться в один газовый пузырек, чего можно достичь искусственным нагреванием. Поэтому «температура подобной гомогенизации включений стекла, ввиду того, что они сохранили летучие, дает нам, по-видимому, нижний предел температуры лавы, в которой кристаллизовались вкрапленники».

При изучении включений в кварце под микроскопом до и после его нагревания установлено, что растрескивание первичных включений происходит при очень высоких температурах (600—1000°). Растрескивание первичных включений дает самые высокотемпературные пики (обычно четвертого и пятого порядков) на декрептограммах (рис. 1).

Мы не придаем температурам растрескивания первичных включений значения истинных температур излившихся лав, а считаем их только относительными температурами, которые характеризуют относительные термодинамические условия образования минералов (кварца) из магматических расплавов. Возможно, что в определенной степени температуры максимумов растрескивания первичных включений близки к начальным температурам образования эффузивов. По литературным данным истинные температуры извержений андезито-дацитовых лав колеблются в пределах 750—900°. Полученные нами температуры максимумов растрескивания первичных включений в кварце вулканогенных пород андезитового состава близки к этому температурному интервалу.

Для характеристики термодинамических условий образования лавовых покровов нами отобраны образцы из подошвы, середины и кровли покровов, выделенных по геологическим данным. Всего изучено 18 покровов. Извлеченный из образцов кварц подвергался декрепитации.

На декрептограммах (см. рис. 1) кварца вулканогенных пород четко вырисовываются несколько пиков, отвечающих следующим температурам максимумов растрескивания: 1) 50°, 75—100°, 100—150°; 2) 175°, 200°, 225—250°; 3) 300—350°, 375—400°; 4) 425—475°, 500—550°; 5) 600°, 650—700°, 800—900°. Первый максимум отвечает разрыву включений с углекислотой, второй и третий пики соответствуют растрескиванию вторичных газово-жидких включений, а четвертый пик характеризует разрыв вторичных существенно газовых включений. Определенной закономерности в изменениях температур растрескивания вторичных включений по отношению к кровле и подошве покровов лав не установлено. Наличие этих включений обусловлено наложенными гидротермальными изменениями вулканогенных пород.

Пятый пик в декрептограммах отвечает разрыву первичных высокотемпературных включений. После пятого максимума растрескивания при нагревании образцов свыше 1000° декрепитация полностью прекращается. По данным всех измерений построена статистическая кривая декрепитации (рис. 2), выполненная в координатах: температура максимума декрепитации — число замеров. На этой кривой вы-

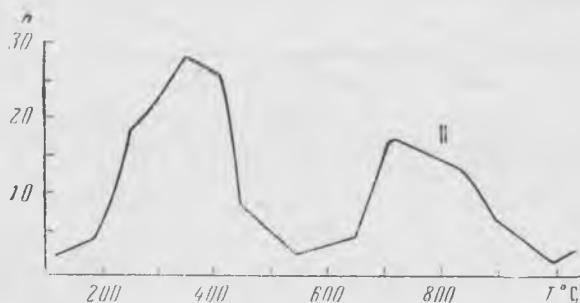


Рис. 2. Статистическая кривая декрепитации кварца вулканогенных пород

n — число замеров; T — температура максимумов декрепитации.
I — вторичные включения; II — первичные включения.

явлено два пика, показывающих, что наибольшее число включений взрываются при температурах 250—450° и 650—900°. Пик I характеризует декрепитацию вторичных включений, а пик II — декрепитацию первичных включений.

При анализе характера декрепитации первичных включений в разрезе покровов вулканогенных пород были установлены некоторые закономерности. В покровах кварцевых альбитофиров, залегающих в низах вулканогенной формации (разрез по р. Ход-дон), отмечаются наиболее высокие температуры декрепитации первичных включений. В каждом покрове по направлению снизу вверх происходит последовательное падение температур максимумов растрескивания первичных включений в кварце от 920—800° до 725—750°С.

В покровах кварцевых порфиритов, залегающих в средней части формации, наблюдается аналогичное падение температур растрескивания первичных включений по направлению от подошвы к кровле каждого покрова.

Установлено, что температура декрепитации кварца в каждом вышележащем покрове ниже, чем температура декрепитации в подстилающих покровах. Таким образом, отмечается падение температур растрескивания первичных включений по направлению снизу вверх по общему разрезу вулканогенной формации. Максимальные температуры (у подошвы покровов) изменяются от 920° до 650°, а минимальные (у кровли покровов) — от 750 до 572°.

Перепад температур растрескивания первичных включений на границах покровов можно использовать в целях стратиграфического выделения покровов, а также установления кровли и подошвы покровов в тектонически сложных районах.

Температуры максимумов растрескивания первичных включений в кварце вулканогенных пород ход-донского разреза превышают на 80—150°С температуры декрепитации пород малоходского разреза, что, возможно, обусловлено большей удаленностью покровов р. Малый Ход от жерла вулкана, находящегося приблизительно в верховьях р. Ход-дон.

Учитывая падение температур изливающихся лав по мере удаления от очага извержения, измеряя температуры максимумов растрескивания первичных включений и составляя карты изодекрепитации, можно находить положение жерл вулканов в областях палеовулканогенных формаций.

При анализе декрептограмм установлена еще одна важная закономерность, выражающаяся в том, что в каждом отдельном покрове по направлению от подошвы к кровле последовательно увеличивается интенсивность растрескивания первичных включений, обусловленная, вероятно, увеличением количества включений в прикровельных частях покровов. В низах покровов количество импульсов, характеризующее интенсивность растрескивания первичных включений, составляет 16—40, а в прикровельной части 80—197 на 1 г навески.

В направлении от подошвы к кровле покровов увеличивается также количество включений в кварце вулканогенных пород, в низах покрова общее количество включений составляет 60—220, а в верхах возрастает до 410—850. Снизу вверх в покрове возрастают и потери при прокаливании кварца, в низах они не превышают 0,06%, а в прикровельной части достигают 0,14—0,19%. Это связано с увеличением количества газовой-жидких включений в кровле покровов.

Приведенные данные получены при декрепитации кварца. Однако подготовка проб и выделение кварца из вулканогенных пород — процесс трудоемкий [12]. В связи с этим параллельно проводился декрепитационный анализ пород из тех же проб, в которых изучался кварц.

Анализ и сопоставление декрептограмм пород с аналогичным декрептограммами кварца показали, что полученные результаты очень близки между собой. Температуры максимумов растрескивания аналогичны, лишь в некоторых случаях несколько увеличивается их интервал. Понижается общая интенсивность растрескивания, что обуславливает четкость пиков. Таким образом, те закономерности, которые обнаружены при декрепитации кварца, выявляются и при декрепитации кварцсодержащих пород.

На основании проведенных исследований установлено, что по направлению от подошвы к кровле каждого покрова кварцсодержащих вулканогенных пород происходит последовательное падение температур максимумов растрескивания первичных включений в кварце и одновременно увеличение интенсивности их растрескивания. Изучение этих параметров позволяет «отбивать» отдельные покровы и потоки, т. е. расчленять вулканогенные породы по относительным температурам их образования.

Для расчленения вулканогенных пород и выявления жерл вулканов рекомендуется производить массовое изучение декрепитации пород с составлением карт в изолиниях температур и интенсивности растрескивания, а по контрольным разрезам изучать декрепитацию кварца. В совокупности с другими методами декрепитационный анализ и изучение включений могут быть использованы для расчленения «немых» вулканогенных формаций, что имеет большое практическое значение.

Л и т е р а т у р а

1. Ажгирей Г. Д., Ефремов Г. М. Геолого-структурные особенности района полиметаллических месторождений Северной Осетии. В сб. «Природные ресурсы Сев. Осетии, АССР», Изд-во АН СССР, 1950.
2. Азизбеков Ш. А., Амирасланов А. А. и др. Геология свинцово-цинковых месторождений Кавказа и закономерности их размещения. Госгеолтехиздат, 1962.
3. Геншафт Ю. С., Наседкин В. В., Рябинин Ю. Н., Петров В. П. Кристаллизация базальта при давлении 25 кбар и температурах от 800 до 1300°C. «Сов. геология», 1965, № 8.
4. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
5. Ермаков Н. П. Значение исследований включений в минералах для теории рудообразования и учения о минералообразующей среде. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, 1957.
6. Ермаков Н. П. Микровключения в минералах — источник научной информации о физико-химических условиях глубинного рудообразования. В сб. «Минер. термометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
7. Кобленц Э. Л., Кузнецов А. Г. Литологический контроль оруденения в «Новой рудной зоне» Садопского месторождения. «Изв. высш. учебн. завед.», 1964, № 8.
8. Лебедев А. П. Юрская вулканогенная формация Центрального Кавказа. Тр. Ин-та геол. наук, вып. 113, петр. серия (№ 33), 1950.
9. Родзянко Н. Г., Труфанов В. Н. Определение температурного режима и последовательности минералообразования методом декрепитации. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 93, вып. 6, 1964.

Филиал Новочеркасского политехнического института

А. В. ГРОМОВ, В. М. СМЕРТЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ВО ВТОРИЧНЫХ АЛЬБИТАХ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ

Альбит является одним из распространенных минералов в гранитах и графитных пегматитах, слагаая существенную часть объема гранитных пород и пегматитовых зон полевошпатового и кварц-полевошпатового состава. В редкометальных пегматитах он слагает самосто-

тельные зоны в парагенезисе с кварцем, мусковитом, сподуменом и другими минералами.

Различные исследователи неодинаково определяют место альбита и альбитизации в ходе становления пегматитов. Большинство авторов [11, 12] считают, что альбит образуется только в пневматолит-гидротермальные стадии в результате натрового метасоматоза, другие признают возможность его кристаллизации из остаточного расплава [10].

Изучение условий образования альбита по включениям минералообразующих сред может существенно помочь выяснению многих моментов генезиса пегматитов.

Сведения о температурах образования альбита, известные нам из литературы [7, 9], получены при изучении включений в нем в основном методом декрепитации. Г. И. Шешулин [13] изучал включения в альбите из сподуменовых пегматитов методом гомогенизации. Гомогенизация включений происходила в жидкую фазу при температуре 470—455°C.

Для изучения вторичных альбитов из пегматитов нами были отобраны образцы пегматитовмещающих гранитов, мономинерального альбита и альбита с реликтами микроклина из блоковых зон пегматитов Баянаульского, Котур-Кызылтауского, Кентского и Бектауатинского гранитных массивов Центрального Казахстана. Исследование пластин толщиной около 0,1—0,3 мм показало, что в альбитах из пегматитоносных аляскитовых гранитов Центрального Казахстана газожидкие включения распространены довольно широко. Распределение их в зернах альбита, как правило, неравномерное. Основная часть включений расположена вблизи интерстиционных трещинок, вдоль которых развивается альбит. По направлению к центральным частям замещаемых индивидов калиевого полевого шпата количество газожидких включений резко уменьшается. Такое расположение включений объясняется, по нашему мнению, двойственной природой метасоматических замещений — инфильтрационной и диффузионной.

Альбит, образовавшийся при фильтрации растворов вдоль границ зерен и трещинок, содержит газожидкие остатки материнской среды, в то время как альбит диффузионного происхождения лишен их. Размеры включений незначительны, не превышают 2—5 мк. Лишь отдельные из них достигают 15—25 мк. Практически все изученные нами включения, не считая небольшого числа аномальных, относятся к двухфазовым и газожидким, в которых газовая фаза занимает от 15 до 25%.

Мы проводили термометрический анализ включений с точно установленным первичным или мнимовторичным происхождением. К ним относятся первичные газожидкие включения, располагающиеся в одиночку или группами по зонам роста альбита, а также мнимовторичные включения в залеченных трещинках последнего.

Всего проведено более 60 замеров температур гомогенизации первичных и мнимовторичных включений в альбитах из гранитов массивов Бектау-Ата, Кент, и Баян-Аул (см. таблицу).

Из приведенной таблицы видно, что температуры гомогенизации первичных и мнимовторичных включений во вторичных альбитах из пегматитоносных гранитов различных массивов Центрального Казахстана очень близки друг к другу. Во всех наблюдавшихся нами случаях гомогенизация происходила в жидкую фазу, т. е. растворы, из которых образовался вторичный альбит, были жидкими гидротермальными [4]. Это приводит к выводу о том, что характерные для хрусталеносных гранитоидов процессы альбитизации при формировании интрузивов протекали в сходных температурных условиях в результате взаимодействия выкристаллизовавшихся из расплава кристаллов калиевого полевого шпата с обогащенными натрием остаточно-магмати-

Температуры гомогенизации первичных и мнимовторичных включений
в альбите из гранитов и пегматитов Центрального Казахстана

	Местонахождение (массив)	Количество замеров	Объем газовой фазы, %	Температура гомогенизации		
				минимальная	максимальная	средняя
Граниты	Бектау-Ата	18	15—25	280	320	309
	Кент	34	20—25	295	335	322
	Баян-Аул	12	15—20	290	340	327
Блоковая зона на пегматитов	Бектау-Ата	7	Около 20	300	330	318
	Кент	12	15—25	280	340	321
	Баян-Аул	24	15—20	285	335	320

ческими водными растворами на определенной стадии охлаждения последних. Некоторый разброс температур гомогенизации (40—50°C) свидетельствует о том, что замещение калишпата альбитом происходило при постепенном снижении температуры минералообразующих постмагматических растворов.

Включения во вторичных альбитах, отобранных из блоковых зон хрусталеносных пегматитов различных массивов, по своему фазовому составу, состоянию и температурам гомогенизации идентичны включениям в альбите из гранитов. Средняя величина температуры гомогенизации по данным 43 измерений (см. таблицу) составляет около 320°C, а интервал температур гомогенизации — от 280 до 340°C.

В альбите из блоковой зоны некоторых пегматитов Баянаульского гранитного массива обнаружены мельчайшие (5—10 мк) раскристаллизованные включения расплава, аналогичные описанным ранее [2, 3]. Форма их грубоизометричная, состав полиминеральный. Среди минералов-узников определен только кварц, составляющий 40—60% выполнения включения. Остальные минералы не диагностированы из-за малой величины выделений и неполной прозрачности препаратов. Вероятно, большая их часть представлена полевым шпатом. Газовый пузырек трудно различим, иногда совсем отсутствует. По расположению в кристаллах альбита эти включения должны быть отнесены к первичным. Не вызывает сомнения и первичность описанных выше газожидких включений в тех же альбитах.

По нашему мнению, раскристаллизованные включения были захвачены в виде капелек материнского магматического расплава кристаллами калиевого полевого шпата и сохранились в виде реликтов в альбите после метасоматического замещения последним микроклина, причем включения эти были несколько изменены (альбитизированы минералы-узники, представленные калишпатом, деформированы или уничтожены газовые пузырьки). Сохранность раскристаллизованных включений обусловлена их существенно кварцевым составом. Необходимо выделить эти включения в особую группу «реликтовых» аномальных включений и учитывать их особенности при генетических исследованиях минералов магматического и метасоматического происхождения.

Таким образом, результаты проведенных нами исследований позволили сделать следующие выводы,

1. Вторичные альбиты, замещающие калиевые полевые шпаты в хрусталеносных пегматитах и вмещающих их гранитах, образуются из жидких гидротермальных растворов. Содержащиеся в них газожидкие включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах 280—340°C, которые можно без учета поправок на давление принять за минимально возможные температуры альбитизации. Это подтверждается тем, что в парагенезисе с вторичным альбитом в пегматитах часто наблюдаются дымчатые кварцы и морионы, образующиеся при температурах 250—400°C и давлениях в 200—400 атм [1, 5, 6]. А. Г. Малышев [8] экспериментально осуществил альбитизацию микроклина из графического пегматита в 6%-ном растворе соды, которая прошла также при близких температурах — около 300°C (давление 290 атм).

2. Наличие «реликтовых» раскристаллизованных включений в относительно прозрачном альбите, заместившем непрозрачный блоковый микроклин, указывает на то, что блоковые кварц-полевошпатовые зоны (и их аналоги — полевошпатовые, пегматоидные зоны) пегматитов малых глубин образовались путем кристаллизации остаточного расплава-раствора, так же как и графический пегматит [1], а не путем перекристаллизации последнего.

Литература

1. Бакуменко И. Т. Закономерные кварц-полевошпатовые сростания в пегматитах и их генезис. Изд-во «Наука», 1966.
2. Громов А. В. Затвердевшие первичные включения в минералах гранитов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
3. Громов А. В. Включения минералообразующих сред в интрузивных горных породах и возможности их использования при поисковых работах. Автореферат канд. диссерт. М., 1968.
4. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1950.
5. Ермаков Н. П. Состояние и деятельность флюидов в гранитных пегматитах камерного типа. В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Докл. сов. геол. на XXII сес. Междунар. геол. конгр., 1965.
6. Захарченко А. И. Внутригранитные пегматиты и особенности их формирования. В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Докл. сов. геол. на XXII сес. Междунар. геол. конгр., 1965.
7. Калита Е. Д., Кудачова Л. П. Изучение кварца и других минералов из пегматитов методом растрескивания. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов». Изд-во «Недра», 1966.
8. Малышев А. Г. Особенности строения и формирования «Тарбагатайского» гранитного плутона и его хрусталеносных пегматитов. Автореферат канд. диссерт. М., 1968.
9. Недашковский П. Г. Применение метода декрепитации для расшифровки стадийности минералообразования метасоматических месторождений. Сообщ. Дальневост. фил. СО АН СССР, вып. 14, 1961.
10. Недумов И. Б. Особенности генезиса редкометальных пегматитов одного из полей Сибири. В сб.: «Редкие элементы в пегматитах», Тр. ИМГРЭ, вып. 8, Изд-во АН СССР, 1962.
11. Солодов А. Н. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.
12. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. VI, Изд-во АН СССР, 1960.
13. Шешулин Г. И. К вопросу о газожидких включениях в минералах сподуменовых пегматитов. В сб.: «Геология месторождений редких элементов», Госгеолтехиздат, вып. 9, 1961.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Московский геологоразведочный институт
им. С. Орджоникидзе*

М. М. ЭЛИНСОН, Э. С. АЛЕКСАНДРОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВ ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ В МАЛЫХ
ОБРАЗЦАХ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Разработанная нами методика позволяет исследовать состав газовой фазы из включений в образцах минералов и горных пород весом 0,2—1,5 г. Метод использования малых навесок расширяет возможности исследования, позволяет выделить наиболее однородные участки на изучаемом объекте. Особенно ценен он в тех случаях, когда для определения состава газовой фазы включений не могут быть применены разработанные ранее методики. Так, для применения метода изучения состава индивидуальных включений путем раздавливания их в жидкости под микроскопом и воздействия на выделившийся газовый пузырек селективных поглотителей лимитирующим фактором является размер включений, ибо манипуляции с малыми включениями технически трудны. При измельчении образца в шаровой вакуумной мельнице с последующим определением выделившихся газовых компонентов методом волюметрического полумикроанализа требуются значительные навески образца.

По разработанной методике вскрытие включений осуществляется путем растирания навески испытуемого образца в герметическом микродегазаторе, конструкция которого была описана в статье М. М. Элинсон «Методика исследования состава газов в малых образцах минералов и горных пород» («Минералогическая термометрия и барометрия», т. 2, Изд-во «Наука», 1968). При разрушении включений выделяется газ, суммарное количество которого может быть измерено с помощью самовытесняющего вакуумметра в случае, когда растирание в микродегазаторе производится в условиях вакуума.

Для определения состава выделившегося газа через микродегазатор пропускается нейтральный газ, который одновременно служит газом-носителем в хроматографической системе. Газы, выделившиеся при разрушении включений, током носителя переводятся в хроматографическую колонку, где происходит их разделение на составляющие компоненты. Идентификация индивидуальных компонентов осуществляется в измерительной системе установки с катарометром (рис. 1). Измерительная система снабжена саморегистрирующим потенциометром ЭПП-09, который обеспечивает фиксацию отдельных компонентов на диаграммной ленте в виде выходных кривых.

Количество газа, освобожденного при разрушении включений образца весом 0,2—1,5 г, в зависимости от газонасыщенности последнего находится в пределах 0,02—0,1 см³. Такой объем оказался доста-

точным для определения в нем наиболее интересующих нас компонентов с помощью разработанного хроматографического режима анализа.

На данном этапе работы режим хроматографического разделения позволяет определять в смеси CO_2 , H_2 , CH_4 , являющиеся наиболее часто встречающимися компонентами газовой части включений минералов и горных пород, и O_2 , наличие которого необходимо фиксировать для контроля за герметичностью системы до начала истирания*.

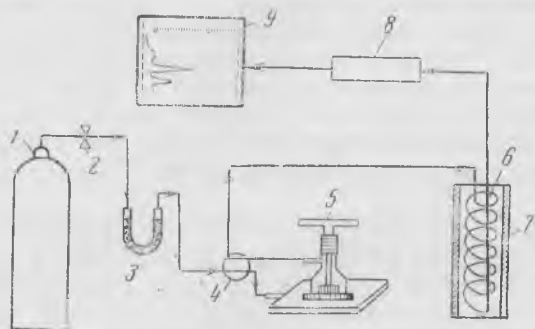


Рис. 1. Схема хроматографической установки с микродегазатором для исследования газового состава включений в минералах и горных породах.

1 — баллон с газом-носителем; 2 — регулировочный вентиль; 3 — осушка газа-носителя; 4 — четырехходовой кран; 5 — микродегазатор; 6 — хроматографическая колонка; 7 — нагревательная печь; 8 — измерительная мостовая схема; 9 — потенциометр ЭПП-09.

Разделение осуществляется при температуре 100°C на стеклянной колонке длиной 2 м и диаметром 7 мм. В качестве газа-носителя использован азот, а в качестве твердой фазы — активированный уголь марки СКТ, предварительно высушенный и доактивированный в вакууме при температуре 400° в течение восьми часов.

Разработанная методика позволяет определять H_2 в количестве $0,0001 \text{ см}^3$, а CO_2 , CH_4 и O_2 — в количестве $0,005 \text{ см}^3$.

При использовании в качестве носителя азота этот газ в смеси определен быть не может. Для его определения в качестве газа-носителя можно использовать кислород, что ведет к увеличению чувствительности анализа на H_2 и CH_4 , но снижению ее на CO_2 .

При разработке режима хроматографического разделения были проведены многочисленные эксперименты с индивидуальными газами и искусственными газовыми смесями из H_2 , CO_2 , CH_4 и O_2 определенного процентного содержания. Воспроизводимость полученных результатов позволяет судить о надежности разработанной методики.

Большое внимание было уделено решению вопроса о возможности образования вторичных газов, например водорода, в процессе истирания образца. С этой целью в условиях разработанного режима проводились «холостые» опробования, состоящие в интенсивном трении пестика о стенки и дно чашечки для истирания образца. Для изготовления чашечки и пестика использовались бронза, агат, яшма. Проводились также эксперименты по истиранию предварительно дегазированного сухого образца и в присутствии влаги. В результате никаких посторонних эффектов не было обнаружено.

С помощью разработанной методики исследован состав газовой фазы из включений более шестидесяти образцов месторождений Советского Союза: Центрального Казахстана, Воыни, Забайкалья, Армении, Майдантала. Установлено, что при первом растирании испытуемого образца выделялся водород и углекислый газ, при втором — только водород. При третьем растирании выделение газов не фиксировалось.

* Нам не удалось подобрать готовый режим разделения низкокипящих газов, удовлетворяющий всем стоящим перед нами задачам.

Для проверки разработанной методики были сопоставлены результаты анализов среднего газового состава включений из образцов весом 0,2—1,5 м, полученные на хроматографической установке с микродегазатором, с данными по газовому составу включений из тех же образцов весом 100—1000 г, исследованных методом истирания в шаровой вакуумной мельнице с последующим определением выделившихся газов методом волюметрического полумикроанализа. Следует отметить несовпадение данных по объемам газов, освобожденных при разрушении включений отдельных образцов весом 0,5—1,5 г с результатами по среднему валовому составу газов, выделившихся при дроблении навесок 100—1000 г тех же образцов в шаровой вакуумной мельнице. Однако после проведения на микродегазационной установке исследования нескольких различных навесок из каждого образца были получены средние величины объемов выделившихся газов. Эти данные свидетельствуют о совпадении результатов исследования обоими методами.

В результате проведенного сопоставления можно сделать вывод, что включения в породах и минералах распределены неравномерно как по количеству, так и по составу заключенного в них газа. Кроме того, если CO_2 выделяется уже на первых стадиях разрушения образца, выделение водорода происходит при более тонком истирании. Возможно, что водород заключен во включениях более мелких по сравнению с включениями, содержащими CO_2 .

Разработанная методика открывает перспективы для дальнейших исследований. В частности, она позволит изучать состав газовой фазы из различных зон минерала и устанавливать размеры отдельных видов включений, характерных для определенных газовых компонентов.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии АН СССР*

И. Н. ТОЛСТИХИН, Э. М. ПРАСОЛОВ

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ ИЗ МИКРОВОКЛЮЧЕНИЙ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Изотопный состав и распространенность благородных газов изучались в разнообразных горных породах и минералах, а также в природных газах. Наиболее полно исследован только изотопный состав аргона в связи с развитием калий-аргонового (K/Ar) метода определения возраста пород. Г. Липполт и В. Гентнер [15], изучив несколько образцов флюорита, пришли к выводу, что избыточный радиогенный аргон находится в микровключениях. С. Рама, С. Харг и Э. Роддер [20] изучали аргон, выделявшийся при кратковременном прогреве образцов кварца и флюорита до 700°C . Для пяти образцов получено содержание радиогенного аргона, равное 10^{-7} — 10^{-8} $\text{см}^3/\text{г}$; а для одного— $1,2 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^3/\text{г}$, причем почти во всех образцах аргон был избыточным. Исследовали состав воды, выделившейся при разрушении образца (от 1 до 0,03 $\text{мг}/\text{г}$), и вычислили содержание в ней радиогенного аргона (до 1 $\text{см}^3/\text{л}$). Для кварца с максимальным содержанием аргона концентрация составила 24 $\text{см}^3/\text{л}$.

Высокое содержание радиогенного аргона в газовых включениях в лавах [18] объясняет чрезвычайно высокий K/Ar возраст (до 3 млрд. лет) этих лав, излившихся в 1901 году на Гавайских островах. Значительно позднее [13] при определении содержания He и Ar и изотопного состава последнего в непрозрачных ксенолитах этого же острова были получены высокие кажущиеся значения K/Ar и $(\text{U}+\text{Th})/\text{He}$ возраста.

Установлено также, что отношение $\text{He}/\text{Ar}^{\text{рад}}$ из микровключений несколько ниже подобного отношения для природных газов. Это объясняется, видимо, тем, что газ образовался среди пород хондритового состава.

Следует отметить, что факт обнаружения радиогенного аргона в микровключениях является тривиальным, поскольку известно, что радиогенный аргон образуется, например, при распаде радиоактивных элементов, содержащихся как примесь в минералах, и может переходить в состав природных газов. Естественно, что этот переход сопровождается образованием дефектов кристаллической решетки и появлением микровключений.

Особенно интересными представляются попытки обнаружить в породах и микровключениях изотопы аргона, не связанные с распадом K^{40} . Г. Ламберт, И. Лабери и П. Дамеснил [14] показали, что в породах, находящихся вблизи поверхности Земли, под воздействием космических лучей в результате ядерных реакций может образоваться такое количество Ar^{36} , что возраст может быть искажен на 20%. В. В. Чердынцев и Е. Н. Колесников [12] обнаружили в древних осадочных породах небольшие количества воздушного аргона ($\sim 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$), находящегося, по-видимому, в равновесии с аргоном внешней газовой фазы. Г. Липполт [16] изучал изотопный состав аргона во флюорите и установил, что в восьми образцах содержится от 0,5 до $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ радиогенного аргона, причем отношение $\text{Ar}^{\text{рад}}/\text{Ar}^{\text{общему}}$ колеблется в интервале 0,38—0,52 и мало отличается от такового в природных газах вмещающих пород. Наконец, с помощью сравнительно сложной, специально разработанной методики А. Муссету и Д. Далримплу удалось доказать, что присутствие воздушного аргона в молодых вулканических породах (лавах и базальтах) в количествах $0,3\text{—}3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ не может быть обусловлено загрязнением их в процессе лабораторных экспериментов [17].

Изотопный анализ He из микровключений в минералах ранее не проводился. Между тем подобные исследования весьма перспективны, поскольку изотопный состав Ne отражает некоторые особенности среды, в которой он образовался. Изучая изотопный состав Ne и отношение $\text{He}/\text{Ar}^{\text{рад}}$, можно установить, например, механизм выделения этих газов, обнаружить источник и т. д.

Авторы статьи поставили перед собой следующую задачу: подготовить аппаратуру для изучения изотопов аргона (в том числе Ar^{36}) и гелия как примеси в кристаллической решетке и в микровключениях в горных породах и минералах и проанализировать породы глубинного магматического происхождения. Первые результаты выполненной работы уже опубликованы [9]. В данной статье изложена методика и более подробно обсуждены результаты исследований.

Приборы и техника эксперимента

При разработке и изготовлении соответствующей аппаратуры учитывались следующие требования. Для изучения благородных газов использовалась аппаратура, изготовленная из стекла и нержавеющей стали. Для соединения отдельных деталей применялись только высоковакуумные канавочно-клиновые и конусные уплотнения с медными или алюминиевыми прокладками. В связи с тем, что элементы в приборах не должны обладать высокими сорбционными способностями, в рабочей (высоковакуумной) части прибора не применялись смазные краны, шлифы и т. д. Поскольку опыты обычно проводятся в статическом режиме (с отключенными высоковакуумными насосами), приборы герметизировались. Все малейшие течи ликвидировались, элементы

схемы, побывавшие под атмосферой, прогревались при откачке, регулярно проводились холостые опыты.

Ниже рассмотрены основные типы приборов, применявшихся при исследованиях.

Приборы для разрушения образцов и выделения газов из микро-включений и решетчатые минералов:

а. Вакуумная эксцентриковая мельница [11] представляет из себя станок (эксцентриковый вращатель) с гнездом, в которое вставляется контейнер (рис. 1). После загрузки пробы в контейнер последний герметизировали и откачивали воздух до полного вакуума, а затем нагревали. После этого пробу дробили в течение 5 — 10 мин. При полном соединении контейнера с аналитическим прибором в соединительной трубке создавали вакуум, открывали сильфонный вентиль и газ переводили в прибор.

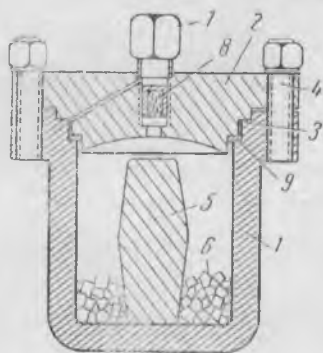


Рис. 1. Контейнер вакуумной эксцентриковой мельницы.

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — высоковакуумное клиновое уплотнение с алюминиевым или медным кольцом; 4 — шпилька с гайкой; 5 — дробитель; 6 — образец; 7 — штуцер для высоковакуумного соединения стандартного вакуумного вентиля ДУ-6; 8 — патрон с пылепоглотителем; 9 — резиновое кольцо

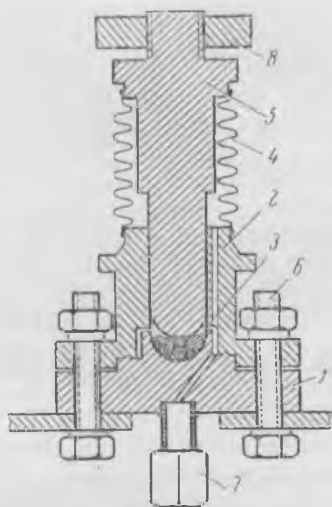


Рис. 2. Высоковакуумный давитель образцов.

1 — основание с полусферическим углублением для помещения образца и каналом для отвода газов; 2 — корпус; 3 — образец; 4 — сильфон из нержавеющей стали; 5 — шток; 6 — болт с гайкой; 7 — гайка для высоковакуумного подсоединения стандартного вентиля ДУ-6; 8 — стопорная гайка

Преимуществом вакуумной мельницы является возможность высококачественного дробления сравнительно больших (до 80 г) навесок породы. К ее недостаткам следует отнести дополнительное газоотделение со стенок корпуса дробителя в процессе дробления, значительные механические нагрузки, которым подвергается вакуумное уплотнение в процессе опыта, а также невозможность проведения представительных холостых опытов.

б. Высоковакуумный давитель (рис. 2). Пробу загружают в полусферическое углубление основания, которое вакуумно-плотно соединяется с корпусом и давителем с аналитическим прибором. Затем воздух из давителя откачивали до ~ 10 тор. Проба находится в давителе под вакуумом, где эпизодически прогревается от нескольких часов до нескольких суток до $100\text{--}150^\circ$. Шток с помощью винтового пресса прижимается к основанию и в течение минуты про-

исходит дробление пробы. Выделившийся газ откачивают в аналитический прибор.

Преимуществом высоковакуумного давителя являются: возможность тщательно проверить вакуумные условия с помощью холостых опытов, отсутствие нагрузок на вакуумное уплотнение в процессе дробления, осуществление дробления без отсоединения от вакуумной установки. Опыты показали, что при работе с давителем в пробы попадает не более $1 \cdot 10^{-6}$ см³ воздуха. Большинство опытов с механическим разрушением породы было выполнено этим прибором.

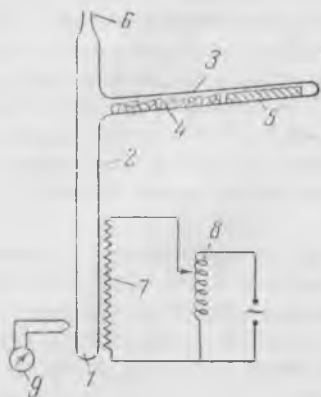


Рис. 3. Кварцевая пробирка для выделения газов по методу декрепитации

1 — кварцевая пробирка; 2 — переход с кварцевого стекла на молибденовое; 3 — стеклянный запаянный патрубок; 4 — образец; 5 — стальной стержень; 6 — стеклянный патрубок, подсоединенный к прибору; 7 — нить с платиновой спиралью; 8 — вариатор напряжения; 9 — термопара с милливольтметром.

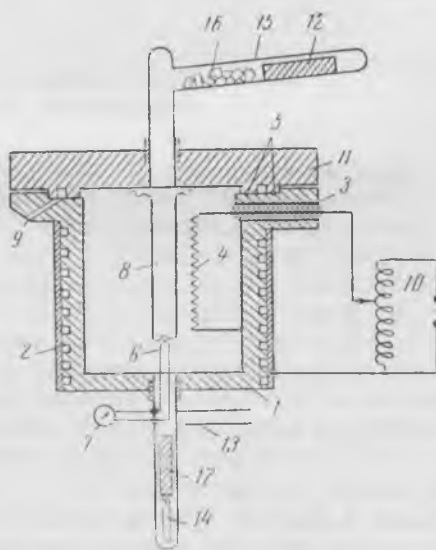


Рис. 4. Металлический реактор.

1 — корпус; 2 — каналы водяной рубашки; 3 — герметичный ввод электрода; 4 — вольфрамовая нагревательная спираль; 5 — канавочно-клиновое уплотнение; 6 — термопара; 7 — термомилливольтметр; 8 — кварцевая пробирка, закрепленная в держателе; 9 — канал, подсоединяющийся к форвакуумной линии; 10 — вариатор напряжения; 11 — крышка; 12 — стальной стержень; 13 — стеклянный патрубок, подсоединяемый к прибору; 14 — ампула с изотопным разбавителем; 15 — стеклянный запаянный патрубок; 16 — образец

в. Кварцевая пробирка (рис. 3), подсоединенная к аналитическому прибору и нагреваемая платиновой печью с термопарой, предназначена для выделения газов из микровключений методом декрепитации. Образец и стержень из мягкого железа помещали в патрубок, пробирку опускали в платиновую печь и подпайвали к прибору. Затем образец прогревали в патрубке до 150°C, а кварцевую пробирку — до 1000—1200°C. Образец выдерживали под вакуумом с эпизодическим прогревом определенное время, после чего стержень перемещали внешним магнитом и сталкивали образец в пробирку. Темпера-

тура в пробирке поднималась ступенями. Выделявшийся газ переводили в аналитический прибор.

Преимущество этого метода — полное и чистое выделение газа из сравнительно больших навесок, а также возможность различать изотопный состав благородных газов, заключенных в микровключениях различного генезиса и в кристаллической решетке. Недостатком является искажение химического состава, связанное со значительным нагревом пробы, и диффузия гелия через нагретое кварцевое стекло.

г. Для изучения кинетики выделения благородных газов из микровключений можно использовать также высоковакуумный реактор, предназначенный для разрушения минерала путем его прогрева до $\sim 2000^\circ\text{C}$ [4]. Мы применяли несколько измененный вариант (рис. 4). Пробирку и пробу помещали внутрь реактора, после чего вакуумно-плотно закрывали крышкой. Затем производили откачку воздуха с прогревом до 250°C . Пробирку активировали до $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$, пробу в трубке прогревали до 150°C . После этого пробу сталкивали из трубки в пробирку, а корпус реактора охлаждали водой. При этом температура спирали поднималась и далее опыт проводили также, как и с кварцевой пробиркой.

Достоинства прибора — возможность высокочистого выделения благородных газов не только из микровключений, но и из решетки минералов в течение одного опыта, отсутствие потерь и добавок благородных газов, работа со сравнительно большими навесками, возможность применить метод изотопного разбавления. К недостаткам относится большое искажение данных по химическому составу выделяющихся газов, связанное с присутствием в реакторе раскаленной вольфрамовой спирали.

Прибор для очистки, разделения и измерения выделенных благородных газов

Для изучения малых количеств благородных газов применялся вакуумный прибор типа Хлопина-Герлинга, специально переоборудованный в свете указанных выше требований (рис. 5). Одним из новых элементов схемы является ртутный электромагнитный затвор, предназначенный для разделения объемов вакуумного прибора (рис. 6).

К преимуществам такого затвора относятся высокая герметичность, простота изготовления, чистота применяемых материалов, быстрота срабатывания и удобство в работе, связанные с кнопочным управлением затвором. К недостаткам следует отнести малые перепады давления, с которыми может работать затвор (порядка 20 мм).

Компрессионный манометр Мак-Леода предназначен для измерения малых количеств газа ($10^{-3}\text{--}10^{-6}$ см³) и перевода его из одного объема в другой. Манометр отличается от применяемых ранее тем, что в нижний конец капилляра впаивают u -образный ртутный затвор (5 и 12 на рис. 5). Измерения на манометре Мак-Леода подобной конструкции принципиально не отличаются от измерений на обычных манометрах с тупиковым капилляром. Если необходимо перевести измеренный газ в другой объем, то уровень ртути в манометре опускается до нижнего конца капилляра и открывается ртутный затвор; вследствие этого газ перераспределяется пропорционально отношению объемов капилляра и вертикальной трубки затвора, а поскольку последний объем обычно примерно на два порядка больше объема капилляра, то туда и переходит практически весь измеряемый газ.

Вакуумный аналитический прибор состоит из двух манометров Мак-Леода, прибора для выделения газа из образца, охлаждаемой

ловушки, баллона для хранения газа, печи с Ti и Ca для очистки благородных газов, активированного угля для их разделения и отпайваемых ампул для хранения образцов до изотопного анализа. Высоковокуумный откачной пост позволяет получать в приборе вакуум до 10^{-7} тор.

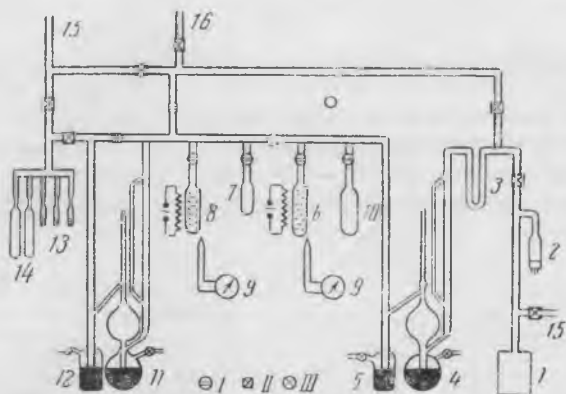


Рис. 5. Прибор для очистки и разделения благородных газов.

1 — прибор для разрушения образцов и выделения газов из микровключений; 2 — вакуумметрическая лампа; 3 — охлаждаемая ловушка; 4 — большой манометр Мак-Леода для измерения общего количества газа и перевода его в последующие объемы; 5 — ртутный затвор; 6 — кварцевый баллон со стружками металлического титана; 7 — баллон с активированным углем; 8 — кварцевый баллон со стружками металлического кальция; 9 — термопара с термомилливольтметром; 10 — баллон для хранения газа; 11 — малый манометр Мак-Леода для измерения малых количеств благородных газов; 12 — ртутный затвор; 13 — ампулы с активированным углем для высадки аргона; 14 — ампулы для сбора гелия; 15 — к форвакуумному и сорбционному насосам; 16 — к диффузионному насосу. I — ртутный электромагнитный затвор; II — высоковакуумный сильфонный вентиль ДУ-6; III — стеклянный смазной кран

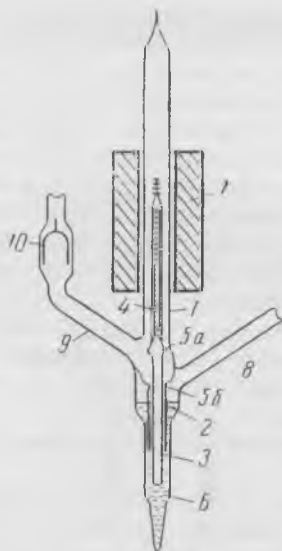


Рис. 6. Ртутный электромагнитный затвор (на рисунке — в положении «закрыто»).

1 — корпус; 2 — внутренняя трубка; 3 — поплавок; 4 — стальная стержень; 5а, 5б — шлифованные поверхности для предохранения от пробрызгивания ртути при аварии; 6 — ртуть; 7 — электромагнитная катушка; 8 — правый патрубок, присоединяемый к прибору; 9 — левый патрубок, присоединяемый к прибору; 10 — впаиваемый колпачок, предохраняющий от пробрызгивания ртути при аварии

После разрушения образца выделяющийся газ осушается на охлаждаемой ловушке, его количество измеряется манометром Мак-Леода; затем газ переводится этим же манометром на активированный уголь. Не собирающийся при температуре жидкого азота гелий откачи-

вается манометром, дочищается на Са, измеряется манометром и переводится распределением в ампулы для сбора Не. После этого аргон и другие газы десорбируются с угля, очищаются на титане и кальции, затем количество аргона измеряется манометром, газ сорбируется активированным углем в ампулы и ампулы отпаиваются. Более подробно работа подобных приборов рассматривается Э. К. Герлингом [1].

Масс-спектрометр для изотопного анализа аргона

Изотопный анализ аргона производился на однолучевом масс-спектрометре MS-10 (Англия, фирма AEI). Для выполнения анализа малых количеств аргона (10^{-8} — 10^{-5} см³) прибор был переоборудован для работы в статическом режиме и была создана система напуска к нему (рис. 7).

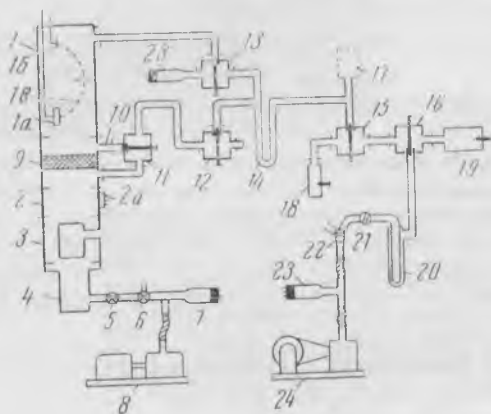


Рис. 7. Вакуумная часть масс-спектрометра MS 10 и система напуска к нему.

1 — трубка анализатора; 1а — источник ионов; 1б — приемник ионов; 1в — траектория ионов; 2 — переходник; 2а — датчик ионизационного манометра; 3 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 4 — диффузионный масляный насос; 5, 6 — магнитные вентили; 7, 23 — датчики вакуумметров; 8, 24 — форвакуумные насосы; 9 — заглушающий переходник; 10 — высоковакуумные соединения; 11 — вентиль откачки трубы анализатора; 12 — вентиль откачки системы напуска на высокий вакуум; 13 — вентиль напуска пробы; 14 — охлаждаемая ловушка; 15 — запирающий вентиль; 16 — вентиль откачки системы напусков; 17 — баллон напуска пробы; 18 — малый ампулодержатель; 19 — большой ампулодержатель; 20 — угольный сорбционный насос; 21, 22 — краны

Масс-спектрометр и система напуска откачивались до высокого вакуума. В большой ампулодержатель загружались 24 ампулы, содержащие аргон из образцов и из воздуха (эталон). После этого ампулодержатель герметизировался и откачивался сначала форвакуумным и сорбционным насосами, а затем и масляным диффузионным насосом, минуя камеру, через систему напуска и вентили, вентили 11 и 13 при этом были закрыты. Затем масс-спектрометр и вся система напуска, включая и ампулодержатель, прогревались при температуре 250—300° в течение 8—10 часов с откачкой. После заливки ловушки (3) жидким азотом и получения в приборе вакуума $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ тор измерялся фон масс-спектрометра и системы напуска. Обычно он составлял на массе 40 $0,5$ — $1,0 \cdot 10^{-14}$ а, на массах 36, 37— 10^{-15} а. Через 10 мин после закрытия камеры вентилями 13 и 11 (работа прибора в статическом режиме) — а этого времени достаточно для проведения изотопного анализа пробы — фон на массе 40 составлял 1 — $1,5 \cdot 10^{-14}$ а, на массах 36, 37— 10^{-15} а. По завершении всех этих операций выполнялся изотопный анализ образцов.

Ампула раздавливалась в ампулодержателе, высвободившийся аргон переводился сначала в систему напуска, а затем (после измерения давления датчиком) в камеру. При этом в камеру напускалось количество аргона, создававшее ионный ток на массе 40 в, $(6 \div 8) \cdot 10^{-10}$ а, ионный ток фиксировался электрометром с входным сопротивлением в 10^{11} ом. После напуска образца в камеру производилось многократное измерение пиков 36, 37 и 40 м. е. Пик с массой 37 измерялся для оценки величины пика массы 36, создаваемого органическими веще-

ствами, который не разрешался* и, как известно [5], составлял $\sim 1/3$ от величины 37 м. е. Запись части спектра приведена на рис. 8. В начале и в конце измерений группы из 3—4 проб производилась запись спектров эталона.

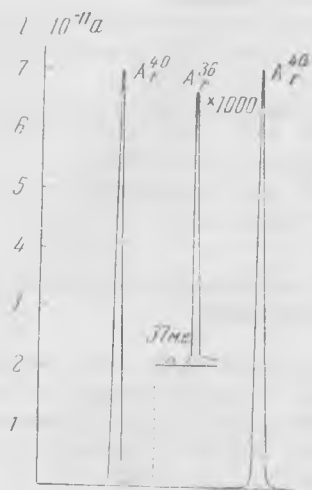


Рис. 8. Масс-спектрограмма аргона, выделенного из рихсюрита

Высокая герметичность, малый фон, сравнительно высокая чувствительность прибора ($\sim 1 \cdot 10^{-10}$ а/тор), небольшой объем всей системы напуска и ампулодержателя (~ 400 см³) позволяли уверенно измерять весьма малые количества Ar³⁶ (меньше 10^{-8} осм³) и соответственно производить изотопный анализ аргона из количеств $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ при отношении $\frac{Ar^{40}}{Ar^{36}} = 296$.

Масс-спектрометр для изотопного анализа гелия

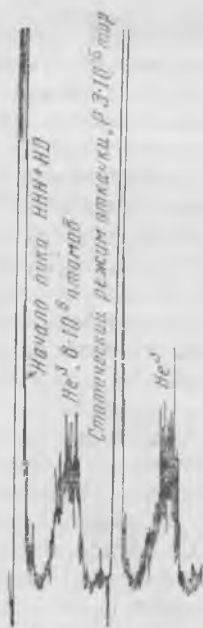


Рис. 9. Пример записи спектра третьей массы.

Количество атомов He³ в пробе $8 \cdot 10^6$. ННН+НД — начало записи пика водорода

* Разрешение масс-спектрометра составляло около 80 на уровне 5%.

Для изотопного анализа гелия применялся магнитный резонансный масс-спектрометр, разработанный в Физико-техническом институте АН СССР. Подобные приборы рассмотрены в работах Б. А. Мамырина и др. [6—7]. Применявшийся для изотопных исследований прибор имеет следующие аналитические характеристики:

— чувствительность прибора позволяет уверенно проводить измерения весьма малых количеств гелия — до $5 \cdot 10^6$ атомов ($\sim 10^{-13}$ см³), (рис. 9);

— разрешающая способность позволяет полностью отделять линию He³ от дублетных масс (H₂+HD);

— предельное измеримое отношение He³/He⁴ $\sim 5 \cdot 10^{-10}$;

— количество гелия, необходимое для проведения изотопного анализа при отношении He³/He⁴ = 10^{-8} , составляет $5 \cdot 10^{-6}$ см³.

Результаты исследования изотопного состава Ar и He в рисчоррите

С помощью рассмотренного выше комплекса аппаратуры исследовался образец нефелинового сиенита — рисчоррита (Хибинский массив, Саамская долина, скв. 168, глубина 167 м). В микровключениях подобных пород содержится довольно большое количество типичного для Хибинского массива углеводородного газа (табл. 1).

Таблица 1
Среднее содержание (см³/кг) и состав газов (% обр.) рисчорритов [10]

Инtruзии	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆ +т.у.	CO ₂	N ₂
Полнокольцевая	1,30	0,97	14,3	0,28	0,09	—
	7,63	5,67	83,9	1,64	0,52	
Неполнокольцевая . . .	1,26	1,78	34,2	0,82	0,19	3,40
	3,11	4,26	82,0	1,96	0,45	8,25

Полученные в результате наших исследований данные приведены в табл. 2, откуда видно, что количество выделенных из образца Ar³⁶ и Ar⁴⁰ возрастает пропорционально весу. Следовательно, практически весь измеренный аргон связан именно с образцом и не может быть объяснен фоном аппаратуры. Это подтверждается также результатами холостых опытов (см. примечание к табл. 2). Эксперименты по различной экспозиции образцов в вакууме отвергают предположение о сорбированном характере аргона — во всех опытах получено постоянное (в пределах ошибки опыта) содержание Ar³⁶ и Ar⁴⁰. Исключено также влияние фона органических соединений на результаты изотопного анализа, поскольку контролировались пики на массах, соседних с массой Ar³⁶ (см. рис. 8). Таким образом, можно утверждать, что в микровключениях в рисчоррите присутствует, кроме Ar⁴⁰, нерадиоактивный изотоп Ar³⁶.

Для выяснения природы Ar³⁶ и подтверждения полученных при дроблении результатов были выполнены опыты по последовательному выделению аргона при ступенчатом увеличении температуры. Оказалось, что практически весь Ar³⁶ находится в микровключениях, которые вскрываются при температуре до 600°C; общее содержание выделенного в этом опыте Ar³⁶ совпадает с таковым, полученным при дроблении. Меньшая часть Ar⁴⁰ также связана с микровключениями, причем этот Ar⁴⁰ при низких температурах ведет себя примерно так же, как и Ar³⁶. Большая часть Ar⁴⁰ находится в микроарушениях кристаллической решетки минералов.

Изотопный состав и содержание гелия и аргона в рихсчоррите*

Вес пробы	Количество определений	В микровключениях (выделились при дроблении)***								
		Содержание, см ³ /г				Измеренные отношения изотопов				
		Всего	Ar ⁴⁰ 10 ⁻⁶	Ar ³⁶ 10 ⁻⁸	He ⁴ 10 ⁻⁶	He ³ 10 ⁻¹⁰	Ar ⁴⁰ Ar ³⁶	He ³ He ⁴ · 10 ⁻⁸	He ⁴ Ar ⁴⁰	He ³ Ar ³⁶
1,55	53	0,026	12,3	0,53	102	—	2320	—	8,3	—
1,33	48	0,032	10,8	0,48	72	0,56	2170	78	6,7	1,2 · 10 ⁻²
1,39	118	0,032	12,9	0,63	112	0,98	2060	88	8,7	1,5 · 10 ⁻²
1,00	20	0,029	12,5	0,43	86	—	2920	—	6,9	—
0,5	20	0,034	11,8	0,48	115	1,0	2450	88	9,8	1,9 · 10 ⁻²
Среднее		0,031	12,0	0,51	97	0,85	2400	85	8,1	1,5
		±0,006	±0,6	±0,06	±14	±0,2	±250	±4	±1	±0,2 · 10 ⁻²

Вес пробы	Количество определений	В микронарушениях кристаллической решетки**					
		Содержание, см ³ /г			Измеренные отношения изотопов		
		He ⁴ · 10 ⁻⁶	He ³ · 10 ⁻¹⁰	Ar ^{рад} 10 ⁻⁶	Ar ⁴⁰ Ar ³⁶	He ³ He ⁴ · 10 ⁻⁸	He ³ Ar ^{рад}
1,55	53	191	1,4 · 10 ⁻⁴	109	7300	73	1,75
1,33	48	—	—	—	—	—	—
1,39	118	169	1,1 · 10 ⁻⁴	115	9940	67	1,47
1,00	20	—	—	—	—	—	—
0,5	20	—	—	—	—	—	—
Среднее		180	1,2	112	8620	70	1,61
		±11	±0,2 · 10 ⁻⁴	±3	±1300	±3	±0,15

* Кроме приведенного в таблице, для образца определено содержание К—0,053 г/г; U—3,4 · 10⁻⁶ г/г; Th — (по данным Кухаренко и др.) — 0,14 · 10⁻⁴ г/г; Содержание в холостых опытах Ar⁴⁰ — 0,1 · 10⁻⁶ см³/г; Ar³⁶—0,03 · 10⁻⁸ см³/г.

** Приведенные в этой графе содержания были получены при плавлении оставшегося после дробления порошка.

*** Для природных углеводородных газов Хибин ранее [2] было получено отношение He/Ar^{рад} = 160—270; $\frac{He^3}{He^4} = 80 \cdot 10^{-8}$.

Для объяснения происхождения Ar³⁶ и Ar⁴⁰ в микровключениях можно предложить следующие гипотезы.

1. Изотоп Ar³⁶ имеет атмосферное происхождение. Постепенно к растворенному в воде атмосферному аргону добавляется выделяющийся из пород радиогенный аргон; отношение изотопов достигает 2400. Подобные и даже более высокие отношения изотопов аргона в природных газах уже были отмечены в литературе [21]. Вода с растворенными в ней газами проникла в микронарушения кристаллической решетки минералов. В дальнейшем эти открытые нарушения залечиваются, образуя вторичные микровключения. Эта гипотеза согласуется с результатами опыта по последовательному выделению аргона.

2. Изотоп Ar³⁶ имеет глубинное происхождение и выделился в микровключениях в процессе кристаллизации породы. Это предположение плохо согласуется с результатами опыта по последовательному выделению Ar.

3. Образование Ar³⁶ в породах возможно за счет ядерных реакций, C1³⁵ (n, γ) C1³⁶ β⁻ Ar³⁶ [14]. Это предположение плохо согласуется с кривой последовательного выделения Ar. Кроме того, если принять, в со-

ответствии с кларками Хибинского массива [3], содержание в породе $Cl - 3,6 \cdot 10^{-2} \%$, $Li - 0,2 \cdot 10^{-2} \%$, то выходы Ar^{36} и He^3 должны быть пропорциональны произведению концентрации на сечения, т. е. рассчитанное отношение составит:

$$\frac{He^3}{Ar^{36}} = \frac{\% Li^6 \cdot Cl \cdot \sigma_{Li}}{\% Cl^{35} \cdot Cl \cdot \sigma_{Cl}} = \frac{0,2 \cdot 10^{-2} \cdot 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 940}{3,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,75 \cdot 41} = 1,2.$$

Экспериментально полученное отношение составляет $1,7 \cdot 10^{-2}$, т. е. наблюдаемое количество Ar^{36} значительно превосходит ожидаемое теоретически.

Независимо от выбора гипотезы, присутствие аргона в газовой-жидких микровключениях должно учитываться при датировании некоторых образцов. В нашем случае возраст, вычисленный по общепринятой методике, составил 580 млн. лет. При этом по Ar^{36} вводилась поправка в содержание Ar^{40} , исходя из атмосферного соотношения ($Ar^{40}/Ar^{36} = 296$). Если считать весь аргон, содержащийся в микровключениях, импрегнированным, то поправку нужно вводить в соответствии с полученным отношением — $Ar^{40}/Ar^{36} = 2400$; тогда возраст получается равным 530 млн. лет. Неопределенность достигает, таким образом, 10%. Отметим, что ошибка в определении возраста пород может быть значительно больше при датировании пород с малым содержанием радиоактивных элементов, захвативших большое количество аргона и гелия.

Как видно из табл. 2, отношение He^3/He^4 практически постоянно для гелия, выделенного из микронарушений кристаллической решетки, из микровключений и из природного газа, что свидетельствует о единой природе гелия в этих образованиях. По-видимому, гелий образовался непосредственно в породе, затем мигрировал в микровключения и далее в макроскопические полости и трещины.

Если в микровключениях содержится 10% от общего количества Ar^{40} , то гелия в них находится 35%, и, следовательно, ошибка в определении $(U+Th)/He$ возраста будет больше, чем K/Ar .

Сходство изотопного состава гелия в микровключениях и микронарушениях в кристаллической решетке рихсчоррита свидетельствуют о том, что при их диффузии через кристалл заметной дифференциации изотопов гелия не происходит.

Изменение He/Ar отношения носит закономерный характер (см. табл. 2) от 1,6 как примеси в кристаллической решетке до 8,1 в микровключениях и до 160—270 в природных газах. Теоретически ожидаемое отношение $He/Ar^{рад}$ может быть вычислено по формуле:

$$\frac{He}{Ar^{рад}} = \frac{(1,2U + 0,29Th) \cdot 10^{-7}}{3,99 \cdot K \cdot 10^{-12}} = 4$$

Этот результат удовлетворительно согласуется с экспериментально полученными значениями из-за уменьшения измеренного отношения $He/Ar^{рад}$ как примеси в кристаллической решетке и увеличения этого отношения в микровключениях.

Результаты исследования изотопного состава Ar и He в сотовом кварце

Кроме рихсчоррита, нами анализировался образец сотового кварца из камерных пегматитов Волюши, предоставленный нам Н. П. Ермаковым (табл. 3).

Таблица 3
Содержания и отношения изотопов аргона и гелия из микровключений волчнского кварца

Гравеска, %	Содержание в микровключениях, см ³ /г				Измеренные отношения изотопов				
	Всего	$\frac{Ar^{40}}{10^{-6}}$	$\frac{Ar^{36}}{10^{-8}}$	$\frac{He^4}{10^{-6}}$	$\frac{He^3}{10^{-10}}$	$\frac{Ar^{40}}{Ar^{36}}$	$\frac{He^3}{He^4}$	$\frac{He^4}{Ar^{40}}$	$\frac{He^3}{Ar^{36}}$
2,2	0,02	0,8	0,09	21,1	1,4	912	$6,5 \cdot 10^{-6}$	26,5	$1,5 \cdot 10^{-1}$

В кварце были обнаружены изотопы Ar^{36} , Ar^{40} , He^3 и He^4 . Результаты анализов аргона позволяют с достоверностью констатировать только присутствие Ar^{40} и примерно указать его содержание (количество аргона не могло быть замерено объемным методом и определялось методом интенсивности пика на масс-спектрометре). Содержание Ar^{36} незначительно отличается от результатов холостого опыта и должно быть проверено дальнейшими исследованиями.

Обращает на себя внимание высокое содержание He в микровключениях в кварце и, что особенно интересно, чрезвычайно большое отношение He^3/He^4 , характерное для минералов с высоким содержанием лития [19]. В исследованном образце не наблюдалось вторичных включений, кроме того, исследовалась центральная часть большого кристалла, что говорит в пользу представления о захвате He в момент образования минерала. О полном отсутствии связи с атмосферой говорит еще и тот факт, что отношение $\text{He}^3/\text{Ar}^{36}$ в микровключениях в кварце в 10^5 раз отличается от такового для воздуха и является одним из самых больших встреченных при изучении природных газов отношений.

Полученное в микровключениях в кварце высокое отношение He^3/He^4 как будто бы подтверждает предположение о том, что в литосфере существует гелий с высоким отношением изотопов, не связанный непосредственно с накоплением He^3 за счет реакций $\text{Li}^6 (\text{n}, \alpha) \text{T}^{-\beta} \rightarrow \text{He}^3$ [8].

Основные выводы работы сводятся к следующему:

1. Разработана методика исследования изотопов элементов нулевой группы, в частности аргона и гелия, в микровключениях в горных породах и минералах, позволяющая определять как радиогенные (Ar^{40}), так и нерадиогенные изотопы.

2. В микровключениях рихсдоррита (в основном низкотемпературных) в результате изотопных анализов Ar установлено присутствие не только изотопа Ar^{40} , но и нерадиогенного изотопа Ar^{36} .

3. Содержащийся в микровключениях аргон может существенно влиять на результаты определения абсолютного возраста K/Ar методом.

4. Исследование изотопного состава He как примеси в кристаллической решетке минералов (рихсдоррита), а также в составе газовой-жидких микровключений и природных газов Хибинского массива показали, что во всех этих средах наблюдается почти постоянное отношение изотопов He^3/He^4 $80 \cdot 10^{-8}$, что говорит о едином источнике происхождения гелия. Наиболее вероятно, что источником He являются сами породы.

5. Отношение $\text{He}/\text{Ar}^{\text{рад}}$ закономерно увеличивается при анализе примесей в кристаллической решетке минералов, состава микровключений и природных газов.

6. Обнаружено чрезвычайно высокое отношение He^3/He^4 в микровключениях волинского кварца — $\text{He}^3/\text{He}^4 = 6,5 \cdot 10^{-6}$.

Л и т е р а т у р а

1. Герлинг Э. К. Современное состояние $\text{K}-\text{Ar}$ метода определения возраста и его применение в геологии. М.-Л., «Наука», 1961.

2. Герлинг Э. К., Толстихин И. Н., Шуколюков Ю. А., Несмелова З. Н., Азбель И. Я. Изотопы аргона и гелия в природных газах. «Геохимия», 1967, № 5.

3. Кухаренко А. А., Ильинский Г. А., Иванова Т. Н., Галахов А. В., Козырева Л. В., Гельман Е. М., Борнеман-Старынкевич И. Д., Столяров И. Н., Скрижинская В. И., Рыжова Р. И., Мелентьев Б. Н. Кларки Хибинского щелочного массива. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. ХСУ11, вып. 2, 1968.

4. Либман М. Л., Самойленко Н. К., Шуколюков Ю. А., Толстихин И. Н. Система для выделения благородных газов из горных пород и минералов. Бюлл. Комисс. по опред. абс. возраста геол. формаций, вып. VIII. М., «Наука», 1967.

5. Мамырин Б. А., Шустров Б. Н. Исследование спектра остаточных газов в масс-спектрометре. Приборы и техн. экспер. № 3, 122, 1963.
6. Мамырин Б. А., Шустров Б. Н. Масс-спектрометр высокой разрешающей способности с двухкаскадным временным разделением ионов. Приборы и техн. экспер., № 5, 135, 1962.
7. Мамырин Б. А. Исследования в области разделения масс-ионов по времени пролета. Докторская диссертация, ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 218—224, 1966.
8. Мамырин Б. А., Толстихин И. Н., Ануфриев Г. С., Камешкин И. Л. Применение магнитного резонансного масс-спектрометра для изотопных анализов природного гелия. «Геохимия», в печати.
9. Прасолов Э. М., Толстихин И. Н. Изотопный состав гелия и аргона из микровключений в рихсморите. «Геохимия», 1969, № 2.
10. Петерсилье И. А. Происхождение углеводородных газов Хибинского и Ловозерского массивов. Гостоптехиздат, 1963.
11. Рогозина Е. А. Газовые компоненты рассеянного органического вещества и их связь с типами органического вещества. Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1965.
12. Чердынцев В. В., Колесников Е. Н. Аргон древних осадочных пород. «Геохимия», 1964, № 9.
13. Funkhouser J. G., Naudhton I. I. Radiogenic He and Ar in ultramafic inclusions from Hawaii. Journ. Geophys. Res., v. 73, № 14, 1968.
14. Lambert G., Labeyrie J., Damesnil P. A remark on the corrections for «atmospheric» argon in dating rocks by the K-Ar method. Earth Planet. Sci. Lett., v. 1, № 6, 1966.
15. Lippolt H. Y., Gentner W. K-Ar dating of some limestones and fluorites. Prac. Symp. Radioactive Dating, Athens, 19—23 November, 1962.
16. Lippolt H. Y. Die Zusammensetzung des Überschuss Argon in schwarzwalden Flußspaten. Z. Naturforschg., v. 21a, № 7, 1966.
17. Musset A. E., Dalrimple G. B. An investigation of the source of air Ar contamination in K-Ar dating. Earth Planet. Sci. Lett., v. 4, № 6, 1968.
18. Naudhton J. J., Funkhouser J. G., Barnes J. L. Fluid inclusions in K-Ar age anomalies and related inert gas studies. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 47, № 1, 1966.
19. Oldrich L. A., Nier A. The occurrence of He³ in natural sources of helium. Phys. Rev., 74, 1590, 1948.
20. Rama S. N. Y., Hart S. R., Roedder E. Excess radiogenic argon in fluid inclusions. Journ. Geophys. Res., v. 70, № 2, 509—511, 1965.
21. Zartman R. E., Wasserburg G. R., Reynolds R. E. Isotopes of Ar and C in some natural gases. Journ. Geophys. Res., v. 66, № 1, 1961.

*Лаборатория докембрия
Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геологоразведочный институт (г. Ленинград)*

В. Г. БОГОЛЕПОВ, Б. М. НАИДЕНОВ,
Э. Я. ПОЛЫВЯННЫЙ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АРГОНА В ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ КВАРЦА НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Материалом для исследований изотопного состава аргона был кварц из грейзенового месторождения Акчатау, скарнового месторождения Гульшад и пегматитовых проявлений Акчатау, Бектау-Ата и Белогорское. Для проведения анализа пробы дробили до фракции 0,5—2 мм и тщательно отмывали. После того как в системе достигался устойчивый вакуум порядка 10^{-6} мм рт. ст., пробы нагревали для раскрытия газо-жидких включений и удаления из них газов. Время нагревания их определялось скоростью поглощения реагентами (KOH и CuO) выделяемых из включений химически активных газов. При этом газы проходили через ловушку с едким кали (поглощение H₂O и CO₂) и нагретый барбтер с окисью меди (при 400—600° с ней реагирует водород и окись углерода). Получающуюся в результате реакции воду и углекислоту вымораживали на холодной поверхности ловушки, заливаемой жидким азотом. Оставшиеся газы, преимущественно азот, кислород и аргон, сорбировали на охлажденный жидким азотом уголь.

Далее измеряли давление находящегося в вакуумной системе гелия манометром Мак-Леода после очистки его от следов водорода на титане при температуре 350—380°. Затем гелий откачивали диффузионным насосом через кран. После этого иртутный затвор закрывали и уголь нагревали до комнатной температуры. Десорбированные газы (кислород и азот) поглощались нагретым титаном при двух режимах (350—380 и 700—800°). Контролем полноты очистки аргона от газов служило постоянство его количества в системе при повторных измерениях манометром Мак-Леода. После измерения аргон сорбировали в ампулу с активированным углем при температуре жидкого азота и определяли изотопный состав аргона на масс-спектрометре МИ—1305 компенсационным методом (см. табл.).

Процент воздушного аргона вычисляли следующим образом. В современной атмосфере отношение аргона-40 к аргону-36 равно 296. В более древние периоды количество радиогенного аргона-40 было несколько меньшим. По данным Е. М. Колесникова [4], избыток аргона-36 в древней атмосфере (1,7 млрд. лет тому назад) по сравнению с современной составляет всего 3%. Исследуемые нами месторождения формировались в верхнем палеозое, т. е. примерно 300 млн. лет назад. При интерполяции данных Е. М. Колесникова установлено, что в верхнем палеозое количество аргона-36 в составе атмосферы было всего на 0,5% больше, чем в настоящее время. Таким изменением можно пренебречь, т. к. оно находится в пределах ошибок наших измерений. По количеству изотопа аргона-36, определенного на масс-спектрометре (умножением на коэффициент 296), вычисляли эквивалентное количество изотопа аргона-40.

Количество атмосферного аргона, проникшего в вакуумную систему, определяли таким образом. В различных навесках одной и той же пробы устанавливали количество аргона. Ввиду того, что это количество при достаточно большой навеске должно быть постоянным, суммарное содержание аргона будет пропорционально массе пробы. В случае отсутствия натекания аргона из атмосферы на графике должна получиться прямая, проходящая через начало координат. После выяснения этого обстоятельства вакуумную систему дополнительно герметизировали. Мы только иногда наблюдали разбросы относительно прямой, что объяснялось различным качеством воздуха в подпаянной к системе пробирке с пробой. В соответствии с этим вводили поправку на оставшийся воздушный аргон, выделившийся из включений. Разность между общим и воздушным количеством аргона и представляла радиогенный аргон.

Содержание калия ($4,1 \cdot 10^{-3}$ г/г и $2,1 \cdot 10^{-3}$ г/г) определено для двух образцов. Оно составляет всего 0,1 долю аргона-40 в измеренном «радиогенном» аргоне. Остальная часть (0,9) «радиогенного» аргона захвачена термальными водами.

Анализ результатов изотопного состава аргона, а также соотношения количеств аргона и гелия, выделенных из включений исследованных образцов кварца, показал, что газовой-жидкие включения в кварце различных месторождений имеют постоянное отношение гелия к аргону только в пределах одного месторождения. Исключение составляет кварц из подрудного пористого грейзена месторождения Акчатау. Доля воздушного аргона в суммарном аргоне также сохраняется в пределах лишь одного месторождения. В кварце месторождений Гульшад и Белогорское процент воздушного аргона в порциях газа, выделенного при низкой (280°) и более высокой (до 400°) температурах, одинаков. Равная доля воздушного аргона низкотемпературных включений кварца месторождений Акчатау и Бектау-Ата, по-видимому, свидетельствует об отсутствии разницы в условиях формирования исходных термальных вод.

Результаты анализа изотопного состава аргона газовой-жидких включений, величина гелий-аргонового отношения и эффективный возраст родоначальных для гидротерм подземных вод

Место отбора проб	Содержание воздушного аргона во включениях, %		He/Ar во включениях			Эффективный возраст родоначальных подземных вод, находящихся во включениях, млн. лет, по данным В. П. Савченко [10]		
	низкотемпературных	высокотемпературных	низкотемпературных	высокотемпературных	общее	низкотемпературных	высокотемпературных	общее
Акчатау								
Кварцевая жила 170	86,2	68,5	9,88	3,36	5,89	760	258	453
» »	85,5	59,1	1,98	13,3	4,88	152	1020	376
» »	83,2		—	—	3,80	—	—	292
» »	80,4		—	—	*	—	—	—
» »	83,4	58,6	—	—	*	—	—	—
Кварц из чодрудного грейзена, тело № 147**	88,5	70,3	127,0	586,0	214,0	975	4580	1645
» »	85,8	—	—	—	262,0	—	—	2020
Гульшад								
Кварцевая жила в скарнах, карьер	93,8	96,3	0,96	1,75	1,28	74	135	98
» »	94,6	94,6	0,85	1,44	1,11	65	111	86
Акчатау								
Кварц из пегматита	85,9	—	4,27	—	—	329	—	—
« »	89,0	—	3,50	—	—	269	—	—
Бектау-Ата								
Кварц из пегматита	86,6	—	2,69	—	—	207	—	—
« »	85,4	—	1,62	—	—	125	—	—
« »	84,4	—	2,10	—	—	162	—	—
Белогорское								
Кварц из пегматита	57,0	58,4	—	—	*	—	—	—
« »	58,2	58,3	—	—	*	—	—	—
« »	60,4	62,1	3,48	1,88	2,29	268	145	176
« »	53,3	64,7	12,46	1,63	4,00	969	126	308
« »	60,4	61,1	5,34	2,36	3,30	411	182	254

* Количество гелия в пробах не определялось

** Вертикальная метасоматическая зональность грейзеновых тел месторождения охарактеризована нами ранее [1]

Исследования изотопного состава и газов, растворенных в подземных водах [2, 8, 9, 10, 12], показали, что находящийся в них аргон имеет преимущественно (80—100%) воздушное происхождение. Поэтому можно сделать предположение, что в случае участия подземных вод в формировании гидротерм, присутствующий в газовой-жидких включениях аргон тоже будет иметь главным образом воздушное происхождение. Полученные нами результаты (см. табл.) не противоречат этой гипотезе и находятся в соответствии с экспериментальными данными Ф. В. Сыромятникова [11], А. А. Кадика и Н. И. Хитарова [3], показавшими, что магма в определенный период заимствует воду из окружающих пород, а затем ее отдает. Об этом, в частности, свидетельствуют факты наличия воздушного аргона не только в гидротермах, но и в пегматитовых расплавах-растворах.

Полученные нами данные не отвергают также и гипотезу Ф. К. Шипулина [13] и М. М. Константинова [5], по которой подземные воды вовлекаются в процессе ороговикования и в гидротермальный процесс во

время отделения летучих от магмы, не ассимилируясь ею. Возможно, оба эти механизма в природе имеют место и следуют один за другим. Правильность последнего может быть подтверждена закономерным увеличением при грейзенизации доли вовлекаемых подземных вод, т. е. увеличением процента воздушного аргона во включениях с течением времени (от первичных высокотемпературных включений к вторичным — низкотемпературным).

Приведенные выводы имеют и практический интерес: наиболее перспективными областями для появления оруденения в пространственной связи с интрузиями и, следовательно, для поисков гидротермальных месторождений будут палеоводообильные участки, т. е. участки максимальной разгрузки подземных вод, которые можно выделить при применении метода палеогидрогеологического анализа [6, 7]. Такими участками в ряде случаев являются краевые области геосинклиналей или мощные тектонические зоны. Приведенные данные об источнике воды гидротерм не исключают ее существования в магмах и некоторого увеличения в подземной гидросфере в процессе развития земной коры.

Дополнительные данные о происхождении аргона из включений могут быть получены благодаря использованию коэффициента $\frac{Ar_{возд}}{2} \cdot 100$. При этом необходимо принимать во внимание не весь аргон, а только воздушную составляющую и использовать вследствие различной растворимости аргона и азота в воде коэффициент равный 2,66.

Принимая во внимание доказанную выше возможность участия подземных вод в формировании гидротерм, для определения возраста этих вод можно применить метод В. П. Савченко [10]. Сущность метода заключается в том, что в подземных водах количество воздушного аргона постоянное, а гелий с течением времени накапливается за счет распада урана и тория вмещающих пород. Следовательно, результаты определения возраста родоначальных подземных вод можно выразить

формулой $7,7 \cdot 10^7 \frac{He}{Ar_{возд}}$ (где возраст приведен в годах). Необходимо отметить при этом, что данным методом мы определяем возраст подземных вод, который они имели до момента попадания в область взаимодействия с интрузиями. Все рассматриваемые месторождения формировались в верхнем палеозое. Поэтому для определения истинного возраста к полученным цифрам нужно прибавить возраст месторождений, в нашем случае 300 млн. лет. В процессе формирования флюидов и гидротерм к подземным водам подмешивались и ювенильные эманации, которые также могли иметь в своем составе гелий, а это в свою очередь могло увеличить и возраст родоначальных подземных вод. Следовательно, эмпирическая формула В. П. Савченко не позволяет точно определять возраст. Однако на данном этапе она может помочь в получении материала для ориентировочных обобщений.

Несмотря на примерно одинаковый возраст месторождений, возраст подземных вод, вовлекаемых в гидротермальный процесс, различен: наиболее древние воды участвовали в формировании редкометалльных месторождений грейзенового (Акчатау) и пегматитового (Бслогорское) типов. В формировании безрудных пегматитов Бектау-Аты и полиметаллических скарнов Гулышада принимали участие более молодые подземные воды. Возможно, что эти разновозрастные подземные воды были вовлечены в гидротермальный процесс с различных глубин.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать два основных вывода: а) подземные воды принимают участие в формировании флюидов и гидротерм, из которых образуются пегматиты и гидро-

термальные месторождения; б) возраст родоначальных подземных вод различен для одновозрастных, но отличных по своей рудной минерализации месторождений.

Л и т е р а т у р а

1. Боголепов В. Г. Роль текстурно-структурного фактора при установлении баланса вещества метасоматического минералообразования. Зап. Всес. мин. об-ва, вып. I, 1967.
2. Гудало Л. К. О генезисе аргона в подземных водах Днепровско-Донецкой впадины. В сб. «Геология и геохимия нефтяных и газовых месторождений», т. III. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1965.
3. Кадик А. А., Хитаров Н. И. Влияние давления на массообмен между магматическими расплавами и водой внешней среды. «Геохимия», 1965, № 5.
4. Колесников Е. М. Аргон в углистых минералах древних осадочных пород. Докл. на IV конференции мл. науч. сотр. и аспирантов, Геол. ин-т АН СССР, Изд-во «Наука», 1966.
5. Константинов М. М. Схема формирования рудообразующих гидротермальных растворов. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 1, 1962.
6. Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных» водах. В сб.: «Вопр. петрографии и минералогии», т. I, Изд-во АН СССР, 1963.
7. Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов. Бюлл. Мос. об-ва исп. природы, т. 62, отд. геол., т. XXXII, № 5, 1957.
8. Савченко В. П. К вопросу о геохимии гелия. В сб.: «Природные газы», ОНТИ, № 9, 1935.
9. Савченко В. П. Законы, управляющие системой жидкости+газы, и их приложение для выяснения генезиса природных газов. В сб.: «Природные газы», ОНТИ, № 11, 1936.
10. Савченко В. П. Аргон и гелий как индикаторы условий происхождения нефти и газа и формирования их залежей. «Газовая промышленность», 1958, № 5.
11. Сыромятников Ф. В. Некоторые теоретические вопросы возникновения и развития гидротермальных растворов. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 3, 1955.
12. Флоренский К. П. О соотношении инертных газов и азота в природных газах. «Геохимия», 1956, № 3.
13. Шипулин Ф. К. К теории процессов контактового метаморфизма. «Геология рудных месторождений», 1960, № 3.

Казахский научно-исследовательский институт минерального сырья

А. А. МОСКАЛЮК

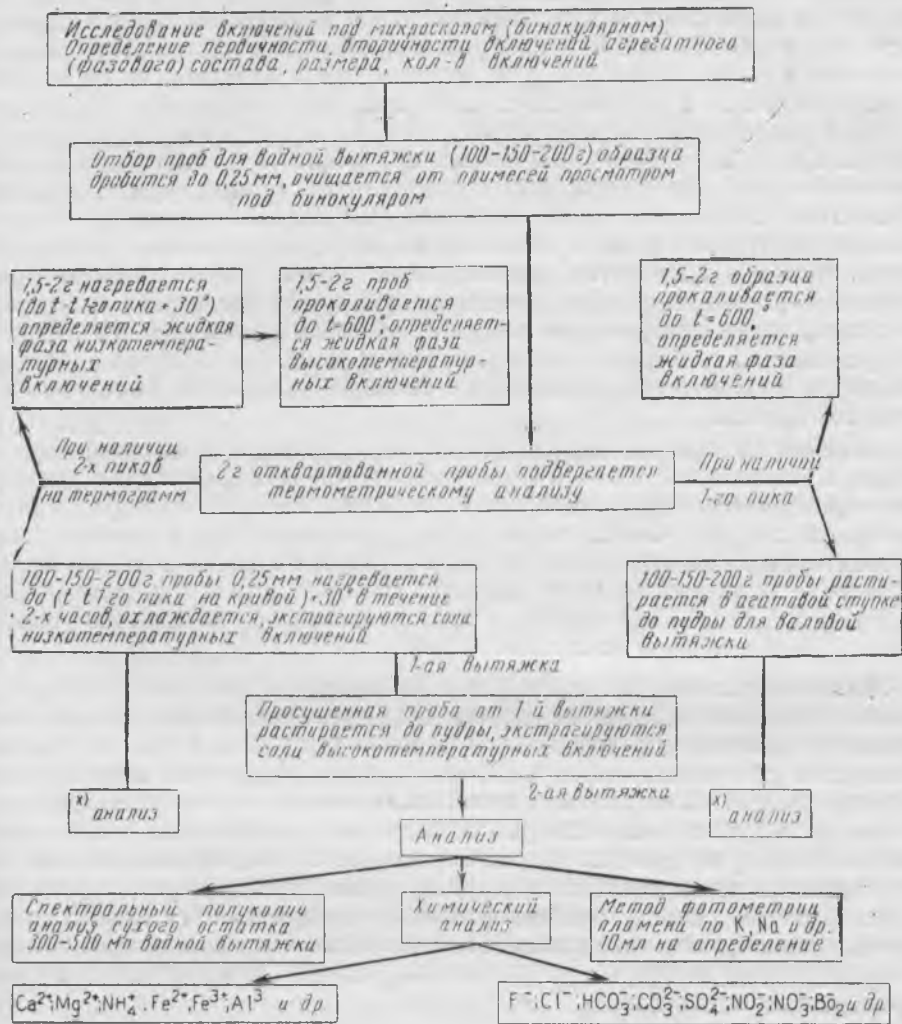
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК К ИЗУЧЕНИЮ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Метод водных вытяжек в настоящее время является основным методом, позволяющим исследовать состав растворов включений как в прозрачных, так и в непрозрачных минералах, а также во вмещающих породах. Этим методом во ВСЕГЕИ выполнено более 700 анализов растворов включений.

Приготовлению проб для водных вытяжек в случае прозрачных минералов обычно предшествует изучение включений в исследуемых минералах под микроскопом. Определяется характер распределения, размер, форма, агрегатный (фазовый) состав, генетические типы. Отбираются мономинеральные зерна (см. схему). Затем образец весом 100—200 г и более дробится на куски размером 1—5 см³, промывается сначала проточной водой из водопровода, затем дистиллятом и бидистиллятом. Пленки и твердые посторонние примеси исключают, тщательно отбирая пробы под биноклем и отмывая кислотой.

Проба дробится в зависимости от размера включений. Оптимальный размер — 0,05—0,25 мм. Отсеянная на сите рабочая фракция обрабатывается постоянным магнитом (извлекается металлическая пыль, полученная при дроблении пробы в металлической ступке).

Для валовой водной вытяжки очищенная, промытая, просушенная проба растирается в агатовой ступке до пудры, экстрагируется дистиллированной водой, чаще бидистиллированной, при соотношении Т:Ж=1:3 при непрерывном взбалтывании в течение 30 мин при комнатной температуре и в течение 20 мин при температуре 40—50°. Экстракт фильтруется и анализируется. Валовая вытяжка является основной формой водной вытяжки.



Примечание: г) - независимо друг от друга каждая вытяжка подвергается анализу: спектральному, методу фотометрии пламени, химическому анализу (катионов и анионов)

Рис. 1. Схема исследования состава растворов включений методом водных вытяжек

Большой интерес представляют также дифференцированные водные вытяжки. Для дифференциации водных вытяжек необходимо предварительно получить декрептограмму включений исследуемого минерала. Для этого очищенная, отмытая, просушенная проба квартуется, от нее отделяется навеска в 5 г. Часть материала навески идет на термозвуковое исследование. Полученная декрептограмма служит основой,

определяющей характер дальнейшей обработки пробы. Она указывает на количество разнотемпературных и разнотипных включений растворов в минералах. В тех случаях, когда на декрептограмме получен один пик, т. е. в исследуемом минерале имеется только одна температурная группа включений, обработка пробы, анализ водной вытяжки ведется как при валовой водной вытяжке. Если на декрептограмме получены два и более пиков, что означает наличие в образце нескольких температурных групп включений, дальнейшая обработка производится в соответствии с характером декрептограммы [2]. Предположим, что на декрептограмме имеется два пика разрывов включений. В этом случае после отбора пробы под биноклем и промывки в дистилляте она помещается в тигли с крышкой и выдерживается в электропечи с регулируемым нагревом в течение двух часов при температуре, на 30° превышающей температуру взрыва включений 1-ой (низкотемпературной) группы. После двухчасовой выдержки при такой температуре большинство включений, принадлежащих к низкотемпературной группе, должно взрываться. Остывшую пробу экстрагируют бидистиллятом в течение часа, экстракт фильтруют и анализируют. В результате анализа определяется состав и количество растворимых солей из микровключений низкотемпературной группы. Отработанную пробу после первой вытяжки сушат, затем истирают до пудры в агатовой ступке, из нее делают вторую вытяжку. Анализ второй вытяжки дает более точный состав растворов и количество растворимых солей из включений высокотемпературной группы.

Для определения концентраций солей в растворе включений параллельно с экстракцией и химико-аналитическими исследованиями растворов определяется содержание воды во включениях из отквартованной ранее навески [3]. Определение воды производится в соответствии с характером декрептограммы. В случае декрептограммы с двумя пиками определение производится дважды. Имея данные о содержании воды в каждой группе включений, а также состав и количество солей (ионов), рассчитываем их концентрацию.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что последовательное вскрытие включений путем дифференцированного нагревания позволяет производить отдельные водные вытяжки, а также судить о химизме различных типов включений даже, когда они встречаются в одном образце. Возможности применения метода водных вытяжек тем самым расширяются. Иногда отдельного экстрагирования и анализов произвести не удастся, так как, во-первых, не в каждом минерале можно установить четко различные группы включений, во-вторых, часто разрывы очень мелких, особенно высокотемпературных существенно газовых включений задерживаются, а крупные включения низкотемпературных групп, наоборот, разрываются раньше, чем достигается температура гомогенизации.

Определение химического состава растворов включений методом водных вытяжек осуществляется с применением стандартных приемов полимикрхимического анализа [1]. В водных вытяжках определяются те элементы, которые наиболее часто встречаются в гидротермальных природных водах. В основном это щелочные и щелочноземельные элементы: катионы — Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , F^{3+} , Al^{3+} и др.; анионы — Cl^- , F^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- ; кремневая и борная кислоты. Из перечисленных элементов далеко не все улавливаются. Опытом установлено, что во включениях наиболее распространенных минералов (особенно в кварце, флюорите, кальците, силикатах, рудных и других, связанных с пегматитовыми, грейзеновыми, скарновыми и гидротермальными образованиями) встре-

чается сравнительно ограниченное число химически улавливаемых компонентов [1]: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , F^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Значительно реже улавливаются ионы Fe^{3+} , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , лишь изредка Sr^{2+} , Ba^{2+} . Почти совсем не фиксируются CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , лишь иногда SiO_2 , BO_2^- . Прежде чем начать определение состава водных вытяжек, нами были отработаны методы на искусственных смесях, содержащих все перечисленные выше компоненты.

Параллельно химическому методу, методу полумикроанализа применяется спектральный анализ сухого остатка, а также метод фотометрии пламени.

Наиболее целесообразной формой выражения результатов анализов следует считать эквивалентную форму. При этом для сопоставления полученных данных удобнее всего пользоваться относительным содержанием ионов, выраженным в процент-эквивалентах от соответствующей суммы ионов (катионов или анионов) в растворе:

$$m\%_{\text{э-кв}} = \frac{n}{\Sigma_A} \cdot 100 \quad (\text{или} = \frac{n}{\Sigma_K} \cdot 100),$$

где m — искомая величина в %-эквивалентной форме,

n — содержимое соответствующего иона в мг-эквивалентах,

Σ_A и Σ_K — суммарные содержания катионов и анионов в мг-эквивалентах.

При правильно выполненном анализе, согласно принципу электро-нейтральности растворов, сумма мг-эквивалентов катионов равняется сумме мг-эквивалентов анионов. Вычисленная по формуле

$$X = \frac{\Sigma_A - \Sigma_K}{\Sigma_A + \Sigma_K} \cdot 100\% \quad \text{для таких разбавленных растворов, какими явля-$$

ются водные вытяжки, не должна превышать 10%. Значительное расхождение между Σ_A и Σ_K может быть вызвано либо допущенной ошибкой при анализе, либо тем, что какие-то ионы не обнаружены. В таком случае делаются повторные определения, выясняется причина, исключается погрешность.

Для проверки и устранения погрешности за счет растворения минерала-хозяина брались уже отработанные после вытяжек пробы и подвергались повторной экстракции. Экстракт фильтровался и анализировался, как и основная вытяжка.

Если в первых (основных) водных вытяжках из тщательно отобранных образцов кварца гидротермальных жил Алдана (коллекция В. И. Бергера), содержащих газовой-жидкие включения, обнаружено много растворенных солей (10—25 мг/100 г образца), то повторные вытяжки практически их не содержат. В повторные вытяжки не поступает и следов кремнезема, что свидетельствует о почти полной инертности самого минерала—кварца.

Практически отсутствуют какие-либо растворенные компоненты в водных вытяжках из чистого кварца, не содержащего включений. Аналогичные результаты получаются для чистых от посторонних твердых включений, но содержащих или не содержащих газовой-жидкие включения, кристаллов кварца из пегматитов, грейзенов, а также для таких труднорастворимых минералов, как топаз, берилл и др. Следовательно, можно сделать вывод, что первые водные вытяжки из таких практически нерастворимых в дистиллированной воде минералов уже в первой вытяжке дают достаточно надежные результаты о составе включений.

Для кварца вмещающих пород, для жильного кварца, загрязненного другими минералами, надо вводить поправки на растворимость минералов путем повторных вытяжек. Нами производились повторные вытяжки из флюорита, полевых шпатов и др. Повторными вытяжками из флюорита с включениями и без включений извлекаются значительные

количества кальция (2,4—2,5 мг/100 г образца). В них не фиксируются анионы, хотя в основных они присутствуют в довольно больших количествах. Значительные количества кальция, так же как и фтора, переходят в раствор не из включений, а за счет растворения флюорита. В основной вытяжке содержится кальция 2,64 мг/100 г образца, в повторных второй и третьей водных вытяжках 2,42 мг/100 г образца, как видно во включениях флюорита кальция немного. Повторные вытяжки из кальцита свидетельствуют о том, что подобно флюориту, значительные количества кальция (3—3,36 мг/100 г образца) и бикарбоната (7,3—9,15 мг/100 г образца) переходят в водную вытяжку за счет растворения минерала-хозяина (кальцита). Анализы повторных двух- и трехкратных водных вытяжек свидетельствуют также о некоторой, а иногда и о значительной, растворимости калиевых полевых шпатов, плагноклазов и ряда других минералов.

Таким образом, применяя повторные контрольные водные вытяжки из сравнительно легко растворимых минералов таких, как кальцит, другие карбонаты, флюорит, полевые шпаты и т. д., надо вводить поправку на растворимость самих включающих минералов. Для этого в каждом отдельном случае отработанный проба после предыдущей вытяжки подвергается экстракции, экстракт фильтруется и анализируется. Такие контрольные вытяжки (как правило, три) позволяют исключить погрешность за счет растворения минерала-хозяина, а также определять полноту вытяжки.

Следовательно, материал для водных вытяжек, повторные, контрольные вытяжки из таких минералов, как флюорит, кальцит, кварц вмещающих пород и другие, а также выявление и определение отдельных типов включений путем дифференциации водных вытяжек позволяют исключать погрешности, свойственные методу водных вытяжек, а при изучении включений в чистых труднорастворимых минералах таких, как кварц, берилл, топаз, повторные вытяжки не требуются.

Метод водных вытяжек является относительно простым и в то же время достаточно надежным для выяснения физико-химических условий минералообразования, особенно для гидротермальных проявлений. Его применимость в широких масштабах способствует получению новых важных данных по проблеме генезиса месторождений полезных ископаемых.

Л и т е р а т у р а

1. Москалюк А. А. Исследования включений растворов в минералах и породах. Инф. сб. № 50, ВСЕГЕИ, 1961.
2. Никаноров А. С., Михайлов И. И., Москалюк А. А., Лазаревич И. С. О методе дифференциации водных вытяжек при изучении составов минералообразующих сред. «Геохимия», 1966. № 10.
3. Хитаров Д. Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», том II, М., Изд-во «Наука», 1968.

*Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт*

Н. Е. УЧАМЕИШВИЛИ, Б. Н. РЫЖЕНКО,
Н. И. САВЕЛЬЕВА

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Концентрация водородных ионов — один из факторов, играющих существенную роль при минералообразовании. О величине pH гидротермальных растворов обычно судят лишь косвенно: по парагенетичес-

ким ассоциациям минералов и характеру изменения вмещающих пород. Поскольку многие процессы могут проходить в широких пределах рН, такой способ оценки концентрации H^+ весьма приблизителен. Более точно величину рН можно определить измерением рН растворов жидких включений в минералах. рН растворов микровключений получают и прямым путем, непосредственно определяя при комнатной температуре содержание водородных ионов в растворе (в случае крупных включений). При валовом измерении рН растворов включений многими исследователями определяются рН водной вытяжки из минерала и на основании этой величины дается оценка кислотно-щелочным свойствам растворов включений. Однако количество воды, содержащейся во включениях в минералах, невелико и обычно не превышает 0,5%. Поэтому на величину рН водной вытяжки будет оказывать влияние не только состав растворов включений, но и специфические свойства минерала и рН используемой воды. На это указывают, например, результаты исследования рН суспензий минералов, на основании которых установлена зависимость активности водородных ионов суспензий из чистых естественных минералов от состава минерала, гидролиза, рН используемой воды и т. п. [3].

Измерения рН водных вытяжек, приготовленных при комнатной температуре из синтетических порошков $CaSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$ и SiO_2 , показали, что величина их рН различна и зависит от времени приготовления вытяжки (табл. 1).

Таблица 1

рН водных вытяжек из различных синтетических веществ

Состав	Время приготовления вытяжки, мин		
	10	30	60
$CaSO_4$	4,60	4,93	5,00
$CaCO_3$	6,82	8,12	9,00
$BaSO_4$	5,00	5,45	5,50
SiO_2	4,71	4,40	4,15

Примечание. Замеры проведены на ЛП-58 (со стеклянным электродом). рН дистиллированной воды — 5,3.

Концентрация водородных ионов, как известно, связана со степенью диссоциации слабых кислот и соотношением продуктов диссоциации (например, для угольной кислоты: CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-}). В. А. Калужным было установлено, что рН растворов включений значительно изменяется в результате улетучивания из раствора углекислоты [1].

Измеряя рН растворов крупных включений в барите одного из месторождений, М. Н. Петрикова (ГЕОХИ АН СССР) также обнаружила большую разницу в содержании водородных ионов в жидких включениях, различающихся по времени вскрытия. Оказалось, что рН раствора непосредственно после вскрытия вакуоли был 6,5, а через 15 мин уже 9,0. В течение этого времени раствор выделял пузырьки газа. Величину рН, равную 9, имели также растворы негерметичных включений в том же кристалле барита. Валовое определение свободной углекислоты в этих образцах позволило убедиться в значительном содержании CO_2 в растворах этих включений (~20 мг/100 г барита). По-видимому, даже определение активности водородных ионов в растворах крупных включений сразу же после их вскрытия не является точным, так как при вскрытии включений практически невозможно предотвратить улетучива-

ние CO_2 — одного из основных газовых компонентов растворов газожидких включений.

Наиболее точным является способ расчета рН растворов включений по уравнениям:

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)_{\text{p-p}}}, \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{CO}_2]_{\text{p-p}}}, \quad (2)$$

где в круглых скобках — активности, а в квадратных — концентрации ионов и молекул;

$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ — константа диссоциации угольной кислоты.

K_1 — коэффициент активности HCO_3^- в растворе;

К такому расчету мы пришли путем определения растворимости CO_2 и констант диссоциации угольной кислоты при повышенных температурах [4, 5]. Для расчета рН минералообразующих растворов необходимы данные среднего содержания общей CO_2 (кондуктометрический метод определения CO_2 в минералах [2, 6]) и среднего содержания HCO_3^- -иона (в водной вытяжке из минерала). Из найденного количества CO_2 вычитается то количество CO_2 , которое образовалось при термическом разложении бикарбонатов, а именно $0,5 [\text{HCO}_3^-]$, т. к. $2 \text{MeHCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{Me}_2\text{CO}_3$. Разность общего CO_2 и поправки представляет количество CO_2 (газ), которое при условии гомогенности минералообразующего раствора было растворено в нем, и, следовательно, соответствует $[\text{CO}_2]_{\text{p-p}}$ в уравнениях (1) и (2).

Сложнее обстоит вопрос с определением концентрации HCO_3^- в минералообразующем растворе. Охлаждение включения такого раствора приводит к сдвигу равновесий между различными формами растворенной углекислоты; значительный сдвиг равновесий вызывает выделение части растворенной CO_2 в газовую фазу:



Но, поскольку содержание HCO_3^- -иона определяется титрованием раствора HCl , то образующийся по уравнению (3) CO_3^{2-} -ион титруется вместе с HCO_3^- -ионом и представляется как HCO_3^- -ион концентрации, которая была в минералообразующем растворе при повышенных параметрах.

Аналогичный процесс гидролиза HCO_3^- -иона происходит при разведении раствора включения водой после извлечения включения. Уменьшение концентрации HCO_3^- -иона в растворе сопровождается появлением эквивалентного количества OH^- т. е., $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, которое также определяется при титровании HCl . Некоторое количество HCO_3^- -иона остается в высокотемпературном минералообразующем растворе за счет диссоциации растворенной CO_2 , часть переходит в газовую фазу, поэтому во время анализа мы не доопределяем его на эту величину. Однако указанная величина, равная $\sqrt{K_1 [\text{CO}_2]_{\text{p-p}}}$, составляет около 0,00 моль/л, что соответствует нескольким процентам HCO_3^- от обычного содержания его в растворе. Правильность расчета активности H^+ -ионов зависит от точности определения коэффициента активности HCO_3^- -иона по уравнению Дебая-Хюккеля.

На основании изложенного выше расчет рН по уравнению (2) по результатам анализа газожидких включений на HCO_3^- и CO_2 позволяет определить только порядок величины активности водородных ионов.

Оценка осредненных температур минералообразования производилась по температурам гомогенизации газожидких включений в исследуемых минералах. Примеры расчетов концентрации водородных ионов в минералообразующих средах приведены в табл. 2.

Результаты расчета рН кварцобразующих растворов

НСО ₃ ⁻		СО ₂		Н	рН
мг/100 г кварца	мг—экв	мг/100 г кварца	мг—моль		
0,80	0,01	78,0	1,7	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0
5,10	0,08	95,0	2,1	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,7
2,00	0,03	72,0	1,6	$4,0 \cdot 10^{-6}$	6,4
1,90	0,03	43,5	1,0	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,7
1,80	0,03	65,0	1,4	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,5
1,00	0,02	52,4	1,2	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,4
1,20	0,02	82,0	1,8	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
0,80	0,01	70,0	1,6	$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,7

Примечание. рН растворов рассчитывали для температур 250–300°C; рН нейтральной среды при 250°C ~ 5,8; величина рН водных вытяжек из кварца (рН воды ~ 7,0) колеблется от 6,5 до 8,5.

Необходимо отметить, что при определении кислотности — щелочности растворов, рассчитанной для высоких температур, следует иметь в виду, что нейтральная точка среды отличается от принятой (рН=7) при нормальных условиях [7].

Литература

1. К а л ю ж н ы й В. А. К результатам определения рН растворов жидких включений. «Геохимия», 1957, № 1.
2. К р ю к о в П. А., Р е н г а р т е н Е. В. Микрометод определения углерода в металлах. ЖАХ, 1955, вып. 1, № 10.
3. М а р ш а к Ф. Исследование рН суспензий. Коллоидный журнал АН СССР, т. XII, вып. 1, 1950.
4. М а л и н и н С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. В сб.: «Экспериментальные исследования в области повышенных давлений и температур». М., Изд-во «Наука», 1965.
5. Р ы ж е н к о Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и НСO_3^- ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. «Геохимия», 1963, № 2.
6. Х и т а р о в Н. И., Р е н г а р т е н Е. В. К геохимии углекислоты в гранитных интрузиях. «Геохимия», 1956, № 2.
7. Х и т а р о в Н. И., Р ы ж е н к о Б. Н. К оценке рН гидротермальных растворов. «Геохимия», 1963, № 12.

*Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

А. М. МАСАЛОВИЧ, Л. Н. ОВЧИННИКОВ

ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА рН ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, РАВНОВЕСНЫХ С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ КИСЛОГО СОСТАВА

Качественно о составе гидротермальных растворов можно судить по образовавшимся рудным телам, гидротермально измененным зонам, сопровождающим рудоотложение, по анализам газовой-жидких включений в минералах. Наиболее важными компонентами в процессах рудообразования являются кислоты: HCl , HF , H_2S , H_2CO_3 и др.

Оценка режима кислотности со сменой слабокислой, нейтральной стадии в высокотемпературной области на кислую в среднетемпературной в одном и том же потоке раствора проведена нами [4] в широком диапазоне температур и давлений (показаны возможные варианты из-

менения рН). Однако влияние вмещающих пород в расчете не учитывалось.

Широкое распространение гидротермально измененных пород, сопутствующих оруденению, подтверждает активную роль среды в изменении кислотности, поскольку эти изменения являются результатом обмена катионов щелочных, щелочноземельных и других металлов на ионы водорода. Поэтому рассматривать изменение кислотности необходимо в связи с реакциями с вмещающими породами и по степени их изменения устанавливать концентрацию кислоты и рН.

Влияние вмещающих пород на состав газовой-жидких включений характерно для месторождений различных генетических типов. Так, первичные гидротермальные растворы существенно преобразуются, преимущественно изменяется катионная составляющая газовой-жидких включений [7, 8].

При воздействии на микроклин и альбит растворов кислот в раствор переходят К и Na, а в результате реакции образуется мусковит и парагонит [9, 10]. При повышении концентрации кислот происходит дальнейшее изменение этих минералов, вплоть до образования каолинита, более высокая кислотность приводит к полной подвижности алюминия и переходу его в раствор. С понижением температуры концентрация HCl меняется на границе устойчивости микроклина и слюды: при 2 моль/л концентрации KCl равновесная концентрация HCl составляет 0,03 моль/л при 500°C, 0,0058 моль/л при 400 и 0,0007 моль/л при 300°C (рис. 1). В условиях низких температур микроклин устойчив в нейтральной или слабощелочной среде.

Содержание кислот можно установить по данным Хемли [9]. Для установления рН раствора нами рассчитана активность водородных ионов на границе устойчивости минералов: микроклин — калиевая слюда — каолинит, бемит. Данные вычислений являются приближенными в

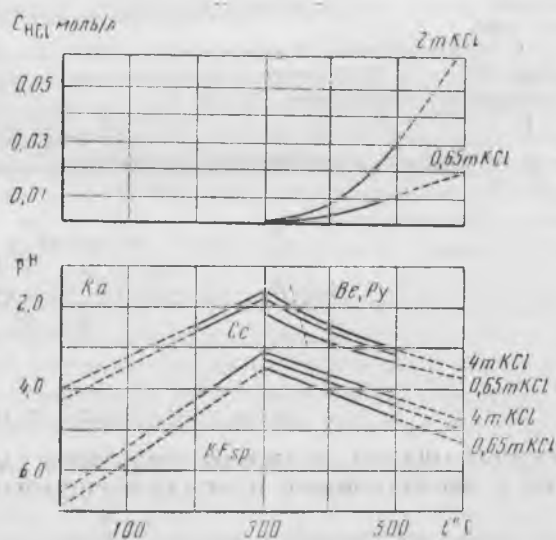


Рис. 1. Концентрация кислоты и рН растворов на границе устойчивости минералов.

связи с неточной оценкой концентрации кислоты на границах устойчивости минералов. Ошибки вычислений колеблются в пределах 0,2—0,3 ед. рН. Расчет проводился по формулам, применяющимся в аналитической химии, коэффициенты активности оценивались по уравнению Дебая-Хюккеля (см. таблицу).

рН растворов, содержащих HCl и KCl, на границе устойчивости минералов при 200, 300, 400 и 500°C и 1000 бар

С, моль/л	Температура, °С				Граница устойчивости
	200	300	400	500	
0,65	—	3,5	4,1	4,7	Микроклин - калиевая слюда + кварц
2,0	—	3,3	3,9	4,4	
4,0	4,2—4,6	3,1	3,9	4,2	
0,65		2,2	2,6	3,4	Калиевая слюда — каолинит, бемит
2,0	2,6	1,7	2,6	3,4	
4,0	2,4	1,6	2,5	3,1	

Взаимодействие растворов с микроклином приводит к понижению концентрации кислоты при понижении температуры, но рН растворов уменьшается лишь от 500 до 300°C, а затем снова возрастает (см. рис. 1). Приведенные вычисления помогают объяснить причину резкой смены границ устойчивости минералов, четкую последовательность и выдержанность различных метасоматических зон. Микроклин, калиевая слюда и каолинит устойчивы в широком диапазоне активности водородных ионов. К сожалению, отсутствует нижняя граница устойчивости каолинита, что не позволяет точно установить рН, при котором Al является полностью подвижным компонентом.

Результаты вычислений следует рассматривать как приближенную оценку рН гидротермальных растворов. В природных условиях кислотность гидротермальных растворов при образовании метасоматических зон должна быть выше, чем экспериментальная и расчетная, так как в породах присутствуют щелочноземельные и другие металлы, для переноса в раствор которых необходима более высокая кислотность растворов. Таким образом, расчетные данные в первом приближении характеризуют рН растворов при воздействии их на граниты или эффузивные породы кислого состава. Присутствие кварца в этих зонах позволяет установить температуру растворов методом гомогенизации или декрепитации газовой-жидких включений, а следовательно, примерную концентрацию кислоты и рН (см. рис. 1). Такая оценка справедлива и в случае присутствия других кислот, так как направление реакций гидротермального преобразования определяется отношением активности металла и водородных ионов и, вероятно, не зависит от смены аниона.

Кислые и основные породы при одной и той же активности водородных ионов в разной степени подвергаются гидротермальным изменениям. При взаимодействии твердой фазы и гидротермальных растворов развитие процессов направлено в сторону образования более диссоциированных соединений. Чем выше степень диссоциации вновь образующихся соединений, тем интенсивнее реакция. Соединения щелочноземельных и тяжелых металлов являются слабыми электролитами, щелочных — сильными, что способствует переходу в раствор преимущественно последних, т. е. более полной гидротермальной переработке подвергаются кислые породы. Это отчетливо наблюдается на колчеданных месторождениях Южного Урала.

Многие исследователи [1, 2, 3, 11] оценивают кислотность гидротермальных растворов на основании измерений рН газовой-жидких включений в минералах различных температурных стадий. Такая оценка часто подчеркивает смену слабощелочной среды кислой и снова слабощелочной, но дает качественную характеристику, так как процесс минералообразования вызывается изменением кислотности и растворов, заключенные в вакуолях минералов, являются отработанными или остаточ-

ными, изменившимися свойства в результате реакций с вмещающими породами и в процессе минералообразования. Измерения рН проводятся в стандартных условиях, что делает эти величины еще более приближенными. Эти данные с введением поправок, предложенных Б. Н. Рыженко [5], характеризуют рН растворов в процессе роста кристаллов различных минералов. Минералообразующие растворы, по-видимому, близки к равновесию с внешними зонами метасоматической околорудной колонки, в то время как истинный состав и рН растворов наблюдается до реакций взаимодействия с вмещающими породами (близкие к первичным растворы могут обнаруживаться во внутренних зонах гидротермального изменения).

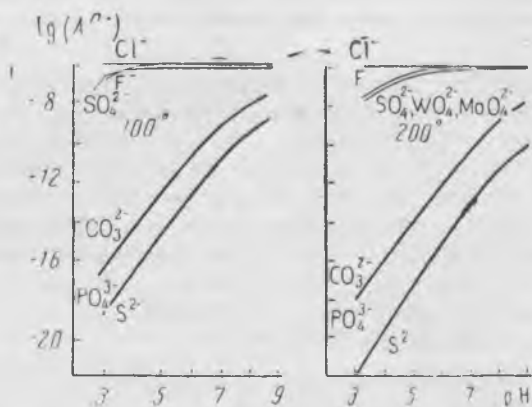


Рис. 2. Соотношение активностей ионов при разных температурах (по данным Б. Н. Рыженко, 1965).

Известно, что при изменении рН меняются формы переноса рудных металлов и растворимость некоторых минералов. Это подтверждается расчетными данными [6], характеризующими зависимость активности анионов от рН гидротермальных растворов (рис. 2). С понижением кислотности растворов степень диссоциации слабых кислот (H_2CO_3 , H_2S) увеличивается и становится достаточной для достижения произведения растворимости ряда соединений. При понижении температуры активность ионов, присутствующих в растворе, повышается, а при уменьшении рН повышается активность анионов слабых кислот.

В заключение следует еще раз отметить, что первичные эндогенные растворы имеют иной состав и рН по сравнению с растворами, газожидких включений. Следовательно, моделирование и реконструкция процессов рудообразования должны производиться с учетом всех изменений, отмечающихся в процессах рудообразования.

Литература

1. Бартои П. Б. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. В сб.: «Термодинамика геохимических процессов», М., ИЛ, 1960.
2. Говоров И. Н., Филиппова Т. Г. Химизм минералообразующих растворов редкометальных месторождений, связанных с гранитоидами. В сб.: «Тезисы докл. II Всесоюзного совещания по геотермобарометрии». Новосибирск, 1965.
3. Калужный В. А. К результатам определения рН растворов жидких включений. «Геохимия», 1957, № 1.
4. Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Оценка активности водородных ионов в постмагматических растворах. ДАН СССР, т. 178, № 1, 1968.
5. Рыженко Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. «Геохимия», 1963, № 2.

6. Рыженко Б. Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. В сб.: «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». М., Изд-во «Наука», 1965.

7. Хитаров Д. Н. Геохимия глубинных минералообразующих растворов по включениям в минералах. В сб.: «Тезисы докл. II Всесоюзного совещания по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных растворов». М., 1968.

8. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.

9. Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Am-Jour-Sci.*, v. 257, p. 241—270, 1959.

10. Hemley J. J., Jones W. R. Chemical Aspects of Hydrothermal Alteration with Emphasis on Hydrogen Metasomatism. *Econom. Geol.*, v. 59, p. 538—569, 1964.

11. Smith F. G. Composition of vein forming fluids from inclusion data. *Econom. Geol.*, v. 49, p. 205—210, 1954.

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов*

Ф. П. МЕЛЬНИКОВ, В. В. РЯБОВ

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

В последнее время в печати появились работы, в которых приводятся результаты использования декрептофонического метода для поисков слепых рудных тел, выявления ореолов пропаривания и выяснения последовательности образования эндогенных руд. В связи с этим исследования кинетики процессов, происходящих при нагревании пород, руд и минералов, представляют как научный, так и практический интерес.

Известно, что при нагревании минералов происходят различные физико-химические явления: дегидратация, окисление, диссоциация, изменение модификаций и др. Некоторые из этих явлений сопровождаются выделением или поглощением тепла. Основными физико-химическими методами, с помощью которых исследуют и контролируют эти процессы, являются дифференциальный термический, весовой термический и рентгено-структурный анализы. При нагревании пород и минералов происходит также декрепитация (взрывание) газовой-жидких включений и растрескивание минералов, вызываемое рядом других причин, т. е. идет процесс со звуковым эффектом, который регистрируется декрептофоническим методом с применением специальных приборов.

Нами проводилось нагревание сульфидов и других рудных минералов в атмосфере воздуха и аргона, наблюдались также визуально процессы, происходящие при нагревании сульфидов в термокамере, и изучались термограммы некоторых из этих минералов.

При нагревании различных сульфидных минералов в атмосфере аргона при температуре 400—450°C наблюдается выделение серы. При диссоциации сульфидов обычно резко увеличивается количество импульсов, поэтому приборы с невысокой чувствительностью регистрируют только процесс диссоциации, а не терморастрескивания включений. Полученные нами данные показывают, что температуры декрепитации сульфидных минералов медноколчеданных месторождений не превышают 360—380°C и обычно ниже для Макаанских месторождений (интервал 150—340°C). Отметим, что за температуру декрепитации нами принимается температура начала массового растрескивания включений. Учитывая, что диссоциация начинается примерно с 400°C и именно в диапазоне температур 400—500°C наблюдаются максимумы кривых, которых к тому же может быть несколько, нельзя за температуру декрепитации принимать температуру максимума, как это иногда предлагается.

Не менее важным является вопрос об установлении температуры, при которой начинается окисление сульфидов и влияние его на декрепитацию в воздушной среде. При нагревании различных сульфидных минералов в термокамере в биноккуляр наблюдаются некоторые изменения кристаллов уже при температуре 140—160°C. Например, с халькопиритом происходит следующее: 160°C — изменение цвета отдельных зерен, они становятся серыми; 220°C — побурение поверхности зерен, ощущается запах серы, несколько раньше наблюдается выделение дыма (200°C); 280°C — шевеление отдельных зерен; 340°C — сильное побурение их; 400°C — интенсивные разрывы зерен, изменение их цвета на серовато-стальной; 500°C — дробление зерен; 540°C — заметное уменьшение числа взрывов; 600°C — интенсивное разложение и вспучивание почти всех зерен халькопирита.

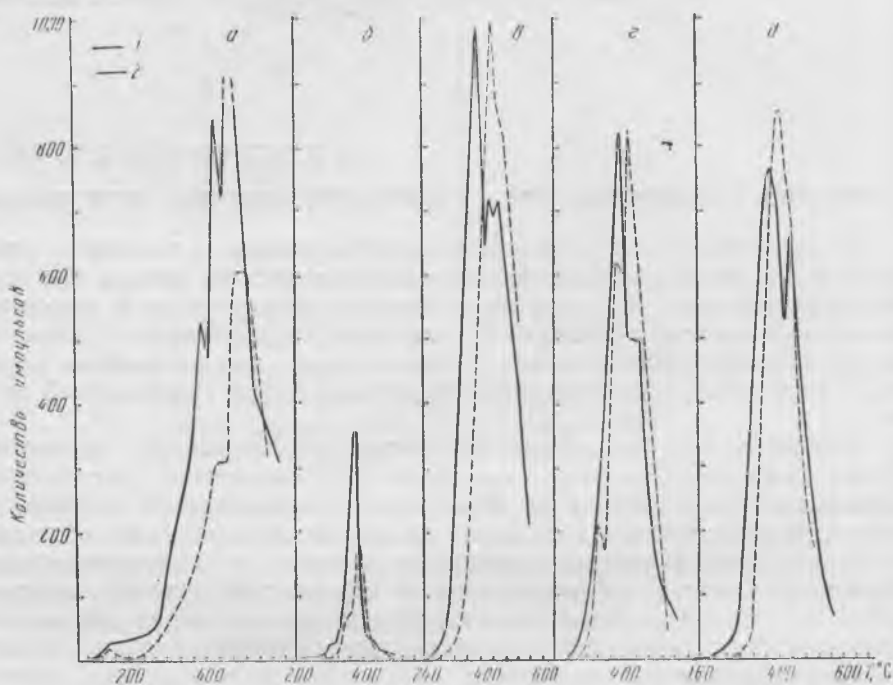


Рис. 1. Декрептограммы сульфидных минералов Маканского месторождения.

a — пирит II; *б* — пирит III; *в* — сфалерит II; *г* — халькопирит I; *д* — халькопирит II.
1 — в атмосфере аргона; 2 — в атмосфере воздуха

Возникает вопрос, меняется ли температура декрепитации при проведении анализа не в аргоне, а в атмосфере воздуха. Для сульфидных минералов разновозрастных ассоциаций Маканского месторождения было проведено сопоставление их температур декрепитации в атмосфере аргона и воздуха. Из приведенных декрептограмм (рис. 1) видно, что в последнем случае, значения температур декрепитации выше. Для минералов, имеющих температуру декрепитации в аргоне порядка 250—300°C (пирит II, сфалерит II, халькопирит I — позднепродуктивная ассоциация), отличия температуры в различных средах небольшие (25—35°C). Так, халькопирит I (рис. 1, *г*) имеет температуру декрепитации в аргоне 245—250°C, а на воздухе 270—290°C. Для халькопирита II из поздних прожилков (рис. 1, *д*), имеющего температуру начала массового растрескивания включений в аргоне более низкую (205—225°C), отличия от температуры декрепитации на воздухе (270—290°C) более су-

ществленные (60—70°C). В целом температуры декрепитации в аргоне ниже, чем в воздухе на 10—70°C. Происходит нивелирование температур декрепитации сульфидов разных стадий и фактически при проведении работ в воздушной среде нельзя разделять разновозрастные минеральные ассоциации.

Для сульфидных минералов (например пирит II — раннепродуктивная ассоциация), имеющих температуру декрепитации в аргоне 160—180°C, декрептограммы анализов, проведенных в атмосфере воздуха, первоначально совпадают с декрептограммами этих же минералов, проанализированных в аргоне (рис. 1, а). Затем количество импульсов в воздушной среде резко падает (температура 160—180°C) и начинает возрастать только при температуре около 300°C. Визуальные наблюдения при нагревании сульфидов показывают, что окисление их начинается примерно при 140—160°C. Отличия декрептограмм сульфидов, полученных в аргоне и на воздухе, вероятно, связаны с окислительными процессами. Сравнение этих декрептограмм показывает, что окисление начинает влиять на декрепитацию при температуре 170—200°C. Таким образом, анализ минералов, имеющих более высокие температуры декрепитации в аргоне, нельзя проводить в воздушной среде.

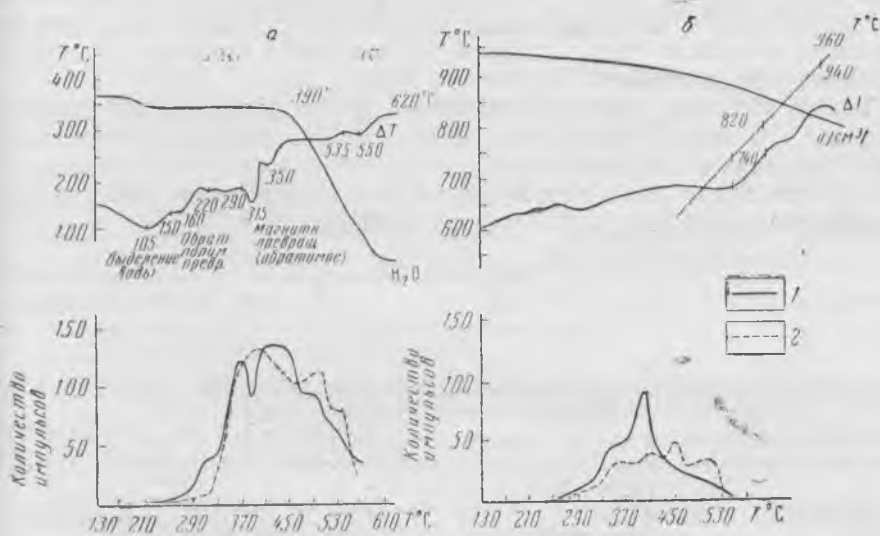


Рис. 2. Термограммы и декрептограммы сульфидов.

а — искусственный пирротин; б — галенит
1 — в атмосфере аргона; 2 — в атмосфере воздуха

Как известно, с помощью термограмм фиксируются процессы, идущие с поглощением или выделением тепла. Были сделаны термограммы некоторых сульфидов и проведен декрептометрический анализ этих же образцов. Определены температуры разрыва газовой-жидких включений в минералах и диссоциации сульфидов, т. е. процессы, сопровождающиеся звуковыми эффектами. Как видно из приводимых кривых, эти явления не отражаются на термограммах. Термограмма и декрептограмма искусственного пирротина показаны на рис. 2, а. На них имеются несколько температурных точек, при которых зафиксированы те или иные физико-химические процессы (см. таблицу).

На рис. 2, б изображены термограмма и декрептограмма галенита. На термограмме показано, что только при температуре 740, 820 и 940°C отмечаются процессы, идущие с тепловым эффектом, тогда как на декрептограмме зафиксировано, что декрепитация начинается при 250°C и в двух точках (310 и 330°) наблюдается последовательное увеличение

**Результаты нагревания сульфидных минералов в термокамере
и их декрептометрического анализа**

t, °C	Процессы	
	на термограмме	на декрептограмме
105	Выделение воды	
150	Полиморфные превращения	
210		Начало единичной декрепитации
220	Не расшифровано	
290	Не расшифровано	Начало массовой декрепитации
315	Магнитное превращение	
350	Не расшифровано	
390	Выделение воды	Уменьшение, затем резкое увеличение количества взрывов
470—490		Незначительное равновесие
535	Не расшифровано	Постепенное уменьшение количества импульсов
550	Не расшифровано	
570		Окончание декрепитации

числа импульсов, а при 400°C отмечается максимальное их число. Затем следует резкое уменьшение и при температуре в 420°C наступает постепенное затухание числа взрывов, а при 530°C никаких процессов, связанных со взрыванием, не фиксируется.

Таким образом, декрептофонический метод исследования кинетики процессов при нагревании рудных минералов позволяет получить дополнительные данные о физико-химических особенностях этих минералов. Эти данные могут быть использованы при определении температур и стадийности процессов рудо-и минералообразования.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

В. И. ВАСИЛЬЕВ, Е. И. ДОЛОМАНОВА,
Е. Е. КОСТЫЛЕВА, Н. В. ПЕТРОВСКАЯ

**НЕКОТОРЫЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВО-ЖИДКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В РУДОНОСНОМ КВАРЦЕ
(ПО ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ)**

Изучение газово-жидких включений в минералах открыло новые пути исследований генезиса минеральных образований [1, 2, 5, 7, 9, 10, 16, 17, 20, 21, 24]. Важную информацию о природе включений давали наблюдения над их морфологическими особенностями. Однако получение такой информации ограничивалось возможностями обычных микроскопических наблюдений, неспособных выявлять детали форм рельефа стенок мельчайших полостей в минералах. Предпринимались попытки применить для подобных целей методы электронной микроскопии, но работы в этой области пока немногочисленны [9, 22, 23]. Систематического изучения включений в рудоносных кварцах, насколько нам известно, не проводилось.

Авторы поставили перед собой задачу исследовать при помощи электронномикроскопических методов формы вакуолей газово-жидких включений в кварце ряда разнотипных рудных месторождений и охарактеризовать черты их сходства и различия. Работа выполнялась в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР под методическим руководством зав. лабораторией Г. С. Грицаенко, которой авторы весьма признательны за постоянную помощь и ценные советы.

Объектами изучения служили серии образцов кварца, отобранные на месторождениях разного генезиса. Все месторождения детально изу-

Таблица 1

Характеристика объектов исследований

№ образца	Генерация кварца, парагенезис, условия образования, минералотермометрические данные	Краткая характеристика образцов	Количество изученных сколов
А. Золоторудные месторождения формации малых глубин.			
Балейское рудное поле [4, 13]			
2 и др.	Ранние (допродуктивные) выделения; метасоматическое отложение на месте перетертого вещества пород. Температура образования 270°C	Тонкозернистый халцедоновидный агрегат с пятнообразными скоплениями реликтовых минералов пород	10
4 и др.	Кварц первой продуктивной стадии; отложен на стенках трещин (местами из коллоидных растворов) совместно с адуляром, карбонатом, сульфидами, золотом	Тонкополосчатые халцедоновидные выделения около мельчайших вкраплений золота и блестящих руд	15
7	Жилки, секущие зонки раннего продуктивного кварца (межпродуктивные минеральные ассоциации)	Тонкозернистые агрегаты белого кварца пористого пластинчатого строения	15
13 и др.	Околоконтактные зоны шестоватого кварца, сменяющиеся к центру жил пластинчатыми зонами (межпродуктивная ассоциация)	Клиновидный кристалл полупрозрачного трещиноватого кварца	20
5 и др.	Кварц поздней продуктивной ассоциации, связанной с переотложением кварца и золота ранних генераций	Мелкогребенчатый кварц около скоплений золота	15
12 и др.	Послепродуктивная генерация кварца; прожилки, секущие ранние сульфидно-кварцевые выделения	Гребенчатый перуноносный кварц	20
Б. Формации кварц-молибденитовая и кварц-вольфрамитовая среднеглубинная (Вост. Коунрад и Сев. Коунрад) [8, 19]			
591	Кварц ранней ассоциации с молибденитом, образовавшийся при 300—460°C	Серый кварц с масляным блеском, крупнозернистый, сливной, деформированный	30
614	Кварц более поздней ассоциации с вольфрамитом	Серовато-белый, крупнозернистый, сливной, деформированный	15
В. Формация касситерит-сульфидная, средней глубины (Шерловогорское месторождение, Забайкалье) [4]			
2124 и др.	Ранняя первая гидротермальная стадия	Морион, слагающий жилки в гранитном массиве, образует кристаллы (до 2×4 см) и зернистые агрегаты. Температура декрепитации 360°C	15
Г. Пегматиты Адун-Чолон (Забайкалье)			
3161 и др.	Зона крупноблокового строения	Крупные (10×6 см) кристаллы зонального строения: внутренняя зона серого цвета, трещиноватая, с большим количеством газожидких включений. Внешняя зона представлена морионом	20
3132 и др.	Из трещин, секущих пегматит (первая гидротермальная стадия)	Крупный кристалл мориона (6×3 см) с включениями игольчатых кристаллов турмалина	20
Д. Пегматиты (Вольты)			
	Кварц из занорыша в пегматитовых телах	Крупные кристаллы; внутренняя зона сложена серым кварцем с соевым строением; наружная морионом	10

чены минералогически, с применением методов минералотермометрии. Характеристики объектов сведены в таблицу, в которой приведены ссылки на работы, содержащие геолого-минералогические описания месторождений (табл. 1).

Материала по пяти месторождениям, конечно, недостаточно для сколько-нибудь полного освещения вопроса о морфологии вакуолей газозо-жидких включений в кварце, но полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что элементы морфологии ультрамелких пор и тонкие детали скульптуры стенок более крупных включений имеют существенное значение для понимания природы таких образований.

Методика исследований

Образцы кварца раскалывали по определенным направлениям в зависимости от характера кварцевых выделений. Для сравнительно крупных кристаллов делались сколы по спайности или произвольного направления, при наличии зон скоплений газозо-жидких включений (мутные полосы) — вдоль таких зон или перпендикулярно к ним. В зернистых агрегатах исследовались произвольно ориентированные сколы различных направлений. Напыленная на свежие сколы в вакуумной установке угольная или платино-угольная реплика отделялась затем при помощи химического растворения кварца (в HF) и после промывания и просушивания исследовалась под электронным микроскопом. Если возникали трудности при отделении реплики со скола, что имело место при относительно крупных размерах межзерновых полостей и при густо расположенных ямках на их стенках, применялись специальные приемы предварительного нанесения на поддерживающую сетку тонкой коллоидной пленки [3].

Необходимым условием для применения электрономикроскопических методов к изучению газозо-жидких включений является использование достаточно четких признаков, позволяющих распознавать такие включения среди других деталей микрорельефа поверхностей сколов. В практике наших работ использовались следующие признаки:

1. Вскрытые на сколе газозо-жидкие включения имеют вид ясно выраженных ямок различных очертаний. Иногда отрицательные формы рельефа на снимках кажутся положительными. В этих случаях помощь оказывает «правило теней»: тени в виде более светлых зон лежат внутри четких контуров ямок, но вне границ выступов (рис. 1, а). Наиболее легко вопрос решается при сопоставлении позиции теней в исследуемом участке рельефа и около заведомо положительных элементов рельефа (приставших к сколу частиц минералов).

2. Надежным признаком является наличие не полностью вскрытых сколом вакуолей, последние в этих случаях очерчены двойным контуром: внешний контур, нередко в виде довольно широкой темной полосы, соответствует границам всей полости (в пределах которой имеются также темные участки), а внутренний, светлый, фиксирует место срезанной части вакуоли (рис. 1, б).

3. Поверхности стенок некоторых вакуолей имеют микрорельеф, нередко более неоднородный (шероховатый, с ямками травления или с тонкой скульптурой роста), чем рельеф окружающего скола кварца.

4. К контурам включений примыкают линии — границы тончайших ступеней рельефа скола кварца. Линии, фиксирующие положение ступеней, отходят почти от каждого включения (рис. 1, в).

Перечисленные признаки служили достаточно надежной основой для обнаружения полостей газозо-жидких включений на сколах. Сравнительный анализ особенностей форм исследованных включений осуществлялся при просмотре многочисленных реплик, что позволяло выявить их наиболее типичные черты.



б

в

Рис. 1. Признаки, позволяющие распознавать полости газозо-жидких включений.

а — тень расположена внутри контура включения (1) и вне границ прилипшей минеральной частицы (2); *б* — светлая часть контура включения (2) на месте срезанной части вакуоли на сколе кварца; *в* — приуроченность ступенчатых форм рельефа скола кварца к границе вакуолей. Увел. 11000. На врезке газозо-жидкие включения (под оптическим микроскопом). Увел. 670 (*а*). Скол рудоносного кварца месторождения В. Коурад (колл. Е. Е. Костылевой). Угольная реплика.

Особенности форм газозо-жидких включений в кварце из месторождений различного генезиса

Результаты электронномикроскопических исследований показывают, что известное положение о разнообразии форм газозо-жидких включений справедливо и для ультрамельких вакуолей, неразличимых обычными микроскопическими методами. Рассмотрим конкретные черты таких форм в изученных образцах кварца.

А. Жильный кварц Балейской группы золоторудных месторождений. Все разновременные выделения балейского кварца характеризуются наличием жидких включений. Микроскопи-

ческие наблюдения показывают, что в ранней генерации кварца включения менее многочисленны и настолько малы, что даже при больших увеличениях фазовый состав их содержимого не различим. Лишь в отдельных случаях в них заметен небольшой пузырек газа. Большая часть включений располагается цепочками между зернами кварца (обр. 2).

Под электронным микроскопом в этом кварце выявлены крайне неправильные межзерновые полости газожидких включений с неровной ступенчатой поверхностью стенок, на которых видны мельчайшие чешуйки слюдяного, вероятно, реликтового минерала (рис. 2,а).

Кварц продуктивных (для золота) ассоциаций относительно богат газожидкими включениями. Последние, как показывают микроскопические наблюдения, располагаются в мелкозернистых агрегатах равномерно, а в рибчатом кварце сосредоточены у основания мелких

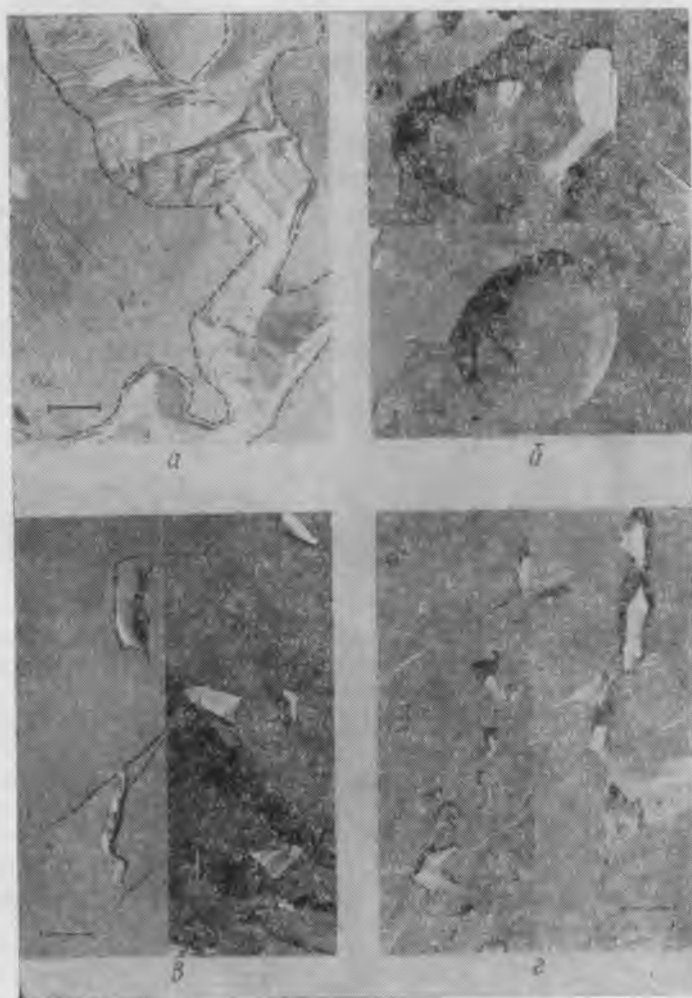


Рис. 2. Формы газожидких включений в рудоносном кварце Балейской группы золоторудных месторождений (колл. Н. В. Петровской).

а — неправильные в раннем кварце; б — глобулевидные в продуктивном (золотоносном) кварце; в — остроугольные в послепродуктивной генерации кварца; г — цепочки неправильных полостей в кварце поздней генерации. Увел. 11000. Угольная реплика.

кристаллов. В отдельных более крупных вакуолях заметны газовые пузырьки, заполняющие до $\frac{1}{5}$ их объема (обр. 4, 5).

Электронномикроскопические исследования выявляют своеобразные черты морфологии включений в продуктивном кварце — развиты весьма характерные глобулевидные полости. Генезис подобных форм капсул еще не ясен. Не исключено, что он связан с возникновением мельчайших газовых пузырьков при вскипании растворов в продуктивную стадию рудного процесса, в условиях резкого падения давления, признаки чего отмечались при минералотермометрических исследованиях [13]. Прилипание таких пузырьков к поверхности растущих зерен кварца могло приводить к их капсулированию.

В пластинчатом кварце преобладают вакуоли трубчатой и удлиненной неправильной формы. Они также очень мелкие и только в редких из них, более крупных, заметен маленький пузырек газа. Газово-жидкие включения сосредоточены между зернами кварца, и их скопления подчеркивают «перистое» строение таких зерен. Более типично перистое строение для позднего гребенчатого кварца (обр. 12). Под электронным микроскопом в этом кварце наблюдаются неправильные с острыми выступами полости включений.

Наиболее поздние генерации кварца (послепродуктивной стадии) отличаются крайне неправильной формой газово-жидких включений как относительно крупных, наблюдаемых в шлифах, так и мельчайших, выявляемых лишь под электронным микроскопом. Характерно их тяготение к границам зерен кварца. Здесь они группируются в виде цепочек (рис. 2,а).

Таким образом, жильный кварц Балейской группы золоторудных месторождений, отлагавшийся в условиях малых глубин, отличается наиболее резко выраженным непостоянством форм, размеров и расположения газово-жидких включений. Можно предполагать, что эта особенность связана с изменчивостью локальных термодинамических условий, свойственной процессам «эпитермального» рудообразования [15]. В целом рассматриваемые включения менее правильные и более мелкие, чем в месторождениях, относимых к другим генетическим типам; они редко превышают по размерам 0,2—0,7 мк (кроме включений в грубошестоватых агрегатах кварца).

Характерна сосредоточенность включений по границам зерен и кристаллов кварца, особенно по границам индивидов в гребенчатых выделениях. Эта особенность свидетельствует о «рыхлом» строении агрегатов рудоносного кварца, отложенного на малых глубинах, что может рассматриваться как еще один признак, помогающий распознавать и исследовать кварц «эпитермальных» месторождений.

Б. В Коунрадском вольфрам-молибденовом месторождении, сформированном в условиях средних глубин, сливной жильный молибденоносный кварц (обр. 591), по данным микроскопических наблюдений, содержит преимущественно мелкие (но более крупные, чем в балейском кварце) двухфазовые включения. Они сравнительно равномерно распределены. Формы их неправильные, реже отмечаются отрицательные кристаллы. Пузырек газа занимает $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и менее объема вакуолей. В вольфрамоносном кварце (обр. 614) газово-жидких включений значительно больше. Они чаще имеют неправильную форму и реже прямоугольную и овальную, ориентированы в одном направлении, образуя полосы разной ширины. В большинстве из них пузырек газа занимает $\frac{1}{5}$ и меньше объема вакуоли; лишь в редких полостях, имеющих негативную форму кристаллов кварца, он более крупный и занимает около $\frac{1}{2}$ вакуоли.

Под электронным микроскопом видно, что развиты преимущественно внутризерновые газово-жидкие включения, сравнительно крупные (до 10 мк и более в поперечнике), одинаковые (см. рис. 1, а, б) или

группирующиеся вдоль зон роста крупных кристаллов. Формы их более правильные, чем в балейском кварце. Хорошо выраженные отрицательные кристаллики, особенно в более поздних вольфрамоносных выделениях кварца, изометричны или вытянуты вдоль граней призмы кристалла кварца.

В. В касситерит-кварц-сульфидном месторождении Шерловая гора (Забайкалье) в морионе (обр. 2124) газово-жидкие включения располагаются часто в залеченных трещинках и имеют разнообразную, обычно неправильную форму. Пузырек газа занимает в них от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ объема вакуоли. Как правило, размеры вакуолей невелики. В наиболее крупных (0,0п мм) из них под оптическим микроскопом бывает заметен кубик NaCl. Меньшее число газово-жидких включений, имеющих призматическую, овальную и реже округлую форму, располагается на промежуточных гранях роста кварца ровными рядами. Они более мелкие, и пузырек газа занимает от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{2}$ их объема. Газовые включения очень редки и всегда имеют форму отрицательного кристалла кварца.

Г. В пегматитовом месторождении Адун-Чолон изучались кристаллы, внутренняя зона которых сложена серым кварцем, внешняя — морионом. В зоне мориона расположены сравнительно редкие, но крупные вакуоли, имеющие в сечении шестигранную или призматическую форму отрицательного кристалла; более редки вакуоли неправильной формы, приуроченные к залеченным трещинкам. Вакуоли, имеющие форму негативного кристалла кварца, почти целиком заполнены газом; в вакуолях неправильной формы газ занимает от $\frac{3}{4}$ до $\frac{1}{2}$ объема (обр. 3161).

В морионе, слагающем жилки, секущие пегматитовые тела (обр. 3132), газово-жидких включений очень много. Большинство мелких вакуолей имеет форму отрицательного короткопризматического кристалла кварца. Крупные вакуоли — «длиннопризматические» или неправильной формы. В мелких пузырьках газа занимает не менее $\frac{1}{2}$ объема; в крупных — меньше, но чаще заметны небольшие частицы твердой фазы, а в некоторых и углекислота. Под электронным микроскопом обнаруживается, что в морионах господствуют мелкие (от 0,2 до 2—3 мк) отрицательные кристаллы сложных форм, с округленными углами и ребрами. Они уплощены (рис. 3, а), реже изометричны (рис. 3, б). Включения неправильных очертаний, свойственные балейскому кварцу, здесь не характерны.

Со сравнительной целью изучен высокотемпературный α -кварц из пегматитов Воляни. От всех предыдущих он отличается тем, что имеет ярко выраженное сотовое строение. При инверсии кристаллы кварца как бы распадаются на серию изометричных зерен, обрамленных крупными газово-жидкими включениями, имеющими форму негативных кристаллов. Пузырек газа занимает от 80 до 100% объема вакуоли. В наиболее крупных заметны частицы твердой фазы. На плоскостях трещины, повторяющих зоны роста кристаллов кварца, эти включения располагаются сравнительно ровными рядами, что отличает их от беспорядочно расположенных вакуолей преимущественно неправильной формы в залеченных поздних трещинках. Пузырек газа в последних включениях занимает от $\frac{1}{5}$ до $\frac{1}{10}$ объема.

Сравнительный анализ морфологии газово-жидких включений в рудоносном кварце и в кварце некоторых пегматитов выявил их существенные различия. В высокотемпературном кварце из пегматитов Воляни, так же как и из месторождения Адун-Чолон, газово-жидкие включения значительно более крупные (десятки микрон) и более правильной формы, чем в гидротермальных рудоносных кварцах. В изученных образцах они представлены отрицательными кристаллами удлиненной формы или изометричными с сильно округленными углами и ребрами,

что создает впечатление сферических форм. Отличительной их чертой является более резко выраженная (по сравнению со всеми изученными включениями в рудоносном кварце) ступенчатая структура, неодинаково развитая на различных участках поверхности стенок, повсюду однообразно ориентированная. Эта ориентировка не соответствует ориентировке ступенчатого рельефа на сколе кварца, в участках, примыкающих к границе включения, причем сами границы местами кажутся нечеткими. Содержимое включений представлено в основном газовой фазой.

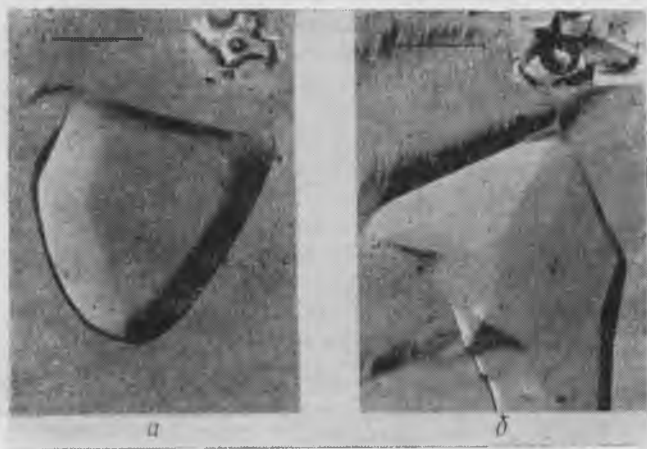


Рис. 3. Формы газовой-жидких включений в рудоносном кварце месторождения Шерловая гора (колл. Е. И. Долмановой).

a — уплощенный отрицательный кристалл с признаками тригональной симметрии; *b* — отрицательный кристалл сложной формы. Увел. 21000. Угольная реплика. На врезке газовой-жидкие включения (под оптическим микроскопом, увел. 670).

Основываясь на данных электронномикроскопических наблюдений, можно высказать предположение о тенденции к усложнению форм газовой-жидких включений в кварце по мере перехода от месторождений пегматитовых и глубинных гидротермальных к месторождениям мало-глубинным, сформировавшимся в условиях быстрого спада температур и давлений. Одновременно возрастает количественная роль включений неправильных форм, приуроченных к межзерновым пространствам.

Ниже приведены общие характеристики наиболее часто встречающихся газовой-жидких включений в изученных образцах рудоносного кварца.

Отрицательные кристаллики. Включения этого морфологического типа встречались в кварце всех исследованных месторождений, но чаще — в генерациях кварца, образованных при относительно высоких температурах. Подобные формы имеют как крупные (3—10 мк и больше), так и мельчайшие (менее 1 мк) полости включений. Выявляются гранные формы ультрамелких отрицательных кристалликов (см. рис. 1, б, 3а). Их индицирование требует специальной методики (стереоснимки и др.). Лишь в отдельных случаях визуально отмечалось развитие граней призмы и ромбоэдра. Как правило, гранные формы отрицательных кристалликов более богаты и сложны, чем формы кристалла-хозяина. Это согласуется с представлениями о процессах преобразования стенок замкнутых полостей, с переносом вещества с крупных граней на мелкие в процессе образования равновесных

форм отрицательных кристаллов [12]. Обычно отрицательные кристаллики почти изометричны, реже удлиненные, призматические.

Псевдогексагональные полости (рис. 4) отмечались в бале́йском рудоносном кварце (различных генераций), содержащем обильные включения мельчайших шестигранных чушек минерала диккита. Эти особенности позволяют предположить, что подобные включения влияли на формы расположенных непосредственно на их границах газожидких капсул, в результате чего последние приобретали очертания экранирующей их минеральной частицы [18, 7].

Электронномикроскопические методы позволяют изучать не только общую форму отрицательных кристалликов, но и детали рельефа их поверхностей. Наблюдались сравнительно гладкие, шероховатые (шагреневые) и ступенчатые внутренние поверхности полостей.



Рис. 4. Псевдогексагональная форма включения, экранированная пластинчатым кристаллом глинистого минерала в кварце месторождения Бале́й (колл. Н. В. Петровской). Увел. 11000. Платино-угольная реплика.

Рис. 5. Расположение газового пузырька (1) в полости газожидкого включения (2). Скол жильного кварца месторождения Шерловая гора (колл. Е. И. Долмановой). Увел. 11000. Угольная реплика. На врезке газожидкие включения (под оптическим микроскопом, увел. 365).



Округлые (глобулевидные) полости. В них отмечается слабо выраженная тенденция перехода к полигональным формам, фиксируемым наличием отдельных небольших плоских поверхностей. В некоторых случаях углы между такими гранями близки к 120° , что позволяет предполагать развитие граней призмы. Округлые фор-

мы свойственны газовым пузырькам в кварце пегматитов и некоторым включениям в кварце «эпитермальных» золотых руд (см. рис. 2б).

Полости неправильных форм с зубчатыми выступами. Это одна из наиболее широко распространенных морфологических разновидностей вакуолей, наблюдаемых под электронным микроскопом. Очертания полостей изменчивы, даже в пределах участков, измеряемых первыми микронами. Преобладание изометричных, лентовидных или уплощенных форм отмечается для разнотипных включений (см. рис. 2, в, г). Характерны острооканчивающиеся выступы полостей по границам зерен или блоков деформированного кварца.

В отдельных случаях удается заметить отчетливые контуры газового пузырька, занимающего часть вакуоли (рис. 5). Электронномикроскопические методы предоставляют исследователю большие возможности для точного определения относительных объемов газовой и жидкой фаз и объема слоя кварца, отложенного из капсулированного раствора в вакуолях. В образце кварца из месторождения Шерловая гора объем отложенного на стенках вакуоли кварца определен путем измерения площадей и составляет 8% общего объема газовой-жидкой включения. Хотя результат измерений дает лишь приближенные показатели (в связи с тем, что на сколе сохраняется лишь часть полости), они, вероятно, точнее, чем данные, получаемые при обычных микроскопических наблюдениях.

О генетических разновидностях газовой-жидких включений в рудоносном кварце

Электронномикроскопические исследования выявляют новые черты различий первичных и вторичных включений, не обнаруживаемые обычными микроскопическими методами. Наряду с этим устанавливается своеобразие первичных включений, располагающихся внутри зерен кварца и по границам зерен, что имеет существенное генетическое значение.

Первичные внутризерновые газовой-жидкие включения, нередко одиночные или группирующиеся цепочками вдоль поверхностей роста граней кварца, различны по форме: от правильных отрицательных кристаллов (см. рис. 1, б, 3, а) до неправильных угловатых полостей. Поверхность скола кварца относительно гладкая (при увеличении не более 20 000) и не несет следов коррозии. Как видно из приводимых ниже данных, эта особенность может служить дополнительным критерием распознавания первичных включений.

Для первичных внутризерновых включений особенно характерно развитие отмеченных выше микроступеней скола, отходящих в одну сторону от границ капсулированных полостей на расстояние в несколько микрон, реже десятков микрон и затем выравнивающихся. Эта эмпирическая закономерность имеет, по-видимому, сложную природу, зависящую как от дефектов кристаллической структуры кварца, возникающих около первичных включений в процессе роста кристаллов, так и от полей локальных напряжений, развивающихся при раскалывании кристалла.

Первичные межзерновые включения в ряде случаев выявляются непосредственными наблюдениями, когда отчетливо видны не только контуры включения, но и границы зерен кварца. Если скол не пересекает такие границы, а располагается вдоль них, на его поверхности можно видеть густо расположенные ямки от вскрытых капсул. Группировка таких включений особенно наглядно видна при изучении сколов, которые частью секут зерно кварца, частью проходят по межзерновым границам. Расстояния между включениями здесь измеряются долями микрона и первыми микронами.

Размеры межзерновых включений широко варьируют. В среднем они более крупные, чем внутризерновые. Нередко на реплике можно видеть лишь часть поверхности стенок одной вскрытой капсулы. Рельеф такой поверхности, в отличие от описанной выше, менее ровный, нередко со ступенчатой скульптурой роста. По-видимому, полости включений не сразу становились замкнутыми и некоторое время сообщались с тонкими трещинами, проводящими растворы. Вдоль трещин вытягиваются отдельные выступы капсул.

Формы межзерновых включений разнообразны. Наряду с неправильными отмечаются почти сферические капсулы. Значительно чаще межзерновые включения имеют неправильные очертания.

Приводимые данные показывают, что различия внутризерновых и межзерновых включений более существенны, чем это считалось ранее. Если первые представляют собой капсулированные частицы маточного раствора, отлагавшего рудоносный кварц, то вторые являются реликтами в большей степени отработанного раствора, уже отложившего растворенное вещество и вытесненного в межзерновые пространства. Некоторые из межзерновых полостей длительное время не были замкнутыми. Об этом говорят признаки роста ультрамелких кристаллических выступов на стенках полостей; подобный рост невозможен в герметически замкнутых внутризерновых включениях. Так, например, в тонкозернистом кварце из Балейского рудного поля в пустотках между мельчайшими призматическими кристалликами наблюдались ультрамелкие друзовые полости с кристалликами, размеры которых измерялись первыми микронами, тогда как вся полость не превышала 15—30 мк. Характерны четко выраженные формы коротких призмочек и граней одного из ромбоэдров. Возможно, что подобные разновидности некапсулированных полостей по своей природе ближе стоят к типу вторичных включений.

Приведенные выше описания показывают, что межзерновые некапсулированные включения наиболее характерны для кварца, отложившего в условиях малых глубин.

Вторичные включения, как известно, более гетерогенны, чем первичные. Они развиваются вдоль залеченных трещин, имеют пре-

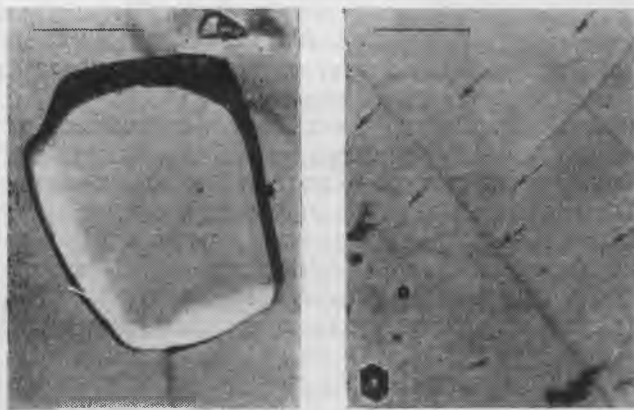


Рис. 6. Вторичные газожидкие включения на сколах по спайности жильного кварца месторождения Шерловая гора (колл. Е. И. Доломановой).

a — формы плоских отрицательных кристаллов; *b* — формы сильно уплощенных полукруглых отрицательных кристаллов (видно характерное распределение их на сколе). Увел. 21000. Угольная реплика. На врезке газожидкие включения (под оптическим микроскопом, увел. 670 (*a*), 365 (*b*)).

преимущественно неправильную, уплощенную форму, реже форму плоских отрицательных кристалликов и отличаются тенденцией к цепочковидной или кучной группировке.

Эти особенности, неоднократно описывавшиеся в литературе, фиксируются и под электронным микроскопом. Минимальные размеры включений, относимых к вторичным, приближаются к 0,2—2 мк. Неправильные ультрамелкие включения нередко лентовидно вытянуты. Наблюдались отрицательные кристаллики 1—3 мк в поперечнике, сильно уплощенные параллельно одной из граней призмы или ромбоэдра (рис. 6, а), что, вероятно, зависит от положения включений в разных частях кристалла-хозяина.

Выявляется интересная особенность сколов кварца около вторичных газовой-жидких включений: их поверхность здесь не гладкая, как в случае первичных включений, а тонкошероховатая, «шагреневая» (см. рис. 6, а). Такими же «шагреновыми» оказываются внутренние поверхности полостей. Характер этой особенности еще не полностью изучен. Есть основания предположить существование двух разновидностей шероховатости. Одна из них характеризует рельеф корродированных стенок тонких залеченных трещин, обычно обнажаемых на сколах (поскольку кристаллы раскалываются преимущественно вдоль таких трещин). Другая отмечается в тех случаях, когда скол прошел по новообразованным выделениям кварца, залечивающего микротрещины в более ранних кварцевых зернах. Во втором случае «шагреновая» поверхность скола может быть связана с рыхлой структурой отложившегося позднего кварца, возникающей вследствие дендритового механизма роста его зерен в капиллярных трещинах [11]. Подтверждением высказанного предположения могут служить тонкие различия рельефа шероховатых сколов. Одни из них — мелкочапчатые, без какой-либо ориентировки ямок, другие — сплошь покрыты мельчайшими, измеряемыми сотыми долями микрона, ветвящимися стебельковидными выступами, вытянутыми в одном направлении, и также мелкими сотовидными ячейками между ними (рис. 6, а, врезка).

На поверхности одного скола, прошедшего вдоль тончайшей залеченной трещины в кристалле кварца, был обнаружен оригинальный рисунок, образованный контурами плоских полукруглых углублений, являющихся вскрытыми полостями газовой-жидких включений. Размеры их около 1 мк в диаметре и десятые доли микрона по высоте. Они расположены вдоль тонких прямолинейных ступеней скола и образуют вдоль них выступы (рис. 6, б). Эти соотношения могут быть объяснены «экранированием» плоских вакуолей ступенями роста кварца при движении растворов в направлении, нормальном к поверхностям ступенек. Ширина залечивающейся трещины была весьма малой. Поверхность кварца на сколе «шагреновая».

На основе анализа приведенных данных составлена таблица наблюдаемых электронномикроскопическим методом особенностей морфологии газовой-жидких включений, которые могут служить признаками распознавания их генетических разновидностей (табл. 2).

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Электронномикроскопические методы дают возможность с большой полнотой характеризовать формы газовой-жидких включений в минералах, в частности в рудоносных кварцах, выявляя особенности морфологии ультрамелких полостей и детали форм более крупных.

2. Сравнительное изучение кварца разнотипных рудных месторождений и пегматитов показывает, что гидротермальные рудоносные кварцы характеризуются определенным «набором» морфологических разновидностей газовой-жидких включений, отличных от включений в пегматитах.

Признаки, характерные для первичных и вторичных газово-жидких включений в рудоносном кварце (по электронномикроскопическим данным)

Генетические типы включений	Размеры, мк	Формы	Характер распределения	Рельефы сколов около включений
Первичные Внутризерновые	0,1—12	Разнообразные, часто отрицательные кристаллы и глобулевидные полости, реже неправильные (в низкотемпературных кварцах)	Одиночные или по зонам роста кристаллов	Гладкий
Межзерновые	20—30	Как правило, неправильные; наиболее развиты в гребенчатых агрегатах	Группы, цепочковидные скопления, зоны скопления	Гладкий, в некапсулированных включениях со ступенчатыми скульптурами роста, реже растворения; иногда ультрамелкие друзовидные образования
Вторичные	3—8	Относительно не правильные выделения, реже отрицательные кристаллы уплощены по одной из граней ромбоэдра или призмы	Группы и зоны скопления вдоль залеченных трещин, часто по плоскостям спайности	Шереховатый до сильного «шагреневого» со скульптурами роста и разъединения с дендритами кварца и примазками других минералов

3. Намечается тенденция усложнения форм включений по мере перехода от глубинных месторождений к малоглубинным при одновременном возрастании роли неправильных форм.

4. Существенное генетическое значение имеют различия внутризерновых и межзерновых газово-жидких включений: морфология первых отражает установившееся равновесие в системе раствор-кристалл, их поверхности гладкие, часто богатые гранными формами; вторые несут признаки нарушения равновесия, коррозии и зарастания поверхности полостей.

Состав и свойства растворов, заключенных внутри зерен и в межзерновых пространствах, могут быть весьма различными, что необходимо учитывать при интерпретации минералотермометрических данных.

5. Наблюдающиеся при помощи электронного микроскопа особенности поверхности сколов кварца около газово-жидких включений, как и скульптура поверхностей последних, могут рассматриваться как дополнительные критерии, позволяющие распознавать первичную или вторичную природу включений.

6. В ряде случаев оказывается возможным изучить расположение и размеры газовых пузырьков в полостях газово-жидких включений и определить их соотношение с жидкой фазой более точно, чем это доступно при помощи обычных микроскопических методов.

7. Задачами дальнейших электронномикроскопических исследований является накопление материалов, которые могут характеризовать с большей полнотой тонкие детали морфологии газово-жидких включений в рудоносных кварцах, отложенных в разных термодинамических

условиях, особенности минеральных выделений в вакуолях и запомерные различия кристаллографических форм отрицательных кристаллов в кварце из генетически разнотипных месторождений.

Л и т е р а т у р а

1. Григорьев Д. П. К вопросу о различии первичных и вторичных жидких включений в минералах. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 2, 1948.
2. Григорьев Д. П. Определение состава жидких включений в кварцах Памира. «Природа», 1951, № 6.
3. Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самогин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. Изд-во «Наука», 1969.
4. Долманова Е. И. Свинцово-цинковая минерализация на некоторых касситерито-кварцево-сульфидных месторождениях Вост. Забайкалья. В сб.: «Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Вост. Забайкалья», Изд-во АН СССР, 1963.
5. Ермаков Н. П. Температуры образования гидротермальных оптических минералов. «Сов. геология», 1944, № 1.
6. Ермаков Н. П. Критерии познания генезиса минералов и среда рудообразования. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 3, приложение первое, 1949.
7. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов (температура и агрегатное состояние). Изд-во Харьковск. гос. ун-та, 1950.
8. Костылева Е. Е. Некоторые методы изучения рудоносного кварца и опыт их применения. Изд-во «Наука», 1964.
9. Куршев С. А., Труфанов В. Н. Опыт изучения газово-жидких включений в минералах под электронным микроскопом. В кн.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1968 г.
10. Леммлейн Г. Г. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой». В сб.: «Вопросы минер. геохимии и петрографии», 1956.
11. Леммлейн Г. Г. Процесс залечивания трещин в кристалле и преобразования формы полостей вторичных жидких включений ДАН СССР, т. 78, № 4, 1951.
12. Леммлейн Г. Г. К теории залечивания трещин в кристалле и о равновесной форме отрицательного кристалла. ДАН СССР, т. 89, № 2, 1953.
13. Ляхов Ю. В. О горизонтальной и вертикальной температурной зональности в пределах Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье). В сб.: «Минер. термометрия», Изд-во «Наука», 1968.
14. Петровская Н. В., Бернштейн П. С., Мирчинк С. Г., Андреева М. Г. Геологическое строение, минералогия и особенности генезиса золоторудных месторождений Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье). Тр. ЦНИГРИ, вып. 45, ч. I и II, 1961.
15. Петровская Н. В. Минеральные ассоциации в золоторудных месторождениях Советского Союза. В сб.: «Геология, закономерности размещения и методы изучения месторождений золота». Тр. ЦНИГРИ, вып. 76, 1967.
16. Роддер Э. Флюидальные включения и образование гидротермальных месторождений. В сб.: «Геохимия гидротермальных месторождений», Изд-во «Наука», 1970.
17. Смит Ф. Г. Геологическая термометрия по включениям в минералах. ИЛ, 1956.
18. Шубников А. В. Образование кристаллов. Изд-во АН СССР, 1947.
19. Юдин И. М. Некоторые данные о температурных условиях и последовательности образования эндогенных руд Коунрадского месторождения. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1968.
20. Deicha G. Thermométrie comparée dans quelques minéraux alpins du massif du Mont-Blanc, Bull. Soc. Française Min. et Crist., 72, 355—358, 1949.
21. Deicha G. Dispositif expérimental pour l'observation directe de la dérépitation des inclusions liquides d'origine hydrothermale, Bull. Soc. Française Min. et Crist., 75, 237—245, 1952.
22. Deicha G., Sella C. Lacunes de cristallization et cavités de corrosion secondaires du quartz. C. r. Acad. Sci., t. 253. 1961.
23. Deicha G., Sella C. Lacunes de cristallization et pores intergranulaires du quartz, V Internat. Congr. Electron Microscopy. Philadelphia, V. I. GG4, N. Y., Acad. Press, 1962.
24. Tuttle O. F. Structural petrology of planes of liquid inclusions, Journ. Geol., 57, 331—356, 1949.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРАКТИКЕ ПОИСКОВ И ОЦЕНКЕ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. П. ЕРМАКОВ, А. В. ГРОМОВ

ИСПЫТАНИЯ ДЕКРЕПТОФОНИЧЕСКОГО И ШЛИХОВЗРЫВНОГО МЕТОДОВ ПОИСКОВ НА НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

В настоящее время, когда практическая геология все более и более ориентируется на поиски не выходящих на поверхность месторождений полезных ископаемых, возникает необходимость не только совершенствовать и углублять прежние широко использующиеся методы поисков, такие как геохимические, геофизические и др., но и разрабатывать принципиально новые методы.

Широкие возможности с этой точки зрения могут представить вторичные включения рудообразующих и породопреобразующих растворов в минералах горных пород, содержащих тела полезных ископаемых остаточноматматического и постмагматического генезиса. Возможности применения таких газовой-жидких включений при поисках и разведке месторождений были впервые показаны в 1954 году [1], но лишь в последние 5—7 лет они практически проверены на ряде объектов [2, 3, 4, 5].

Нами была сделана попытка использовать декрептофонический метод для поисков слепых пегматитовых тел камерного типа в Центральном Казахстане по их ореолам пропаривания [2, 3]. Поскольку эти продуктивные пегматиты образовались в основном из остаточного расплава в ограниченном объеме его дочерних очажков, а дополнительный приток растворов отсутствовал или был незначителен, постольку они не могли обеспечить сколько-нибудь значительное отделение летучих во вмещающие породы. Именно этими причинами объясняются сравнительно небольшие размеры ореолов флюидного пропаривания вокруг камерных пегматитов, превышающие их объем только в 2—3 раза.

С этой точки зрения значительно больший интерес представляют широко распространенные гидротермальные месторождения, которые в отличие от камерных пегматитов формировались под воздействием большого объема жидких растворов в условиях открытых проточных систем. Проникая по одной или многочисленным трещинам во вмещающие породы в течение длительного времени, гидротермальные растворы должны были образовать более мощные ореолы пропаривания, более значительные и контрастные, чем у пегматитов. Декрептофоническое изучение этих ореолов, по нашему мнению, может оказать существенную помощь при поисках нескрытых рудных тел гидротермальных месторождений. Особенно важную роль поисковая декрептометрия должна играть при отыскании хрусталоносных гидротермально-альпийских жил и погребов, не имеющих отчетливых ореолов рассеяния металлических элементов-индикаторов, кроме ртути. Однако почти стерильные

от рудных элементов кремнеземистые растворы и в этом случае, проникая во вмещающие породы, формировали ореолы пропаривания, насыщенные вторичными газово-жидкими включениями.

Для проверки применимости декрептофонического метода поисков гидротермальных месторождений нами было проведено изучение ореолов пропаривания вокруг хрусталеносного штокверка Калмы-Кырган и рудопоявлений Кызылтас и Слушоки в Центральном Казахстане.

Хрусталепооявление Калмы-Кырган расположено в западной части одноименного массива аляскитовых гранитов. В пределах последнего и во вмещающих толщах эффузивно-осадочных пород карбона широким развитием пользуются протяженные тектонические зоны северо-восточного простирания. К одной из них, вблизи западного эндоконтакта массива, оказались приурочены пять участков неправильно ветвящихся кварцевых жил, образующих подобие штокверков.

Наиболее крупный Центральный участок представляет собой возвышенность размером в плане 220×150 м. Он сложен среднезернистыми гранитами, образовавшимися в главную фазу внедрения кислой магмы. В непосредственной близости к северо-западу обнажаются мелкозернистые граниты дополнительной интрузивной фазы. Граниты главной фазы магматических внедрений в пределах изученного участка оказались нарушены многочисленными субпараллельными трещинами как северо-восточного, так и северо-западного направления. В результате воздействия гидротермальных растворов породы изученного участка минеральных новообразований, уже претерпевшие доминерализационную милонитизацию, были интенсивно-каолинизированы и серицитизированы, а местами окварцованы. Многочисленные сравнительно маломощные (0,2—1,0 м) кварцевые жилы были образованы светлым полупрозрачным, а иногда даже прозрачным кварцем с незначительным количеством других минералов, чаще всего гидрослюд и сульфидов. По данным гомогенизации газово-жидких первичных включений, эти жилы образовались при температуре около $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

Отдельные жилы имеют крупные раздувы, в которых так же, как и на пересечениях трещин-жил, встречаются хрусталеносные гнезда с хорошо ограненными кристаллами кварца, температура гомогенизации включений в них колеблется от 250 до 150°C .

В стороны от кварцево-жильного штокверка по разрезу были отобраны образцы вмещающих его гранитов, которые изучались декрептометрически на портативной установке ЕН-1. Результаты этих анализов оказались очень наглядными, особенно по юго-восточной части профиля отбора проб, приуроченной к среднезернистым гранитам «главной фазы». Их фоновая декрепитационная активность определена по средней величине взрываемости трех наиболее удаленных от зоны минерализации проб в 24 импульса при использованной чувствительности декрепитометра ЕН-1. На расстоянии в 85 м от контакта со штокверковой зоной она возрастает в 3 раза, а на расстоянии в 75 м — уже в 5 раз (рис. 1). Однако наиболее резко влияние пропаривания гранитов ново-минерализующими гидротермальными растворами начинает улавливаться декрепитацией проб пород с расстояния 65 м от зоны возникновения кварцевых жил. Здесь декрепитационная активность ныне вмещающих их пород превышает фоновую в 15 раз, а на расстоянии от 45 до 15 м — в 28 раз, достигнув средней величины в 672 импульса.

По другую сторону штокверковой зоны, т. е. по северо-западному профилю, в пробе гранитов главной фазы на расстоянии в 10 м было выявлено 620 импульсов, а в 20 м — 550. С удалением от зоны гидротермальной минерализации закономерность снижения взрываемости несколько нарушается в результате смены вмещающих пород, т. е. среднезернистых гранитов главной фазы мелкозернистыми гранитами дополнительного интрузива. На расстоянии 50—60 м последние показали

среднюю декрепитационную активность в 100 импульсов, а на 70 м — в 40 импульсов вместо 230 в среднезернистых гранитах, испытанных по другую сторону штокверковой зоны на том же расстоянии от нее. Видимо, здесь сказывается различие в проницаемости фильтровавшихся гидротерм для мелкозернистых и среднезернистых гранитов, так как фоновая взрываемость тех и других по крайним, наиболее удаленным пробам почти совпадает (27 и 24 импульса).

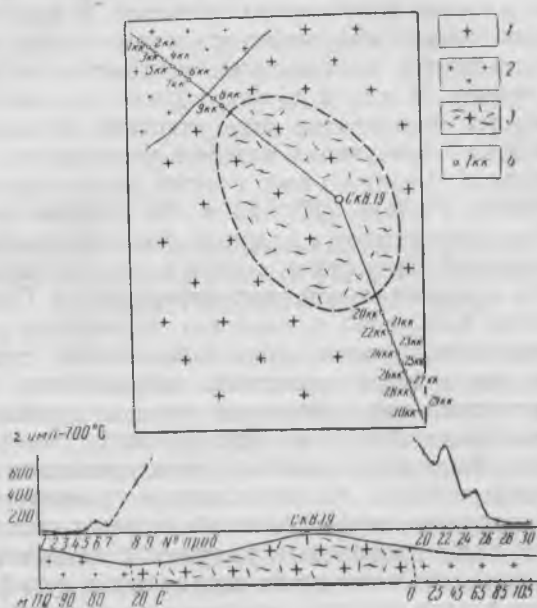


Рис. 1. Возрастание декрепитационной активности пород в стороны от хрусталоносного штокверка Калмы-Кырган.

1 — среднезернистые граниты; 2 — мелкозернистые граниты; 3 — кварцево-жильный штокверк; 4 — место отбора проб

Основная часть включений в гранитах взрывается в интервале 300—450°C, что, несомненно, свидетельствует о их гомогенизации в жидкую фазу и подтверждает гидротермальный характер растворов, действовавших на породы, вмещающие кварцевый штокверк. Если бы этот штокверк остался на глубине в 60—70 м, то он, несомненно бы, спроектировался на современную поверхность в виде «пятна» интенсивной взрываемости среднезернистых гранитов, имеющего концентрическое распределение интенсивности декрепитации с пиком в средней части его.

С целью декрепитационного изучения пород, вмещающих рудные месторождения, нами были отобраны пробы гранодиоритов, в которых залегают рудные тела меднопорфирового рудопроявления Кызылгас. Это рудопроявление приурочено к зонам метасоматического изменения гранодиоритов топарского комплекса.

По ориентировке простираний среди разрывных нарушений на участке рудопроявления преобладают северо-западные и северо-восточные. Первые обычно сопровождаются мелкими оперяющимися трещинами и брекчированием пород, что благоприятствовало проникновению постмагматических растворов, интенсивному метасоматозу и рудообразованию вдоль них. Среди северо-восточных нарушений развиты преимущественно сбросо-сдвиги с небольшой амплитудой смещения.

Зоны метасоматического изменения гранодиоритов имеют преимущественно северо-западное простирание и падение на юго-запад под углом $65-85^\circ$. Длина их по простиранию составляет 1—3 км, мощность от 50 до 200 м. В пределах указанных зон выделяются три основные стадии минерализации: кварц-турмалиновая, молибденит-пиритовая и пирит-галенит-халькопиритовая. На отдельных участках рудопроявления развиты минералы пострудной эпидот-кальцитовой стадии.

Образования кварц-турмалиновой стадии наиболее сильно развиты в центральной части рудопроявления, где залегает турмалин-кварцевое тело длиной около 25 м и мощностью до 8—10 м. Оно сложено крупнозернистым молочнок-белым кварцем и шестоватым зеленовато-черным турмалином. В заметных количествах присутствуют кристаллы желтовато-зеленого апатита и бурого-черного вольфрамита.

Кварц, турмалин и другие минералы содержат многочисленные газожидкие включения, представляющие собой консерваты минералообразующих растворов этой стадии. Однако слабая прозрачность этих минералов и незначительные размеры включений не позволяют определить температуры их образования методом гомогенизации. Поэтому для этой цели мы воспользовались методом декрепитации. Были отобраны мономинеральные фракции кварца, турмалина и апатита. Кривые их декрепитации довольно просты и практически одинаковы. Единичные разрывы включений установлены при температурах $350-400^\circ\text{C}$. Начиная с $380-400^\circ\text{C}$, наблюдается интенсивная взрываемость газожидких включений, достигающая своего максимума при $500-540^\circ\text{C}$. Затем она ослабевает и прекращается совсем в интервале $600-650^\circ\text{C}$. Большинство исследователей считают, что температура начала массового растрескивания газожидких включений близка температуре их гомогенизации. Поэтому можно с определенной долей достоверности утверждать, что минимально возможная температура образования минералов кварц-турмалиновой стадии близка к $380-400^\circ\text{C}$. Следует отметить, что практически все образцы гранодиоритов, отобранные вблизи метасоматически измененных зон, интенсивно декрепитируют в интервале $400-600^\circ\text{C}$, что свидетельствует о широком проникновении минералообразующих растворов кварц-турмалиновой стадии во вмещающие породы.

Рудные тела участка Кызылтас пространственно тесно связаны с зонами метасоматического изменения гранодиоритов. Наиболее крупные рудные тела расположены в центральной части участка, где обнажается мощное кварц-турмалиновое тело. Как показывает микроскопическое изучение рудных минералов, рудообразование протекало в несколько стадий: кварц-пирит-молибденитовую, кварц-халькопирит-сфалеритовую и эпидот-пирит-кальцитовую. Наиболее широко проявлены минералы второй стадии: кварц, халькопирит, сфалерит, галенит. В центральных частях участка халькопирит преобладает над сфалеритом, на флангах более широко распространен сфалерит. Декрептограммы кварца, халькопирита и сфалерита очень близки друг к другу. Декрепитация кварца происходит в интервале $320-520^\circ\text{C}$, а халькопирита и сфалерита — $280-520^\circ\text{C}$. Максимум растрескивания для кварца располагается в интервале $360-400^\circ\text{C}$. Для сульфидов положение максимума неизвестно, т. к. после $350-360^\circ\text{C}$ намечается их интенсивное растрескивание, связанное с разложением этих минералов при нагревании. На основании декрептометрического изучения минералов главной рудной стадии можно сделать вывод, что рудоотложение происходило при температуре около 300°C . Декрепитация гребенчатого кварца, пересекающего кварц-турмалиновый агрегат, и кварца из жил северо-западного направления, расположенных вблизи главного рудного тела, также указывает на температуру $300-320^\circ\text{C}$. Образование минералов пострудной эпидот-кальцитовой стадии происходило при существенно более низких температурах ($180-220^\circ\text{C}$).

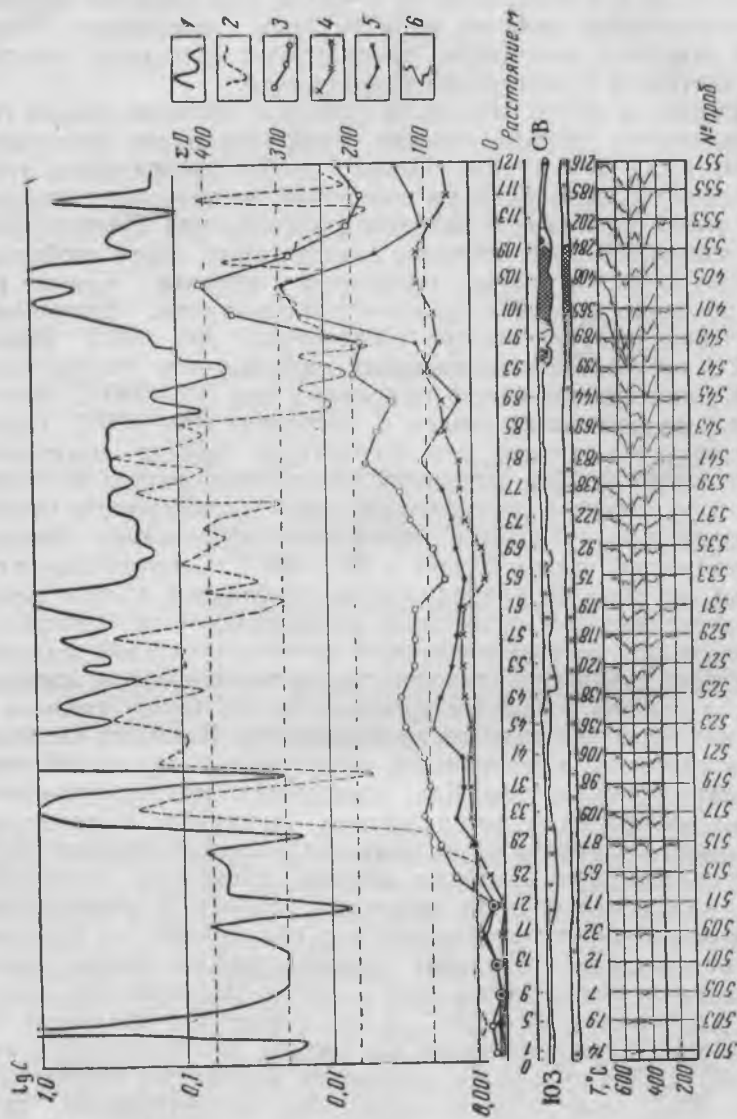


Рис. 2. Совмещенные геохимические и декрептометрические профили по канаве через медно-порфировое рудопроявление Кызылтас.

1 — кривая изменения содержания меди по данным спектральных анализов бороздовых проб; 2 — кривая изменения содержания вольфрама по данным спектральных анализов бороздовых проб; 3 — кривая изменения суммарной взрываемости проб; 4 — кривая изменения взрываемости проб в интервале температур 300—500°С; 5 — кривая изменения взрываемости проб в интервале температур 400—700°С; 6 — декрептометрические отдельные пробы. Взрываемость отложена по горизонтальной оси (одному сантиметру соответствует 100 импульсов)

Данные декрепитации минералов различных стадий оказались совершенно необходимыми при интерпретации кривых декрепитации пород, вмещающих рудные тела участка. Наиболее интересными при этом являются результаты декрепитации проб гранодиоритов, отобранных по разрезу вкост главной рудной зоны. На рис. 2 представлены совмещенные геохимические и декрепитометрические профили по канаве. В верхней части рисунка приведены кривые изменения содержания главных рудных компонентов — меди и вольфрама по данным опробования, заимствованным у В. Г. Овечкина. Несмотря на значительную изменчивость, содержание этих элементов довольно хорошо коррелируется друг с другом. Начиная с 30 метра канавы, концентрации меди и вольфрама резко возрастают и остаются довольно высокими, за исключением некоторых возможно случайных проб.

Для определения интенсивности пропаривания вмещающих пород минералообразующими растворами отобранные по канаве пробы были подвергнуты декрепитации. Растрескивание содержащихся в них включений происходит в широком интервале температур — от 180—200 до 700°C. Кривая изменения суммарной взрываемости отражает в общих чертах повышение содержания рудных компонентов в гранодиоритах (см. рис. 2). От юго-западного конца канавы до ее 24 метра взрываемость колеблется в пределах от 7 до 32 импульсов, составляя в среднем 17 импульсов. Эта величина отвечает, видимо, непропаренным или слабо пропаренным гранодиоритам. Начиная с 24 метра, она резко возрастает до 65 импульсов и далее неуклонно растет по направлению к кварц-турмалиновому телу. Некоторое уменьшение суммарной взрываемости наблюдается на 65—69 метрах канавы, что хорошо согласуется с уменьшением содержания меди и вольфрама. Максимальная взрываемость отмечается в пределах кварц-турмалинового тела (365—408 импульсов) и в непосредственной близости от него (199—284 импульса).

Таким образом, на основе изложенного выше можно утверждать, что наиболее интенсивное пропаривание пород вблизи кварц-турмалинового тела свидетельствует о существовании в этом месте раствороподводящих структур. Мощность зоны пропаривания на юго-запад от кварц-турмалинового тела составляет 75 м, и на северо-восток от него она, видимо, обладает сравнительно большой протяженностью. В северо-восточном конце канавы, т. е. в 12 м от кварц-турмалинового тела, суммарная взрываемость составляет 216 импульсов, что в 13 раз превышает взрываемость слабопропаренных гранодиоритов. В целом средняя взрываемость в пределах зоны пропаривания составляет 170 импульсов, т. е. в 10 раз превышает взрываемость непропаренных пород.

В нижней части рис. 2 представлены декрептограммы отдельных проб гранодиоритов. Отчетливо видно, что в большинстве случаев кривая декрепитации этих проб характеризуется наличием трех максимумов взрываемости. Первый, сравнительно небольшой, расположен в температурном интервале 160—180 ÷ 300°C, второй, более крупный, в интервале 280—300 ÷ 450—500°C и третий интервал взрываемости, отмеченный во всех пробах без исключения, 400—700°C.

Сопоставляя кривые декрепитации пропаренных гранодиоритов с данными по декрепитации мономинеральных проб различных парагенезисов, можно установить отчетливую связь между ними. Как было показано выше, декрепитация минералов кварц-турмалиновой стадии происходит в интервале 400—650°C, что соответствует наиболее высокотемпературному интервалу взрываемости гранодиоритов. Среднетемпературный интервал может быть отнесен к разрыву включений растворов главной стадии рудообразования, низкотемпературный интервал взрываемости отвечает растворам эпидот-кальцитовой пострудной стадии.

Таким образом, интенсивность того или иного пика на декрептограммах может свидетельствовать об интенсивности проявления в дан-

ной точке соответствующей стадии минерализации. Поскольку низко-температурный интервал взрываемости проб проявлен сравнительно слабо (возможно, за счет относительно небольшого объема растворов пострудной стадии минерализации), мы ограничимся анализом интенсивностей двух следующих интервалов.

Отчетливое проявление второго «среднетемпературного» пика устанавливается, начиная с 24 метра канавы, хотя здесь взрываемость в соответствующем интервале еще сравнительно невелика (21 импульс). Далее роль его резко возрастает. Особенно высока она в непосредственной близости от кварц-турмалинового тела (до 100 и более импульсов), а на 87—93 метрах даже превышает высокотемпературную. Значительная роль среднетемпературных растворов вблизи кварц-турмалинового тела лишней раз подтверждает тесную пространственную связь образований рудной и кварц-турмалиновой стадий.

Данные о взрываемости проб в «высокотемпературном» (400—700°C) интервале в целом хорошо коррелируются с данными по суммарной взрываемости. Отчетливый пик в этом интервале в пределах кварц-турмалинового тела свидетельствует о том, что высокотемпературные растворы мигрировали из вмещающей его структуры в окружающие гранодиориты. Отсутствие подобного пика на кривой «среднетемпературной» взрываемости подтверждает предположение о том, что рудные и кварц-турмалиновые тела связаны лишь пространственно, но не генетически.

Рассматривая кривые изменения суммарной, «средне-» и «высокотемпературной» взрываемости, можно утверждать:

1) действие дорудных и рудообразующих растворов проявилось на значительном (75 м) расстоянии от раствороподводящих структур;

2) области «средне-» и «высокотемпературного» изменения пород пространственно взаимосвязаны;

3) необходимо изучение рудной зоны в северо-восточном направлении от кварц-турмалинового тела, т. к. интенсивность пропаривания пород растворами здесь не ослабевает.

Если проявление Кызылтас расположено в среднезернистых гранодиоритах, то рудоносные скарны участка Слушоки — в тонкозернистых гранит-порфирах и в липарито-дацитовых туфах. В этих породах, естественно, следовало ожидать значительно более слабое пропаривание. На рис. 3 представлен один из геолого-декрептометрических профилей через зону гранато-пироксеновых скарнов. Суммарная мощность трех

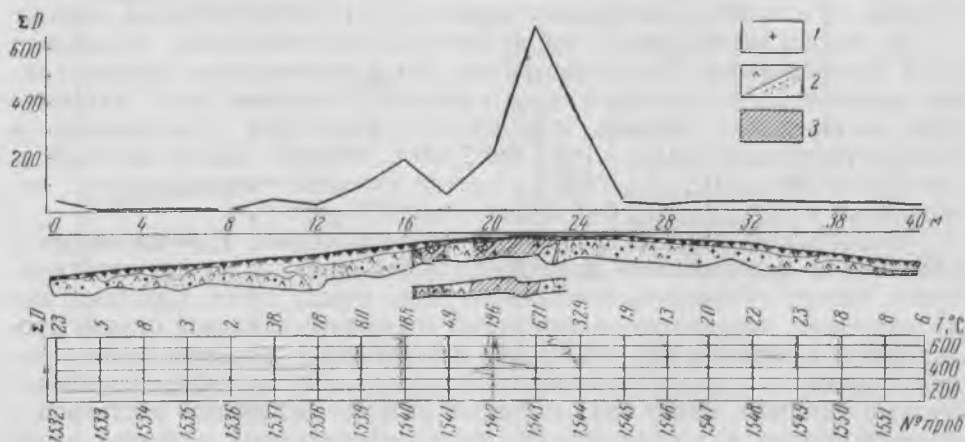


Рис. 3. Геолого-декрептометрический профиль через гранато-пироксеновые скарны участка Слушоки.

1 — тонкозернистые гранит-порфиры; 2 — липарито-дацитовые туфы; 3 — гранато-пироксеновые скарны

разрозненных тел скарнов около 6 м. Значительно большую мощность имеют зоны скарнирования и окварцевания вмещающих пород. В формировании рудных зон участка принимали участие следующие процессы: метасоматическое окварцевание и пиритизация, скарнирование, прожилковое окварцевание. Судя по данным декрептометрических анализов, эти процессы происходили при температурах от 480—500 до 300—320°C. Образование скарнов протекало при температуре около 400—420°C.

Для определения фоновой взрываемости непропаренных гидротермальными растворами пород нами были отобраны образцы гранит-порфиоров и липарит-дацитовых туфов на значительном удалении от скарповых зон. При этом установлено, что эти пробы практически не содержат газовой-жидких включений (их суммарная взрываемость колеблется в пределах от 0 до 2—4 импульсов).

Как видно из рис. 3, суммарная взрываемость проб гранит-порфиоров и липарит-дацитовых туфов с приближением к телам скарнов заметно повышается. Так, если на расстоянии около 8,5 м от зоны (в ее висячем южном боку) она равна 2 импульсам, то уже через два метра она повышается до 38. Несколько уменьшаясь еще через два метра до 18 импульсов, она затем возрастает и уже в 2,5 м от контакта скарновой зоны составляет 80 импульсов, а в 0,5 м — 185. Таким образом, можно отметить, что мощность зоны пропаривания в висячем боку скарновой зоны сравнительно невелика (около 8,5 м), но взрываемость вмещающих пород резко возрастает по мере приближения к рудному телу.

В лежащем боку зоны характер ореола пропаривания несколько иной. Если в 0,5 м от нее взрываемость составляет 329 импульсов, то уже в 2,5 м она падает до 19. На протяжении 10 м она остается постоянной (13—23 импульсов) и далее постепенно переходит в фоновую (6 импульсов в 16,5 м от скарновой зоны). Таким образом, общая мощность ореола пропаривания вблизи восьмиметровой скарновой зоны составляет около 20 м.

На основе изучения декрепитационной активности пород, вмещающих рудные зоны участков Кызылтас и Слушоки, можно прийти к следующим выводам: 1) около рудных зон отчетливо фиксируются ореолы пропаривания; 2) мощность ореолов пропаривания превышает мощность рудных тел; 3) ореолы пропаривания более четко устанавливаются в породах, сложенных более крупными минеральными индивидами.

Следует отметить, что проведение декрептометрического опробования коренных пород при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых не всегда возможно, особенно на равнинных площадях, где эти породы чаще всего бывают перекрыты чехлом рыхлых отложений. Тем не менее, декрептометрический анализ легкой фракции шлихов, отбираемых обычно при металлометрических исследованиях, может помочь в обнаружении оруденелых участков и зон. Подобное изучение рыхлых отложений было впервые предложено одним из авторов настоящей статьи [2] и названо шлиховзрывным опробованием.

На ряде месторождений Центрального Казахстана нами была проведена проверка возможностей этого метода. Практически все коренные породы рудопроявления Кызылтас покрыты тонким чехлом элювиально-делювиальных отложений, а в многочисленных долинах, разделяющих невысокие сопки, развиты более мощные (до 10—15 м) верхне-четвертичные и современные делювиально-пролювиальные отложения. Несомненно, что они формировались за счет материала, образовавшегося при выветривании метасоматически измененных пород, с которыми связано оруденение.

Для выяснения применимости шлиховзрывного метода в подобных условиях были отобраны пробы рыхлого материала в основных долинах, пересекающих участок в различных направлениях. Пробы отбира-

лись через 50 м. Всего было отобрано около 300 проб. Кроме того, в восточной части участка была выбрана площадь в той части гранодиоритового массива, где постмагматические образования проявлены в наименьшей степени. Декрептометрическим анализом этих проб установлено, что их суммарная взрываемость незначительна и составляет от 1 до 21 импульса (среднее значение — 9 импульсов). В то же время, как было показано выше, средняя взрываемость в пределах метасоматических зон участка составляет 170 импульсов. Поэтому взрываемость от 0 до 20 импульсов была принята нами за фоновую.

Результаты декрептометрического анализа проб рыхлых отложений показали, что взрываемость большинства проб колеблется в пределах фоновых значений, что отражает слабые гидротермальные изменения пород, из которых они образовались. Однако наряду с ними имеются пробы с высокой (30—50 импульсов) и очень высокой (до 150 и более импульсов) взрываемостью. Причем они встречаются в нескольких местах участка, которые выделены нами как области распространения матернала интенсивно пропаренных пород (I—VII).

Наиболее крупной из них является область рыхлых отложений I—II. Именно в ее пределах располагаются наиболее крупные зоны метасоматически измененных пород, несущих оруденение. Пробы с высокой взрываемостью как бы оконтуривают всю центральную часть рудопоявления. На схеме показаны линии возможного сноса рыхлых отложений, в некоторой степени объясняющие механизм образования шлиховзрывных аномалий.

В западной части участка зоны метасоматитов пользуются весьма слабым распространением. И именно поэтому в долинах этого района зафиксированы лишь небольшие шлиховзрывные аномалии (IV, V, VI). Некоторый интерес должна представлять аномалия III. Здесь пробы с повышенной взрываемостью (до 82 импульсов) образуют единое вытянутое поле вдоль контакта пород девона с массивом гранодиоритов. Возможно, она связана с повышенным пропариванием пород за счет минерализованного северо-западного тектонического нарушения, перекрытого рыхлыми отложениями. Аномалия VII располагается в северо-восточном углу участка вблизи крупного выхода вторичных кварцитов. Она, возможно, связана с оруденелыми участками последних или с телами монокварцитов, широко развитыми здесь.

К сожалению, нам не удалось получить отчетливой температурной интерпретации результатов декрепитации рыхлых отложений, т. к. интервалы взрывания очень сильно меняются от пробы к пробе. Это скорее всего связано с пестротой состава рыхлых отложений, тем более что в пределах такой сравнительно ограниченной площади проявлены разнотемпературные гидротермальные образования.

По нашему мнению, испытанный в сравнительно небольшом объеме на участке Кызылтас шлиховзрывной метод должен быть опробован еще на ряде других гидротермальных месторождений. Он может быть применен и в площадном варианте, например совместно с металлометрической съемкой. Несомненно одно — он может принести положительные результаты при поисках гидротермально измененных пород, с которыми связано оруденение.

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П. Включения маточных растворов в минералах и их значение для теории и практики. Тр. ВНИИП, т. 1, вып. 2, 1957.
2. Ермаков Н. П. Методы использования газово-жидких включений при поисках и разведке постмагматических месторождений и слепых рудных тел. «Сов. геол.», 1966, № 9.
3. Ермаков Н. П., Громов А. В. Применение и обоснование декрептометрической съемки при поисках слепых рудных тел и математическая обработка ее результатов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.

4. Кузнецов А. Г. О возможности использования газово-жидких включений для поисков скрытых полиметаллических тел. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.

5. Полюковский В. С., Меркулов Э. Л., Божко М. Т. Минералогическая и геохимическая характеристика ореолов пропаривания, выявленных декрепитацией пород около хрусталеносной жилы на Памире. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

В. С. ПОЛЫКОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕКРЕПИТАЦИИ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ОРЕОЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОПАРИВАНИЯ НА ВИСМУТОВЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ УЗБЕКИСТАНА

В настоящей статье изложены результаты работ по применению декрепитации для выявления ореолов гидротермального пропаривания на висмутовых проявлениях с целью использования их в качестве поискового критерия для выявления скрытого оруденения.

Рудопроявление Устарасай. В геологическом строении рудопроявления принимают участие известняки франского и фаменского ярусов верхнего девона, а также турнейского яруса нижнего карбона. Продуктивной в пределах месторождения является переходная пачка пород от франского к фаменскому ярусам. Эти породы имеют известково-мергелистый состав. В нижней части района установлены выходы даек диабазовых порфиритов, которые имеют широкое простирание. Рудопроявление приурочено к наиболее нарушенной части юго-западного крыла Коксуйской антиклинали. Три крупных разлома типа сбросов разделяют эту площадь на Южный, Центральный и Северный участки. Простирание разломов северо-западное с крутым падением на северо-восток. С главными разломами сопряжены более мелкие нарушения второго и третьего порядков. Именно они и имеют ведущее значение для процесса локализации рудных тел рудоносных участков. Надвиг «Главного выхода» является важнейшей структурой месторождения. Вдоль него известняки нижней части разреза фаменского яруса надвинуты на верхнефаменские известняки. На отдельных участках в плоскости надвига наблюдается мощное дробление пород и интенсивная минерализация. Метасоматические кварцево-висмутовые и пирротиновые рудные тела приурочены к плоскости надвига. Висячем его боку находится ряд плоскостей сдвиго-надвигового характера с пологими углами падения, близкими к падению плоскости надвига «Главного выхода».

Вблизи основных сбросов развито окварцевание. Интенсивному гидротермальному метаморфизму подвергались породы на площади между Северным Устарасайским сбросом и надвигами «Главного выхода». Окварцованные, термолитизированные и хлоритизированные известняки этой площади, содержащие рассеянное оруденение, называются «устараситами».

Формирование рудных тел на месторождении связано с выполнением открытых трещин в известняках, а также с метасоматическим замещением известняков. Более ранним является процесс второго типа. Можно выделить два подтипа рудных тел: рудные тела, связанные с выполнением открытых секущих трещин и с выполнением плоскостей отслоения. Минералогический состав и строение рудных тел двух указанных выше подтипов одинаковый. Контакты жил четкие. Раздувы редки. Рудные тела сложены в основном плотным кварцем с арсенипиритом и висмутовыми минералами. Немногочисленные пустоты в кварце заполнены преимущественно кальцитом.

Распространенные в пределах месторождения осадочные и метаморфические породы характеризуются следующими показателями декрепитационной активности (табл. 1).

Таблица 1

Породы	Среднее количество импульсов	Количество проб
Известняки неизменные	33	4
Известняки слабо мраморизованные и окварцованные	148	9
Известняки интенсивно мраморизованные	370	1
Устараситы	116	5

Существенные изменения декрепитационной активности вмещающих пород наблюдаются на контактах с рудным телом. На основании анализа этих изменений представляется возможным наметить ореолы декрепитационной активности, которые, по-видимому, соответствуют ореолам пропаривания гидротермально измененных пород.

Во вмещающих породах лежачего бока выделяются два ореола: внутренний и внешний (рис. 1). В непосредственном контакте с рудным телом и на расстоянии до 1,4 м от контакта наблюдаются колебания величин активности от 306—113 до 11—31 импульса. Далее отмечается резкое их увеличение (887 импульсов на расстоянии 2,4 м от рудного тела). Крайняя внешняя зона внутреннего ореола характеризуется активностью в 161 импульс (6 м от рудного тела). Средняя величина декрепитационной активности пород внутреннего ореола — 218 импульсов, что в 2 раза выше активности устараситов и в 7 раз неизмененных известняков, к которым приурочено рудное тело.

Внешний ореол зафиксирован на расстоянии от 6 до 24 м. Средняя величина декрепитационной активности пород в нем составляет 149 импульсов, что в 4 раза превышает этот показатель для неизмененных пород и в 1,3 раза для устараситов. В всячем боку рудного тела также представляется возможным выделить внутренний и внешний ореолы. Характеристика декрепитационной активности пород внутреннего ореола имеет значительное сходство по своей структуре с ранее описанным внутренним ореолом лежачего бока рудного тела, хотя и несколько отличается по абсолютным величинам. Вблизи контакта с рудным телом она колеблется от 9—10 до 102—346 импульсов. Средняя величина составляет 132 импульса. Внешний ореол висячего бока рудного тела зафиксирован в интервале 5,1—19,0 м.

Интересные данные были получены при изучении жильных кварцев, распространенных на рудопроявлении. Анализу подвергались кварцы из двух типов прожилков — секущих и согласных.

Установлено, что кварцы из секущих прожилков характеризуются температурами декрепитации в интервале 620—300°C. Кривая декрепитации имеет два четко выраженных пика, в максимумах которых декрепитационная активность достигает (рис. 1): I максимум — 12—18 импульсов (580—560°C), II максимум — 38—140 импульсов (420—320°C). Общая декрепитационная активность кварцев этого типа 735—414 импульсов.

Иной вид имеют декрептограммы кварцев из согласных прожилков. Четко выраженный резкий максимум отсутствует. Намечающиеся небольшие увеличения декрепитационной активности образуют 3—4 максимума, которые располагаются в интервалах: I — 680—620°C, II — 620—440°C, III — 440—380°C, IV — 380—280°C. Величина декрепитационной активности в максимумах не превышает 10—15 импульсов, общая активность — 113—234 импульса.

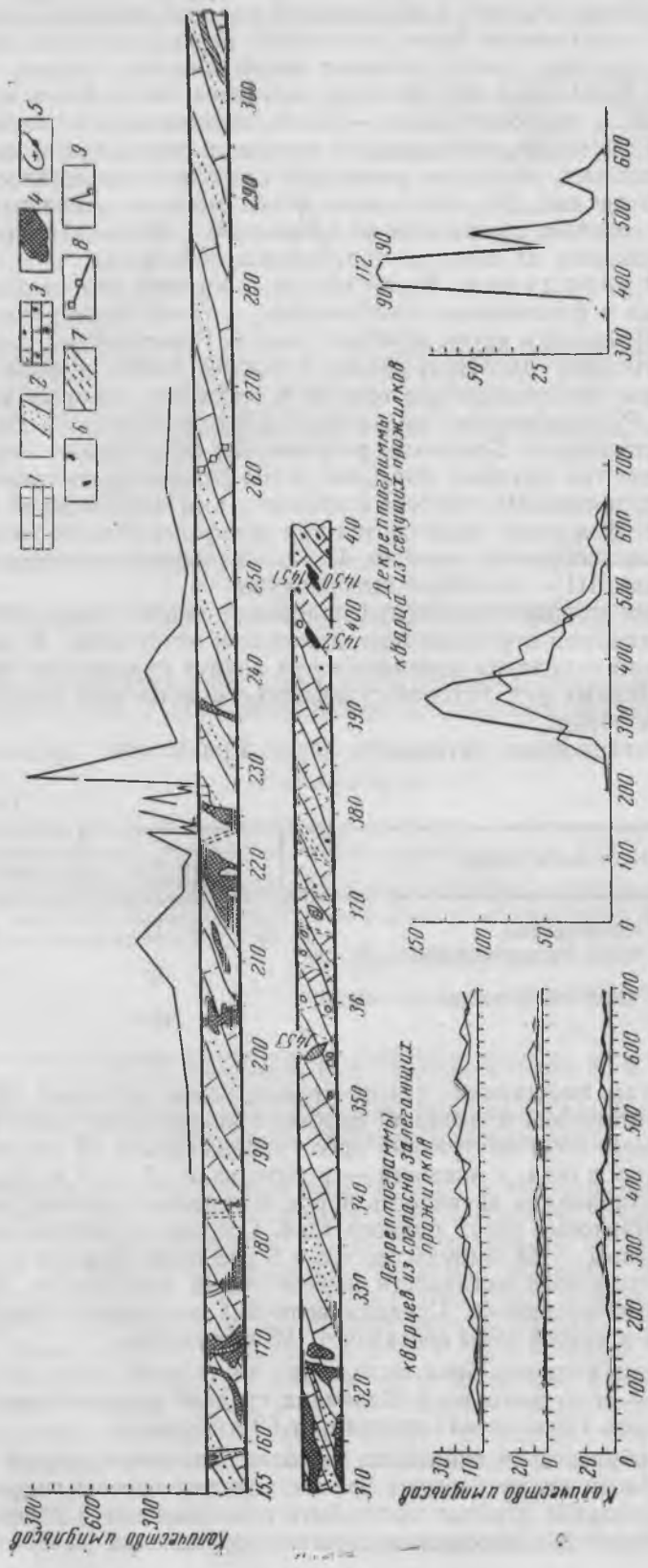


Рис. 1. График декрепитационной активности пород, вскрытых штольной № 14 (месторождение Устарасай).

1 — известняк; 2 — устарасит; 3 — кварциты; 4 — рудное тело; 5 — кварцевые прожилки; 7 — зоны глины трещин; 8 — пирит; 9 — график декрепитационной активности

Сопоставляя полученные данные, можно предположить, что растворы, принимавшие участие в образовании кварцев согласно залегающих прожилков, действовали более длительный период времени, чем те порции растворов, при участии которых формировались кварцы секущих прожилков. Начальные порции этих растворов были более высокотемпературными, а заключительные — более низкотемпературными. Гидротермальные растворы, принимавшие участие в образовании кварцев секущих прожилков, обладали различной степенью насыщенности газовыми компонентами. Это обусловило более высокую декрепитационную активность секущих прожилков по сравнению с декрепитационной активностью кварцев из согласно залегающих прожилков.

Рудопроявление Бричмулла. Участок его сложен нижнекарбонowymi и фаменскими известняками, а также песчаниками и алевролитами франского яруса верхнего девона. Изверженные породы имеют незначительное распространение в южной части месторождения и представлены единичными пластовыми и секущими дайками диабазового состава. Рудопроявление приурочено к юго-восточному крылу Коксуйской антиклинали. Главными разрывными структурами месторождения являются три крупные дорудные зоны разломов, состоящие из серии почти параллельных сбросов с амплитудами перемещения 10—30 м.

На месторождении выделяются три морфологических типа рудных тел: I — пластообразные залежи, II — линзообразные выполнения секущих трещин, III — неправильные раздувы.

Наиболее мощными являются пластовые залежи. Контакты рудных тел с вмещающими породами всегда резкие и отчетливые. В результате существенного окисления первичных руд вокруг рудных тел образуется кайма окисленных руд, которой сульфидные рудные тела отделяются от вмещающих пород.

Декрепитационная активность пород Бричмулла представлена в табл. 2.

Таблица 2

Наименование породы	Среднее количество импульсов	Количество проб
Известняки неизмененные	11	4
Известняки слабо мраморизованные и окварцованные	85	5
Известняки анкеритизированные и доломитизированные	420	6

В породах, вмещающих рудное тело, вскрытое штольней 125, можно выделить внутренний и внешний ореолы пропаривания (рис. 2). В породах лежащего бока внутренний ореол зафиксирован на расстоянии до 1,5 м от рудного тела, а внешний — в интервале 1,5—7,6 м. Максимальная декрепитационная активность пород внутреннего ореола характеризует приконтактные части рудного тела. Средняя величина активности пород этой зоны — 68 импульсов, что в 6 раз выше фонового показателя декрепитационной активности неизмененных известняков Бричмуллинского рудопроявления. Средняя величина декрепитационной активности пород внешней зоны составляет 128 импульсов.

В породах висячего бока выделяется внутренний ореол на расстоянии до 1,2 м от рудного тела. Величина средней декрепитационной активности пород этого ореола составляет 69 импульсов.

Таким образом, на основании выполненных исследований установлено, что вблизи висмутоносных тел выделяются ореолы гидротермального пропаривания, которые могут быть использованы в качестве поискового критерия для выявления скрытого оруденения [1, 2]. При по-

становке поисковых работ с применением декрепатофонического метода необходимо учитывать конкретную геологическую обстановку изучаемо-

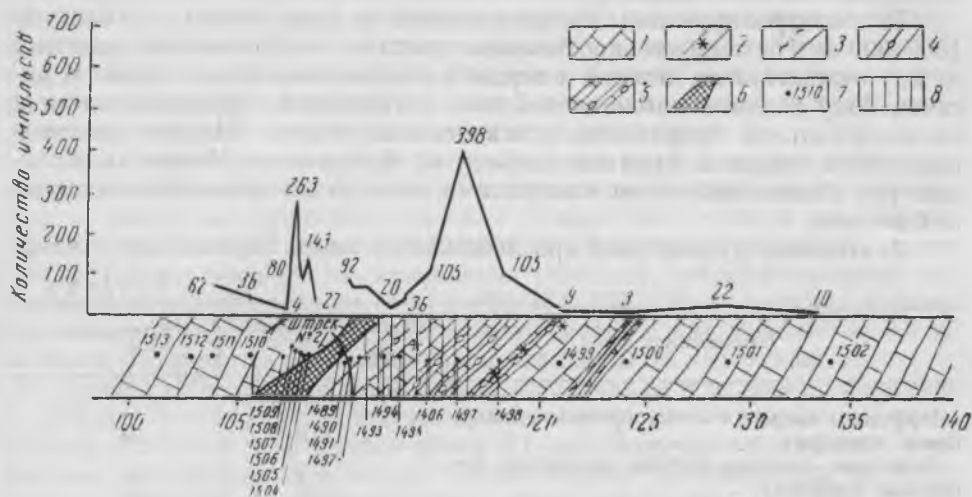


Рис. 2. График декрепитационной активности пород (месторождение Бричмулла), вскрытых штольней № 125.

1 — известняки; 2 — железнение; 3 — трещины; 4 — кварцевые прожилки; 5 — известняки тонкослоистые, железненные; 6 — рудное тело; 7 — места отбора проб и их номера; 8 — закрепленный участок штольни

го участка, а интерпретацию получаемых результатов производить методом сопоставления с декрепитационной активностью неизменных пород.

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П. Микровключения в минералах — источник научной информации о физико-химических условиях глубинного рудообразования. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.

2. Ермаков Н. П. Проблема развития физико-геохимических методов поисков скрытых и закрытых пневматолито-гидротермальных месторождений. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.

*Среднеазиатский институт геологии
и минерального сырья*

И. П. ЕРМАКОВ, В. С. ПОЛЫКОВСКИЙ, И. В. КОЛИБАЕВА

ДЕКРЕПТОКАРОТАЖ СКВАЖИН ПРИ ПОИСКАХ СКРЫТЫХ ТЕЛ НА ФЛЮОРИТОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ АГАТА

Агатинское месторождение, находящееся в юго-западных отрогах Чаткальского хребта Тянь-Шаньской горной системы, было открыто в 1934 году Н. П. Ермаковым [3]. Район месторождения приурочен к Карабашской вулканогенной депрессии верхнего палеозоя. В строении последней выделяются три структурных этажа [5]. Нижний структурный этаж слагают ордовик-силурийские метаморфические сланцы, прорванные гранитоидами, средний включает гранитоидные интрузивы верхнего девона — нижнего карбона с ксенолитами известняков того же возраста (нижний ярус), а также осадочно-вулканогенные образования среднего карбона (средний ярус) и перми (верхний ярус), верхний структурный этаж сложен платформенными осадками, не несущими следов магматизма и гидротермальной деятельности.

Породы Агатинского месторождения смяты в пологие складки северо-восточного простирания (углы падения 10—20°). Центральная

часть месторождения приурочена к ядру небольшой антиклинали. По направлениям к северо-западу и юго-востоку антиклиналь сменяется синклиналиными складками.

Рудоконтролирующий Чибаргатинский разлом имеет амплитуду 150—300 м. На всем его протяжении проходит тектонический контакт между отложениями нижней и верхней подбит оясайской свиты. Висячем боку разлома наблюдается зона интенсивной трещиноватости и гидротермальной проработки вулканогенных пород. Многие трещины выполнены кварцем, баритом, кальцитом, флюоритом. Мощность жильных тел, сложенных этими минералами, обычно не превышает нескольких метров.

Агатинская рудная зона прослеживается почти параллельно Чибар-

Таблица 1

Наименование пород	Декрепитационная активность в импульсах	Количество проб
Эффузивы кислого состава (фельзиты, кварцевые порфиры)	19,0	34
Эффузивы среднего состава (андезиты, дацитовые порфиры)	16,7	22
Диабазовые порфириты	12,7	14
Гранодиориты	7,2	39

Таблица 2

№ скв	Интервал	Декрепитационная активность		Краткая характеристика участка повышенной декрепитационной активности
		категория	максимальное кол-во импульсов	
119	150,0—230,0	V	1308	Фельзиты и кварцевые порфиры лежачего бока рудного тела № 2
119	120,0—132,0	IV	346	Туфы кварцевых порфиров висячего бока рудного тела № 2
120	258,0—267,0	IV	665	Фельзиты и туфы кислого состава лежачего бока рудного тела № 2
120	308,0—298,0	IV—III	340	»
120	226,0—240,0	III	256	Фельзиты и туфы кислого состава висячего бока рудного тела № 2
120	71,0—74,0		47	Контакт дайки диабазового порфирита с туфами кварцевого порфира
120	128,0—149,0		64	Туфы кварцевого порфира в зоне тектонической трещины
183	322,0—332,0	V	565	Гранитоидные породы в ореоле гидротермального пропаривания рудного тела № 1
183	241,0—270,0	III—II	60	Контакт туфов андезит-дацитового состава с гранодиоритами
183	119,0—133,0	II	156	Туфы кварцевого порфира и андезит-дацитового состава в ореолах пропаривания маломощной кварцевой жилы
236	120,0—140,0	V	1294	Фельзиты лежачего бока рудного тела № 2
236	77,0—82,0	II	112	Туфы кварцевых порфиров висячего бока рудного тела № 2
174	101,0—123,0	IV	603	Фельзиты и туфы среднего состава лежачего бока рудного тела № 2
191	125,0—144,0	II	191	Контакт туфов кварцевого порфира и туфа андезит-дацитового состава
191	237,0—280,0	II—III	77	Контакт туфов андезит-дацитового состава с гранодиоритами
191	63,0—84,0	II	93	Туф кварцевых порфиров
191	160,0—182,0	II	70	Туфы андезит-дацитового состава

гатинскому разлому на расстоянии 5—10 м от его южного контакта. Наиболее крупными являются линзовидные рудные тела № 1 и 2.

Типичными процессами околорудных изменений являются серицитизация и окварцевание, которые отмечаются во всех разновидностях вмещающих пород. Наибольшему изменению подвергаются туфы, туфогенные песчаники и полнокристаллические породы (диабазовые порфириды). В значительно меньшей степени изменены породы со слабо раскристаллизованной или стекловидной основной массой.

Для выяснения возможности применения метода декрепитационного анализа с целью обнаружения ореолов гидротермального пропаривания — поисковых критериев скрытых рудных тел — были определены показатели фоновой декрепитационной активности неизмененных пород Агата-Чибаргатинского месторождения (табл. 1), декрепитационная активность пород из скважин № 119, 120, 174, 183, 236, вскрывших рудные тела мощностью порядка 10—15 м, флюоритовых жил мощностью 0,5 м, а также активность пород безрудной скважины № 191 (табл. 2).

Пробы весом 300—350 г дробили, квартовали и отделяли фракцию 1—0,5 мм, которая подвергалась декрепитации. Отквартованную часть породы истирали до размеров менее 0,1 мм. Полученный порошок подвергали спектральному анализу. Декрепитация производилась на установке САИГИМС-1. Анализируемый объем пробы для одного опыта составил 1 см³.

Результаты исследования фоновых показателей декрепитационной активности пород Агата-Чибаргатинского месторождения приведены в табл. 1, а данные по декрепитации горных пород вблизи рудных тел — в табл. 2.

На основании проведенных исследований установлено, что ореолы гидротермального пропаривания отчетливо выделяются методом декрепитационного анализа благодаря превышению в 2—50 раз фоновых показателей декрепитационной активности. В целях дифференцированного подхода к оценке ореолов гидротермального пропаривания нами предлагается шкала категорий декрепитационной активности (табл. 3), которая должна рассматриваться как первый опыт стандартной характеристики пород ореолов пропаривания по относительным показателям превышения фоновой декрепитационной активности.

Таблица 3

Категория	Коэффициент превышения показателей фоновой декрепитационной активности
I	2
II	5
III	10
IV	25
V	50 и более

Ореолы гидротермального пропаривания, возникающие в процессе формирования рудных тел, характеризуются высокими (IV—V) категориями декрепитационной активности, асимметричным строением сводного графика декрепитационной активности, которое обусловлено тем, что декрепитационная активность пород лежащего бока на один порядок (а иногда и на два) выше декрепитационной активности пород висячего бока. Ширина ореолов пропаривания, возникающих вокруг рудных тел мощностью 10—15 м, достигает 30—40 м, а вокруг рудных тел мощностью 0,5 м составляет 5,0 м. Ореолам гидротермального пропаривания, образующимся вблизи рудных тел с содержанием флюорита до 35—40%, свойственна V категория декрепитационной активности, а ореолам пропаривания вокруг рудных тел с содержанием флюорита 8—20% — IV (изредка III) категория.

По предварительным данным (см. табл. 2), ореолы пропаривания, образующиеся вблизи безрудных кварцевых жил, отличаются от ореолов гидротермальных рудных тел более низкими показателями декрепитационной активности (II категория). Ореолы, возникающие в зонах безрудных тектонических нарушений контактов гранодиоритов с эффузивами, около даек диабазовых порфиритов и т. д., отличаются от ореолов пропаривания рудных тел низкой декрепитационной активностью (I, II категория) и симметричным строением общего графика декрепитационной активности.

Контроль аномалий декрепитационной активности осуществлялся методом микроскопических исследований газовой-жидких включений в горных породах и минералах зон гидротермального пропаривания. Было изучено 150 прозрачных шлифов и 28 проб-протокочек, которые отбирались из керна скважин, пробуренных на участках повышенной декрепитационной активности. В эффузивах и гранодиоритах обнаружены двухфазовые включения, главным образом в кварце. По морфологии большинство включений относится к группам каплевидных, изометрических, трубчатых и неправильных форм. Изредка встречаются включения, имеющие полуограненную форму. По фазовому составу включения относятся к классу жидких и газовой-жидких, размер их от 0,002 до 0,012 мм.

В ореолах гидротермального пропаривания, которые образуются вблизи рудных тел, отмечается общее повышение содержания газовой-жидких включений по сравнению с их содержанием в неизмененных породах, что, по-видимому, и обуславливает изменение декрепитационной активности этих пород. Результаты определения декрепитационной активности пород, вскрытых скважинами № 119, 120, 174, 183, 191 и 236 на месторождении Агата, были предварительно сопоставлены с результатами активационного каротажа, проводимого Чаулисайским отрядом геофизического треста. Оказалось, что рудные тела, выделенные по данным активационного каротажа, сопровождаются ореолами гидротермального пропаривания, которые фиксируются методом декрепитационного анализа.

В отличие от данных активационного каротажа изучение декрепитационной активности пород Агата-Чибаргатинского месторождения позволяет использовать полученные результаты для характеристики ореолов гидротермального пропаривания, которые, согласно ранее проведенным исследованиям, могут при определенных условиях явиться критерием для выявления скрытого оруденения [1, 2, 4].

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П. Проблема развития физико-геохимических методов поисков скрытых и закрытых пневматолито-гидротермальных месторождений. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I Изд-во «Наука», 1968.
2. Кузнецов А. Г. О возможности использования газовой-жидких включений для поисков скрытых полиметаллических тел. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I. Изд-во «Наука», 1968.
3. Наследов Б. И. Флюоритовое месторождение Агата-Чибаргата. Журнал «Социалистическая наука и техника», 1934, № 12, Ташкент.
4. Польшковский В. С., Меркулов Э. В. Минералогическая и геохимическая характеристика ореолов пропаривания, выявленных методом декрепитации. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
5. Толкунов А. Е. Геологическая структура флюоритового месторождения Агата, приуроченного к жерловым фациям кислых эффузивов. Узбекский геол. журнал, 1965, № 3.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Среднеазиатский институт геологии
и минерального сырья

Ф. П. МЕЛЬНИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ЗАМКНУТЫМИ МИКРОСИСТЕМАМИ
ПРИРОДНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СРЕД ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ

Включения минералообразующих геохимических сред в минералах являются источником генетической информации, относящейся к геологическому прошлому. Результаты исследований включений широко используются не только для получения термодинамических параметров процессов минералообразования, но и для практического применения в разработке новых методов поисков рудных тел и месторождений [2]. Исследования в этом направлении принесли и, несомненно, еще принесут много полезного как в научном, так и в практическом отношении в области изучения процессов глубинного минералообразования. Вместе

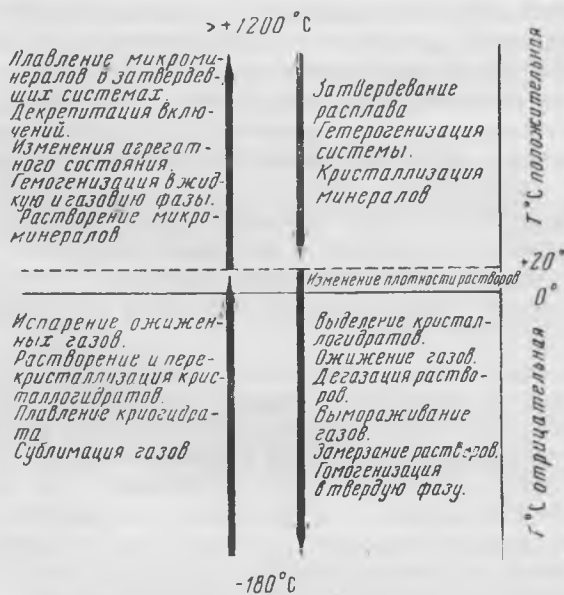


Рис. 1. Схема физико-химических явлений, происходящих в закрытых микросистемах при изменении температуры

с тем эти включения можно использовать и как природные объекты для постановки ряда экспериментов. Природные замкнутые геохимические микросистемы являются как бы природными микроавтоклавами с прозрачными стенками, позволяющими наблюдать все то, что происходит внутри них при изменении термодинамических параметров. Включения минералообразующих сред имеют большое разнообразие по фазовым соотношениям и составу компонентов [3].

Имеющаяся в настоящее время различная аппаратура и разработанные методики обеспечивают проведение экспериментов с включениями в широком диапазоне положительных и отрицательных температур (от +1600 до — 195°C). При нагревании и охлаждении включений в них наблюдаются самые различные физико-химические явления. Нами составлена схема процессов, происходящих в закрытых микросистемах при изменении температуры (рис. 1). Наиболее характерны следующие из них.

При нагревании — растворение одних и кристаллизация других минералов, гомогенизация системы в жидкую или газовую фазы, декрепитация включений, плавление микроминералов в затвердевших включениях.

При охлаждении после нагревания — гетерогенизация системы, затвердевание расплава в магматических включениях, процессы конденсации в пневматолитовых включениях, зарождение и рост микрокристаллов в гидротермальных включениях.

При охлаждении до замораживания — изменение плотности растворов, выделение кристаллогидратов, ожижение газов, дегазация растворов, замерзание растворов, вымораживание газов, псевдогомогенизация в твердую фазу.

При нагревании после замораживания — сублимация газов, плавление криогидрата, растворение и перекристаллизация кристаллогидратов, испарение ожиженных газов.

Таким образом, при исследовании одного и того же включения имеется возможность получения более полного представления о физико-химической сущности этой микросистемы. С каждым отдельным включением можно проводить эксперименты неоднократно, и герметичность микросистемы обычно не нарушается.

Известно, что процессы фазообразования в гидротермальных условиях охватывают переходы жидкость—газ, жидкость—жидкость, газ—кристалл, жидкость — кристалл непосредственно, либо через газ, либо жидкость [5].

Для того, чтобы легче было ориентироваться в процессах, протекающих между газами, жидкостями и твердыми фазами в широком диапазоне составов, температур и давлений, необходимо исследовать процессы, протекающие в микросистемах включений при изменении температуры.

Наиболее изученной является только сравнительно небольшая часть указанных явлений в диапазоне температур от 20°C и выше. Для этой части составлены диаграммы, определена последовательность изменения фазовых соотношений, выявлены типы гомогенизации [1]. Менее подробно описаны явления, происходящие во включениях при остывании (охлаждении) после нагревания — в диапазоне от высоких (+1600) до +20°C. Что же касается температур от +20° до 0° и области отрицательных температур, то исследования процессов и явлений, происходящих во включениях, в этой области температур начались только в последние годы [4].

Таким образом, эксперименты с микросистемами включений в широком диапазоне положительных и отрицательных температур позволяют получать данные, с одной стороны, для выявления некоторых физико-химических особенностей этих систем, а также количественной и качественной характеристик отдельных ее компонентов, а с другой — получать наглядное представление о процессах, происходящих в закрытых природных геохимических микросистемах при изменении температуры, что является весьма полезным при осмысливании особенностей процесса эндогенного рудо-и минералообразования.

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1950.
2. Ермаков Н. П. Методы использования газово-жидких включений при поисках и разведке постмагматических месторождений и слепых рудных тел. «Сов. геология», 1966, № 9.
3. Ермаков Н. П. Микровключения в минералах — источник научной информации о физико-химических условиях глубинного рудообразования. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1, 1968.
4. Мельников Ф. П. Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1968.
5. Штернберг А. А. О процессах кристаллизации в автоклавах. В сб.: «Гидротермальный синтез кристаллов», Изд-во «Наука», 1968.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

Л. А. САМОЙЛОВИЧ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ЗАМКНУТЫХ ОБЪЕМАХ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследования включений в искусственных минералах полностью подтверждают сделанный ранее вывод о том, что агрегатное состояние и состав включений отвечают условиям среды минералообразования [1, 10]. Поэтому изучение включений природных минералов дает важную информацию об их генезисе.

К настоящему времени накоплен обширный материал о химическом составе включений в минералах. На основании изучения его установлено, что наиболее распространенными компонентами гидротермальных минералообразующих растворов являются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов — натрия, калия, лития и кальция. При этом концентрация солевых компонентов в растворах колеблется в широких пределах, достигая иногда нескольких десятков весовых процентов [2, 11]. Плотность растворов, замеряемая по соотношению жидкой и паровой фаз во включениях, также непостоянна. Наблюдения за особенностями гомогенизации включений разной плотности позволили Н. П. Ермакову установить гидротермальный и пневматолитовый этапы минералообразования [2].

Как известно, температура гомогенизации включений во многих случаях принимается за низший температурный предел образования минералов и находится в прямой зависимости от концентрации солей в растворе, уменьшаясь с увеличением степени заполнения включений раствором.

Выявленные зависимости имеют чаще качественный характер. Как правило, не удается проследить и влияние на температуру гомогенизации состава солевых компонентов. Количественные данные по соотношениям концентрации, состава растворов и температуры гомогенизации могут быть получены при изучении водно-солевых систем в искусственно созданных условиях. Первыми работами в этом направлении были исследования Г. Сорби, определявшего температуру гомогенизации по данным измерений теплового расширения водных растворов NaCl , KCl , Na_2SO_4 в стеклянных ампулах. Полученные результаты были недостаточно точными и в дальнейшем почти не использовались. В течение многих лет при термобарометрических исследованиях применялись диаграммы Э. Ингерсона, отражающие зависимость температуры гомогенизации от соотношения объемов жидкой и паровой фаз для чистой воды [12].

Позднее появилась возможность изучать $P-F-T-X$ -зависимости для водно-солевых систем экспериментальным путем. Большое значение для познания термодинамических свойств растворов имели работы Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова [3, 4]. На построенных ими графиках видна зависимость температуры гомогенизации от концентрации хлористого натрия в растворе. Установлено также принципиальное отличие областей гомогенизации растворов в жидкую и газовую фазы. Температуры гомогенизации системы в жидкую фазу понижаются с повышением степени заполнения автоклава, а в газовую — наблюдается обратная зависимость. При коэффициентах заполнения больше критических гомогенизация происходит в жидкую фазу, и эта область термодинамических параметров отвечает нижнему пределу гидротермальных процессов. В настоящее время имеются сведения о $P-T-X$ -соотношениях водных растворов различных концентраций для хлоридов натрия, калия и частично лития, а также для гидроокиси натрия [5, 6, 7, 9, 14]. Однако для определения температур гомогенизации систем, кроме $P-T-X$ -соотношений, необходимы данные о плотности этих систем.

Наши исследования относятся к области изучения гидротермальных процессов и заключаются в установлении $P-F-T-X$ -зависимостей для водно-солевых растворов хлоридов натрия (концентрация 6 и 12 вес. %), калия (4 и 8 вес. %), смеси хлоридов этих металлов с соотношением $Na:K$ равным 3:2, а также для хлоридов лития (2, 4, 10 вес. %), хлоридов кальция (2, 4, 8, 20 вес. %), карбоната натрия (7 вес. %), карбоната калия (5, 10 вес. %) и гидроокиси натрия (5, 10 вес. %). В основном это 1—1 и 1—2-валентные электролиты.

Помимо участия в природном минералообразовании некоторые системы, например растворы гидроокиси натрия, карбоната натрия и калия, хлорида лития, широко применяются в практике гидротермального выращивания кристаллов. Температура гомогенизации растворов в этом случае имеет большое значение для выяснения границы гетерогенной области, в пределах которой синтез обычно не производится.

Методика экспериментов по изучению $P-F-T-X$ -зависимостей была опубликована ранее [8]. Отметим лишь, что температура гомогенизации определялась графически, параметрами точки пересечения изохор различной плотности с линией упругости насыщенных паров раствора постоянной концентрации. Поскольку при исследованиях P , T и X водно-солевые системы не были насыщенными солью, кривая упругости насыщенных паров отвечала линии двухфазового равновесия жидкость-пар (летучесть соли в паровую фазу весьма незначительна).

Для растворов кривые упругости насыщенных паров в координатах $P-T$ располагаются между кривой кипения чистой воды и моновариантной линией равновесия жидкость-пар-твердое состояние в случае ограниченной растворимости нелетучего компонента в воде или между кривой кипения чистой воды и осью температур в случае отсутствия на диаграмме трехфазовой области. Помимо установления $P-T-X$ -зависимостей на линии равновесия жидкость-пар, мы снимали изохоры в гомогенной жидкой области.

Зависимость температуры гомогенизации в жидкую фазу от концентрации соли в растворе для различных коэффициентов заполнения изображены на рис. 1. Коэффициенты заполнения (цифры у кривых на графиках) представляют собой отношение объема жидкой фазы к общему объему замкнутой системы (автоклава, включения) при $t=20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Поскольку опыты проводились в стальных автоклавах, испытывающих термическую и барическую деформации, общий объем системы в момент гомогенизации отличался от первоначального (при обычных условиях). Поэтому расчетным путем вносилась поправка на термическое расширение автоклава. Барическая

деформация в связи с ее малым значением при давлениях насыщенных паров не учитывалась.

Точки пересечения линий постоянного коэффициента заполнения системы с осью ординат на графиках соответствуют температурам гомогенизации чистой воды. С ростом концентрации летучего компонен-

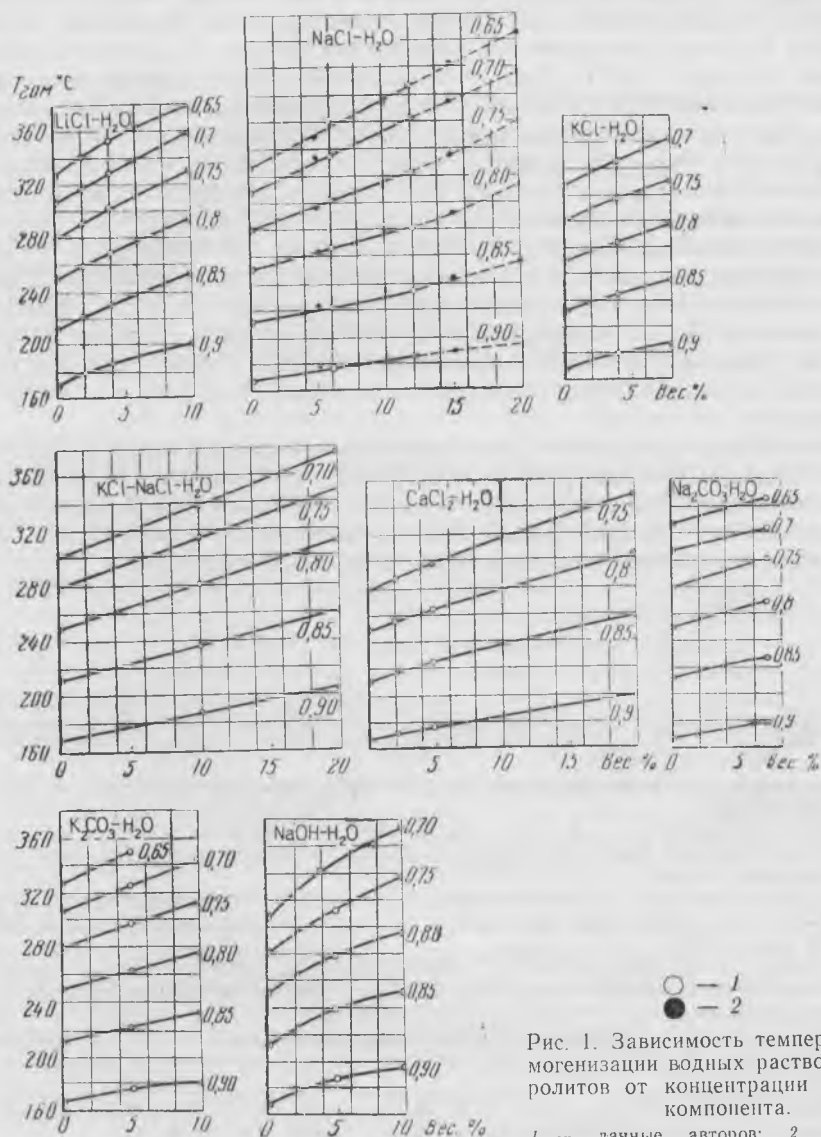


Рис. 1. Зависимость температуры гомогенизации водных растворов электролитов от концентрации летучего компонента.

1 — данные авторов; 2 — данные Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова

та температура гомогенизации при фиксированном коэффициенте заполнения системы непрерывно возрастает. Угол наклона кривых к оси температур для всех исследованных растворов увеличивается с уменьшением коэффициента заполнения, т. е. влияние концентрации на увеличение температуры гомогенизации водно-солевых систем в жидкую фазу отчетливее проявляется при небольших заполнениях автоклава. Так, при возрастании концентрации хлористого натрия от 0 до 15 вес. % при коэффициенте заполнения системы, равном 0,65, температура гомогенизации возрастает на 100°C, в то время как при коэффициенте заполнения 0,9 — всего на 20°C.

В ряду исследованных 1—1-валентных электролитов с одинаковым анионом степень влияния природы катиона можно определить при сравнении параметров растворов одинаковой моляльности. Например, для одномоляльных растворов 1—1-валентных электролитов (5,52 вес. % NaCl; 6,93 вес. % KCl и 4,07 вес. % LiCl) наибольшую температуру гомогенизации при одинаковом коэффициенте заполнения имеют водные растворы хлоридов калия, затем идут хлориды лития и натрия. При $F=0,8$ для 1 *m* водных растворов хлористого натрия $T_{\text{гом}}=264^{\circ}\text{C}$, для хлористого лития — 270°C . Для 1—2-валентных электролитов температура гомогенизации одномоляльного водного раствора карбоната калия (12,6 вес. %) также выше, чем для одномоляльного раствора карбоната натрия (10,4 вес. %) и равна при $F=0,8$ соответственно 276°C и 284°C .

Из приведенных данных видно, что различия в температуре гомогенизации изученных хлоридов щелочных металлов сравнительно невелики и не превышают 10°C . Это, вероятно, связано с близкими структурными особенностями растворов, определяемыми физическими свойствами катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , расположенных в одном периоде периодической системы Д. И. Менделеева. Изменение состава анионов также влияет на температуру гомогенизации растворов — для хлоридов натрия и калия температура гомогенизации ниже, чем для карбонатов этих металлов.

Таким образом, температуры гомогенизации непрерывно возрастают с увеличением концентрации нелетучего компонента в растворе, причем это возрастание тем значительнее, чем ниже коэффициент заполнения системы жидкой фазой. Менее заметно на температурах гомогенизации сказывается изменение состава растворов.

Литература

1. Бутузов В. П., Хетчиков Л. Н., Шапошников А. А. Включения в искусственных кристаллах и их значение для термобарометрических минералов. Тез. докл. III Всес. сов. по минер. термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М., 1968.
2. Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1950.
3. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Влияние концентрации солей на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 85, вып. 3, 1956.
4. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношение термодинамических параметров $P-F-T$ для воды и 30%-ных водных растворов хлористого натрия. Зап. Всес. мин. об-ва, вып. 4, 1956.
5. Равич М. И., Боровая Ф. Е. Кристаллизация сплавов хлоридов калия и натрия в присутствии водяного пара. Изв. сектора физико-химического анализа АН СССР, т. 20, 1950.
6. Равич М. И. Об условиях существования кристаллических солей в присутствии водяного пара. Тр. IV сов. по экспериментальной минералогии и петрографии, вып. 1, 1951.
7. Равич М. И., Ястребова Л. Ф. Фазовые равновесия в системе $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ при высоких давлениях и температурах. Ж. неорг. химии, 1963, т. 8, вып. 1.
8. Самойлович Л. А., Новожилова Ж. В. Соотношение термодинамических параметров $P-F-T$ для водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах. Сб. «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
9. Хайбуллин И. Х., Борисов Н. М. Исследования фазовых равновесий в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 3.
10. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарьянц Н. Р. О возможностях определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газовой-жидких включений в минералах. ДАН СССР, т. 186, № 5, 1966.
11. Ходаковский И. Н. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. Сб. «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
12. Ingerson E. Liquid inclusions in geologic thermometry. Amer. Miner., v. 32, № 7—9, 1947.

13. Kijama R. and Kitamura S. P-V-T relations of sodium hydroxide and causticity at high temperatures and pressures Rev. Phys. Japan, v. 27, 1957.

14. Sourirajan S. and Kennedy G. The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures. Amer. Jour. Science, v. 260, 1962.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт*

Н. П. ЕРМАКОВ, А. М. РАХМАНОВ

КРИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ ИЗ ПЕГМАТИТОВ ЮЖНОГО ГИССАРА

В настоящей статье приводятся данные по криометрическим исследованиям включений в кристаллах кварца из полостей гранитных пегматитов центральной части Южного Гиссара (Таджикистан). Экспериментальные исследования проводились в лаборатории геологического факультета МГУ под руководством профессора Н. П. Ермакова. Техника экспериментов и аппаратура детально описаны в работе Ф. П. Мельникова [2].

В основе метода находится известное положение о зависимости температуры замерзания раствора от концентрации растворенных в ней солей. Как известно, чистая вода замерзает при $0^{\circ}C$, раствор, состоящий из 7 г $NaCl$ на 100 г H_2O , замерзает при $-4,4^{\circ}C$, а насыщенный $NaCl$ водный раствор замерзает при $-21,2^{\circ}C$ [3]. В случае многокомпонентности системы по температуре замерзания определяется суммарная концентрация солей в растворах включений.

Изучались различные группы включений в сложных многозональных, короткостолбчатых псевдогексагональных, двухсторонних обелисковидных (многоголовых) и удлиненных призматических кристаллах кварца. При этом во всех морфологических типах кристаллов прослеживался общий ход эволюции концентрации растворов включений, отражающий понижение концентрации минералообразующих растворов в процессе роста кристаллов. При исследованиях были выявлены специфические особенности поведения различных типов включений в условиях низких температур. Изучались включения с жидкой углекислотой из различных зон кристаллов. Общий ход криогидратного процесса для включений этого типа характеризуется следующей последовательностью. Замерзание жидкого флюида (раствора) и кристаллизация растворенных в нем хлоридов происходит в самую раннюю стадию процесса замораживания при $-15,1^{\circ}C$. При дальнейшем понижении температуры волна замерзания постепенно распространяется в область жидкой углекислоты. Полное замерзание жидкой CO_2 происходит при температуре $-56,3^{\circ}C$ и сопровождается выделением кристаллов $CO_2 \cdot nH_2O$. Дальнейшее охлаждение системы приводит к выделению новых кристаллов из газовой фазы включений при $-60,9^{\circ}C$.

Обратный процесс повышения температуры в системе сопровождается плавлением ранее выделенных криогидратных масс. В результате закона геометрического отбора размеры отдельных кристаллических индивидуумов увеличиваются. Полное плавление криогидрата включения происходит при $-2,9^{\circ}C$, и включение приобретает первоначальный облик. Иногда при таянии флюидной части включения выделяется вторая жидкая фаза CO_2 в виде пузырька, впоследствии соединяющаяся с основной фазой жидкой углекислоты. Это, по-видимому, объясняется захватом углекислоты флюидом включения в процессе замерзания. При плавлении криогидрата во включении захваченная углекислота обособляется от жидкого флюида вследствие ограниченности растворимости CO_2 в растворе включения.

Изучались также многофазовые включения типа $K_{л,г} - F_0 - Ж_в$ по классификации Н. П. Ермакова [1]. Включения этого типа развиваются преимущественно в основании и центральных зонах роста кристаллов. В процессе понижения температуры в охлаждающей камере раствор-флюид включений замерзает с постепенным распространением волны оледенения и выделением солевых компонентов из раствора вакуоли. Полное замерзание многофазовых включений происходит в зависимости от их расположения в кристалле в интервале температур от $-39,15$ до $-20,6^\circ\text{C}$.

Газовая фаза включений при замерзании сокращается в объеме на 30% и в некоторых случаях разбивается на 2—3 обособленные части. Вследствие понижения растворимости солей из раствора при замерзании выделяются твердые фазы в виде призматических кристалликов, растворяющиеся при плавлении криогидрата. Рудные минералы-узники при замерзании флюида включений видимых изменений не претерпевают. Полное оттаивание этих включений происходит в интервале температур от $-3,2$ до $-2,5^\circ\text{C}$.

Двухфазовые включения типа $\Gamma \leq Ж$, $\Gamma < Ж$, $\Gamma \ll Ж$ широко распространяются во всех зонах роста кристаллов. При этом для сингенетичных двухфазовых включений внутренних зон характерно большее содержание газовой фазы, чем во включениях внешних зон.

Включения типа $\Gamma \leq Ж$ развиты преимущественно во внутренних и центральных зонах роста кристаллов. Гомогенизация этих включений происходит по первому типу [2] в интервале температур $315-280^\circ\text{C}$, полное замерзание — при $t = -23,5^\circ\text{C}$ и сопровождается оно сокращением объема газовой фазы на 50—40%. Из жидкой фазы включений при $t = -15,7^\circ\text{C}$ выделяется незначительное количество игольчатых и тонкопризматических кристалликов. Полное оттаивание включений происходит при $-3,2^\circ\text{C}$ и сопровождается растворением выделившихся кристалликов во флюиде включений. Объем газовой фазы при этом достигает первоначальной величины.

Включения типа $\Gamma < Ж$ характерны для центральных и внешних зон роста кристаллов. Гомогенизируются они в жидкую фазу при температурах $280-260^\circ\text{C}$. Полное замерзание наступает при $-22,9$; $-23,0^\circ\text{C}$ и сопровождается отложением на стенках вакуолей небольшого количества прозрачных кристалликов коротко-призматического и кубического габитуса. Объем газовой фазы сокращается при этом на 30—25%. В процессе оттаивания криогидрата ранее выделившиеся кристаллики растворяются во флюиде включений. Объем газовой фазы достигает первоначальных размеров. Полное оттаивание включений происходит в интервале температур от $-3,2$ до $-2,6^\circ\text{C}$.

Газово-жидкие включения типа $\Gamma \leq Ж$ развиты в головках и внешних зонах роста кристаллов. Нередко они локализуются в залеченных трещинках, уходящих корнями во внутренние зоны кристаллов. Гомогенизация этих включений происходит в жидкую фазу при температурах $240-200^\circ\text{C}$, а полное замерзание наступает в интервале от $-17,7$ до $-15,2^\circ\text{C}$. В процессе замерзания из жидкой фазы этих включений выделяются весьма незначительные количества аморфной полупрозрачной либо буроватой массы, растворяющейся во флюиде при оттаивании криогидрата. Объем газовой фазы включений сокращается незначительно (на 10—15%) и при полном оттаивании приобретает первоначальное значение. Полное оттаивание происходит при t от $-3,0$ до $-2,4^\circ\text{C}$.

Как видно из изложенного выше, температуры замерзания включений из различных зон роста кристаллов варьируют в определенных пределах. Для включений внутренних зон роста кристаллов характерны более низкие температуры замерзания ($-39,15$; $-20,6$; $-23,5$; $-22,8$; $-23,0^\circ\text{C}$), чем для включений внешних зон ($-17,7$; $-15,5^\circ\text{C}$). Постепенное повышение температур замерзания флюидов включений от вну-

трених зон роста к внешним говорит об устойчивом понижении концентрации минералообразующих растворов в процессе роста кристаллов в полостях изучаемых пегматитов. Этот вывод подтверждается закономерным упрощением фазового состава включений при переходе от внутренних зон к внешним частям и головке кристаллов. В основании кристаллов значительного развития достигают многофазовые включения типа $(K-CO_2-G-J)$ и $(K-G-J)$ наряду с двухфазовыми включениями $(G \leq J)$. В центральных частях кристаллов уже наблюдается сравнительно меньшее развитие многофазовых включений и чаще встречаются включения типа $(G < J)$ и $(G-CO_2-J)$.

Во внешних зонах и головках кристаллов развиты двухфазовые включения типа $(G < J)$ при резко подчиненном значении многофазовых включений. Тенденция к упрощению состава включений в направлении от внутренних к внешним зонам роста кристаллов подчеркивает эволюцию концентрации раствора в направлении его падения с ростом кристаллов.

Приведенные значения концентраций по температурам замерзания флюидов включений дают понятие о направленности изменения состояния минералообразующих растворов и имеют относительный характер. Для выявления абсолютных значений концентраций растворов необходимо дополнительные экспериментальные исследования по замораживанию искусственно составленных растворов, отвечающих по составу природным минералообразующим флюидам.

Для выяснения приблизительного состава и концентрации растворов, законсервированных в изучаемых включениях, нами был проведен анализ водной вытяжки из монокристаллов кварца. В результате анализа было установлено, что растворы имеют кислый ($pH=5,4$), сульфатно-хлоридно-бикарбонатный состав с преобладанием анионов HCO_3^- над Cl^- и SO_4^{2-} . Катионный состав растворов представлен Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} (см. таблицу).

Результаты химического анализа водной вытяжки из монокристалла кварца

Элементы	pH раствора	%	мг-экв	мг/100 г
Na ⁺	5,4	0,012	0,518	1,2
Mg ²⁺		0,0004	0,0406	0,04
Ca ²⁺		0,0008,	0,0406	0,08
ΣК,				0,5992
SO ₄ ²⁻		0,008	0,1779	0,8
Cl ⁻		0,006	0,199	0,6
HCO ₃ ⁻		0,024	0,499	2,4
ΣAl ⁺ ,				0,7769

Примечание. Процент H₂O в навеске равен 0,09.

Кроме того, спектральным анализом в сухих остатках были установлены элементы: Cu (0,006—0,001), Al (0,03—0,06), Mn (0,001—0,003), Fe (0,03—0,06), Ti (0,003—0,006) и Si (0,06,—0,1).

Исходя из приведенного состава растворов включений и сопоставления с экспериментальными данными по влиянию концентрации соответствующих элементов на температуры замерзания растворов, с некоторым приближением можно предположить, что концентрация минералообразующих растворов в начальный период роста кристаллов находилась в пределах 15—20%. Рост кристаллов и выделение минеральных масс из растворов сопровождалось понижением концентрации минералообразующей среды. Поэтому внешние зоны и головки кристаллов формировались из более разбавленных растворов с концентрацией 50—100 г/л (5—10%).

Л и т е р а т у р а

1. Вульчин Е. И., Ермаков Н. П. О влиянии концентрации растворов включений при термометрических определениях и о диаграммах $U-T-X$ системы силикат-вода. Сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», М., 1965.
2. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов Харьков, 1950.
3. Мельников Ф. П. Предварительные результаты криометрических исследований минералообразующих растворов во включениях. Сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», М., 1965.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

Ю. Н. ПАШКОВ, М. М. ЭЛИНСОН

К МЕТОДИКЕ ДЕКРЕПИТАЦИОННОГО ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ С БАРОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

При регистрации звуковых эффектов в процессе декрепитационных исследований возможна фиксация импульсов, не связанных с разрушением включений. К числу причин появления нежелательных звуковых эффектов при декрепитации следует отнести разрушение зерен анизотропных монокристаллов, растрескивание сростков минералов, обладающих различными коэффициентами объемного расширения, некоторые химические превращения, сопровождающиеся изменением объема исходного минерала, а также преждевременное разрушение включений в минералах, обладающих совершенной спайностью, и др. [1, 2]. Все это явилось причиной создания декрепитационных установок, фиксирующих момент разрушения включений по изменению давления в вакуумной рабочей камере [2].

К настоящему моменту опубликовано три различных конструкции таких установок. В одних (В. А. Кормушина и К. Элиаша) нагревание образца ведется в вакуумной камере, в которой по мере вскрытия включений нарастает давление, в других (ТБР-2, Долгова и Серебренникова) нагревание ведется в вакуумной камере при непрерывной откачке, что позволяет значительно повысить чувствительность метода, сократить навеску до 0,2 г и исключить эффект нарастания давления за счет расширения выделенных газов при их дальнейшем нагревании. Кроме того, на декрептограмме можно наблюдать отдельные пики, отражающие момент вскрытия индивидуальных включений, оценивать их величину и количество [1].

В первых установках по мере нарастания давления в системе резко падает чувствительность, и с определенного момента она становится недостаточной для контроля за вскрытием новых включений. Однако эти приборы по сравнению с ТБР-2 имеют большое преимущество в том, что в них предусмотрена возможность отбора выделенного газа для его последующего анализа.

В лаборатории геохимии газов ИГЕМ АН СССР разработана конструкция декрепитационного барорегистратора (ДБР), в котором использован принцип «проходящего вакуума» (рис. 1). Отбор газа, выделенного нагреванием при разрушении включений, производится параллельно на сходной, но значительно более упрощенной установке, это вызвано различием навески минерала для снятия декрепитационных характеристик и отбора необходимого для анализа количества газа. Для исследования извлеченного газа применяются хроматографический и другие методы анализа.

Образец весом 0,05—0,2 г помещается в съемную кварцевую пробирку (1), соединенную с эвакуационно-измерительной системой с по-

мощью вакуумного шлифа. Грубая откачка системы ведется с помощью форвакуумного насоса либо баллончика с активированным углем, погруженного в сосуд Дюара с жидким азотом через кран (2). Точная откачка до $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. ведется с помощью рабочего баллончика с активированным углем (3), также охлаждаемого жидким азотом, который в дальнейшем поддерживает необходимый вакуум в хо-

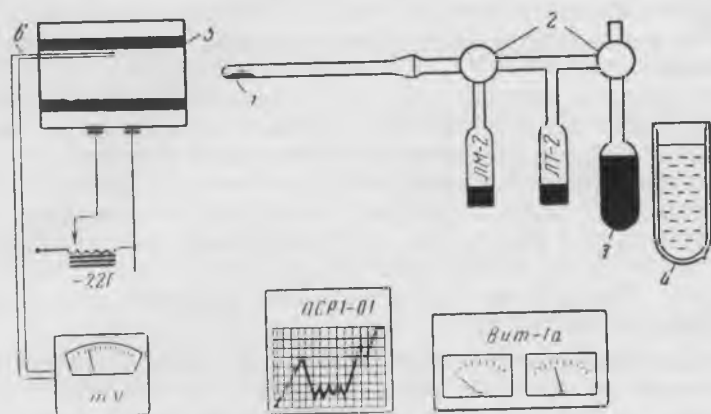


Рис. 1. Схема декрепитационного барорегистратора.

1 — кварцевая пробирка; 2 — вакуумные краны; 3 — баллончик с активированным углем; 4 — сосуд Дюара; 5 — трубчатая печь; 6 — термопара

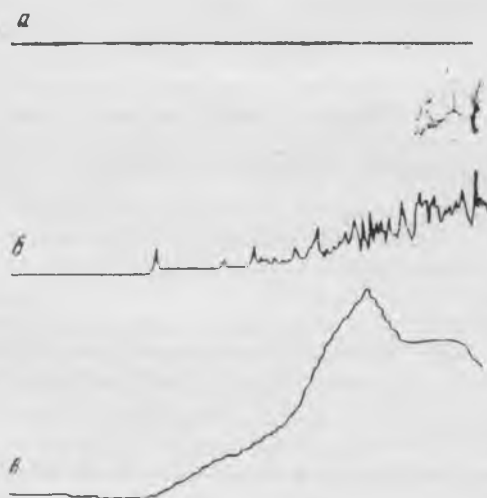


Рис. 2. Декрепитационные кривые.

а — нагревание системы без образца; б — нагревание системы с образцом; в — газоотделение без вскрытия включений

де эксперимента. Контроль давления осуществляется с помощью прибора ВИТ-1А, датчики которого (ЛМ-2 и ЛМ-2) впаяны в рабочую схему. Преобразованный сигнал давления записывается на ленте автоматического потенциометра типа ПСР1-01. На потенциометре смонтирован второй независимый канал непрерывной записи температур, фиксируемых термопарой типа ХА в трубчатой нагревательной печи, куда вводится кварцевая пробирка с образцом.

Тарировка температур велась с помощью откалиброванных термопар. Одна из них выводилась в пробирку с образцом в условиях вакуума, спай другой термопары находился в нагревательной печи возле пробирки. Скорость нагревания стандартизировалась и задавалась с помощью автомата, регулирующего темп нагревания (АРТН). На диске, жестко соединенном с рукояткой ЛАТР-1 посредством фишек, набирается программная кривая. Программный диск шкивом соединен с редуктором, вращаемым электромотором типа СД-2. При включении мотора в соответствии с заданной программой меняется напряжение нагревательной печи.

При нагревании рабочей камеры в проходящем вакууме без образца на диаграммной ленте самописца получаем ровную линию (рис. 2, а), с образцом — кривую, имеющую пики различной величины (рис. 2, б). Эти пики интерпретируются нами как регистрация изменения давления в системе в момент разрушения включений. За относительно высоким пиком следует пики с постепенно затухающей амплитудой, что, очевидно, свидетельствует об импульсивном характере выравнивания давления в системе. Такие серии при нормальной величине пика состоят из трех затухающих импульсов.

При вскрытии большого числа включений кривая изменения давления отклоняется в сторону больших значений, т. к. скорость откачки системы с помощью уголька постоянна. Степень кривизны является самостоятельной характеристикой количества газовыделения из включений различных генетических типов. По площади, ограниченной кривой давления и нулевой линией, а также по количеству вскрывшихся включений можно оценивать содержания газовой фазы в отдельных включениях различных генетических типов.

Если при нагревании образца происходит его разложение с выделением газовой фазы, то кривая изменения давления резко пойдет вверх, однако мы не будем иметь отдельных пиков, характерных для моментов разрушения включений. Может иметь место наложение обоих явлений. В связи с этим при подготовке материала необходимо точно знать минеральный состав пробы, что особенно важно при работе с сульфидами, карбонатами, цеолитами и другими минералами.

Проведенные эксперименты показали, что очень большое значение имеет соблюдение стандартных условий эксперимента — темпа нагревания, величины навески, размера фракции, глубины начального вакуума и установки постоянного коэффициента усиления усилителя потенциометра. При экспериментах с образцами кварца из грейзеновых и высокотемпературных гидротермальных месторождений оптимальной оказалась фракция — $0,5 + 0,25$ мм при навеске $0,1 - 0,2$ г и темпе нагревания $10 - 15^\circ\text{C}$ в минуту.

Предлагаемая установка по сравнению с установками В. А. Кормушина, К. Элиаша, а также Ю. А. Долгова и А. И. Серебренникова имеет ряд преимуществ:

1. Компактность. Вся установка вместе с контрольно-измерительным прибором размещается на столе размером $0,5 \times 1,0$ м.

2. Специально разработанные конструкции вакуумных кранов позволили сократить их число в системе до двух, что дало возможность уменьшить протяженность вакуумных коммуникаций и значительно облегчить достижение надежной герметизации системы. Сокращение объема системы ведет также к повышению чувствительности.

3. Замена диффузионного насоса во второй ступени откачки на баллон с активированным углем, погруженным в жидкий азот, также сокращает рабочие объемы и позволяет в случае необходимости отказаться и от форвакуумного насоса, заменив его вторым съемным баллончиком с активированным углем. При такой системе откачки легко достигается

вакуум порядка $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Все это позволяет обойтись без подводки трехфазного тока, что в ряде случаев весьма важно.

4. Стандартизация и автоматизация проведения эксперимента облегчают работу на приборе и позволяют исключить субъективные ошибки в получаемых результатах.

Л и т е р а т у р а

1. Долгов Ю. А., Серебренников А. И. Техника и результаты термобарических температур по включениям растворов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 2, М., 1968.

2. Кормушин В. А. Исследования минералообразующих растворов методом термовакууметрии. Автореферат канд. диссерт. Алма-Ата, 1968.

3. Элиаш К. Установка для термозвукового и термовакуумного исследования минералов. В сб. «Минер. термометрия и барометрия», т. 2, М., 1968.

*Институт геологии, рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

Л. Н. ХЕТЧИКОВ, Б. А. ДОРОГОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРЫ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ДЕКРЕПИТАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ В ИСКУССТВЕННОМ КВАРЦЕ

В последние годы в минералах различного генезиса были обнаружены многофазовые газовой-жидкие включения, содержащие в своем составе жидкие и твердые углеводороды. В большинстве случаев считается, что углеводороды заимствованы минералообразующими растворами или расплавами из вмещающих битуминозных пород. В гидротермальном процессе извлечению углеводородов из этих пород и последующей их миграции способствует щелочная восстановительная среда, сохраняющаяся в большинстве стадий гидротермального этапа. При нагревании включений с углеводородами обычно устанавливается, что полная гомогенизация их не происходит, а частичная гомогенизация, сопровождающаяся исчезновением газового пузырька, наблюдается при сравнительно низких температурах [1, 4, 5, 6]. Это позволило считать, что образование минералов с включениями углеводородов чаще относится к низкотемпературным стадиям процесса. Так, на основании гомогенизации включений с углеводородами к низкотемпературным отнесены некоторые минералы щелочных пород Хибин [2, 3], кальцит из скарнов, горный хрусталь из Алдана [6] и Закарпатья, флюорит из штата Иллинойс США и др.

Многофазовые включения с жидкими углеводородами нами были обнаружены в некоторых кристаллах кварца из месторождений Урала и Якутии. При этом в одних и тех же зонах роста встречались, помимо многофазовых, также двухфазовые включения без видимых углеводородов. Объемы газовых пузырьков и в тех и в других включениях были примерно одинаковы, но температуры гомогенизации включений с углеводородами были почти всегда более низкими по сравнению с двухфазовыми.

Для определения влияния углеводородов на температуры гомогенизации и декрепитации включений в лабораторных условиях были поставлены опыты по выращиванию кварца на затравках. Опыты проводились при постоянном давлении ($P=400$ атм), температуре ($T_{кр}=338^\circ\text{C}$) и коэффициенте заполнения автоклава ($F=0,78$), постоянной концентрации, но в содовый раствор, в котором происходила перекристаллизация кварца, добавлялись жидкие масла—продукты перегонки нефти. Во всех опытах в кристаллах кварца вблизи затравок образовались газовой-жидкие включения. В кристаллах, выращенных из чистых содовых раство-

ров, образовались двухфазовые газовой-жидкие включения с постоянным объемом газового пузырька, составляющим 20—22%. Если же в содовый раствор добавлялись жидкие масла — углеводороды, то обнаружилось три вида включений: двухфазовые с газовым пузырьком и водно-солевым раствором, трехфазовые, содержащие, кроме газа и раствора соли, жидкие углеводороды (рис. 1), двухфазовые с газовым пузырьком



Рис. 1. Трехфазовое газовой-жидкое включение.

1 — водно-солевой раствор; 2 — газовый пузырек; 3 — жидкий углеводород

и жидкими углеводородами. По внешнему виду жидкие углеводороды в искусственных включениях не отличаются от жидких «битуминозных» фаз, отмеченных нами и другими исследователями в различных природных минералах. Окраска их меняется от желтой, светло-коричневой до темно-коричневой, содержание углеводородов удалось изменять от 3 до 80% общего объема вакуолей.

Гомогенизация включений с водно-солевыми растворами происходила при 311—314°C, что хорошо согласуется с результатами изучения $P-F-T-X$ -зависимостей для содового раствора [7]. Во включениях с жидкими углеводородами полная гомогенизация не наступает, при определенных температурах наблюдается только исчезновение газового пузырька, а дальнейшее нагревание приводит к взрыванию вакуолей. Температура частичной гомогенизации этих включений всегда ниже, чем у включений с водно-солевым раствором, хотя они сингенетичны и расположены в одной зоне роста кристалла. Во всех случаях совершенно отчетливо устанавливается, что эта температура понижается по мере увеличения количества жидкого углеводорода во включениях (см. таблицу) и разница между температурами роста кристаллов и гомогенизации включений при максимальном содержании углеводородов иногда превышает 180°C.

В таблице приведены результаты декрепитации включений. Если температуры декрепитации включений с водно-солевыми растворами с небольшим содержанием углеводородов (до 10%) превышают температуры кристаллизации кварца, то вакуоли с большим количеством углеводородов взрываются при более низких температурах. Максимальная разница между температурами роста и взрывания включений составляет более 80°C и наблюдается для вакуолей с наибольшим содержанием углеводородов.

Таким образом, проведенные опыты показали, что в случае захвата гидротермальными растворами углеводородов они могут быть законсервированы во включениях. В содовых растворах с высокой щелочностью

введенные нами в систему углеводороды не растворяются при нагревании до 400° и присутствуют в виде самостоятельной фазы. Присутствие углеводородов во включениях приводит к значительному понижению температур их гомогенизации и декрепитации по сравнению с включениями с водно-солевыми растворами. Это необходимо учитывать при определении условий образования кристаллов по температурам гомогенизации и декрепитации включений с углеводородами. Температуры гомогенизации или декрепитации включений с углеводородами не могут служить основанием для выводов об образовании минералов в низкотемпературные стадии гидротермального процесса.

Результаты термометрических измерений включений в кристаллах искусственного кварца

Объем битуминозного вещества, %	Окраска углеводородов во включениях	Температура исчезновения газового пузырька, °С	Температура вскрытия включений, °С	$\Delta T = T_{кр} - T_{гом}$
0		311—314	410	24—27
3—5	Светло-коричневая	285—290	380	48—53
7—10	Желтая	270—275	345	63—68
18—20	Желтая	245—255	330	83—93
30	Светло-коричневая	235	315	103
45	Темно-коричневая	215	305—310	123
55—60	Темно-коричневая	195—200	270—300	138—143
65—70	Темно-коричневая	190	260	148
75—80	Темно-коричневая	155—170	250—280	168—183
75—80	Светло-коричневая	155—180	290—310	158—183

Л и т е р а т у р а

1. Бескровный Н. С., Баранова Т. Э. О нефтяных битумах в пегматитах и карбонатитах. ДАН СССР, 1963, т. 149, № 4.
2. Закржевская Н. Т. К вопросу о происхождении газов в породах апатитовых месторождений Хибин. ДАН СССР, 1964, т. 154, № 1.
3. Икорский С. В. Битумы в минералах изверженных горных пород (на примере эвдиалита Хибинского щелочного массива). В сб.: «Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов», вып. 9, Киев, 1967.
4. Майский Ю. Г., Труфанов В. Н. Углеродсодержащие включения в гидротермальных минералах кварцево-карбонатных жил северо-западного Кавказа. В сб.: «Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов», вып. 9, Киев, 1967.
5. Маслякевич Я. В. Углеводородсодержащие включения в минералах постмагматических образований. В сб.: «Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов», вып. 9, Киев, 1967.
6. Сухорская И. М., Сухорский Р. Ф. Находка жидких и твердых углеводородов в кварцевых жилах и горном хрустале Алдана. В сб.: «Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов», вып. 9, Киев, 1967.
7. Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газово-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. Геология рудных месторождений, 1968, № 3.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

МАЛОГАБАРИТНАЯ ДЕКРЕПТОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА САИГИМС-2

Работы, выполненные в САИГИМСе в 1965—67 гг., позволили усовершенствовать некоторые элементы термовзвучкового декрепитометра и сконструировать новую модель декрепитационной установки для работы в полевых и лабораторных условиях.

Декрепитометрическая установка САИГИМС-2 состоит из следующих основных узлов: блока нагревателей с датчиками импульсов, полуавтоматического устройства для регулировки температуры, усилительно-регистрающей системы.

Блок нагревателей состоит из двух электропечей, работающих поочередно. Нагреватель представляет собой кварцевую трубку (диаметром 20—22 мм), поверх которой намотана спираль из нихрома (рис. 1). Концы спирали, закрепленные бандажами на асбестовых про-

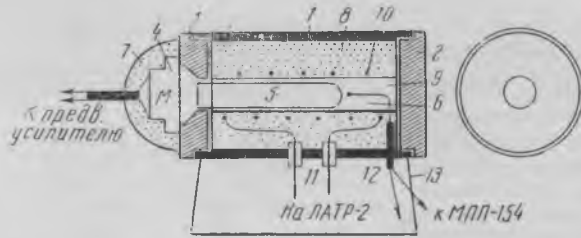


Рис. 1. Разрез нагревателя.

- 1 — корпус стальной; 2, 3 — съемные крышки; 4 — микрофон; 5 — пробирка; 6 — термопара; 7, 8 — термозоляция; 9 — трубка кварцевая; 10 — спираль; 11 — проходные изоляторы; 12 — изолятор термопары; 13 — подставка

кладках, выводятся через проходные изоляторы и крепятся на контактной колодке. Мощность нагревателя 200 вт.

В качестве индикатора температуры используется пирометрический милливольтметр МПП или МПЦ с хромель-алюминиевой термопарой, располагающейся в непосредственной близости к пробирке с пробой. Свободные концы термопары выводятся через двухканальную фарфоровую трубку, включаются на милливольтметр, шкала которого отградуирована в градусах по Цельсию.

Нагревательный элемент помещается в полый стальной цилиндр (диаметр 90 мм, длина 160 мм), закрываемый с двух концов съемными крышками на период работы электропечи (см. рис. 1). Крышка содержит вмонтированный микрофон ДЭМ-4М, обращенный мембраной к широкому концу раструба. В вершине его закрепляется пробирка с пробой, установленная по центру и соосно с кварцевой трубкой нагревателя и не соприкасающаяся со стенками нагревателя. Пространство в крышке цилиндра, а также в стальном колпаке над микрофоном заполнено асбестом, являющимся хорошим термовзвучкоизоляционным материалом. Съемные крышки дают возможность производить сквозное проветривание электропечи, что способствует ее быстрому охлаждению, происходящему за 15 мин в обычных условиях и при использовании вентилятора за 5 мин.

Для плавного поднятия температуры при нагреве проб до 700°C применяется специальное полуавтоматическое устройство для регулировки температуры. Оно собрано на основе лабораторного автотрансформатора ЛАТР-2 (рис. 2). На корпусе автотрансформатора крепится редуктор с большим замедлением, который

через дополнительную червячную пару имеет сцепление с осью подвижного контакта трансформатора. Редуктор приводится в движение микроэлектродвигателем, питающимся от специального выпрямителя, для которого сделана дополнительная обмотка на трансформаторе. Общее замедление редуктора с дополнительной червячной парой выбирается таким, чтобы ручка автотрансформатора проходила за 30 мин от 0 до 120 в по градуировке, имеющейся на трансформаторе. При достижении нагревателем температуры 700°C концевой выключатель, находящийся на пути движения ручки трансформатора, отключает нагреватель. Подбирая положение этого выключателя, можно точно установить нужный момент его срабатывания. Скорость движения редуктора регулируется путем изменения величины напряжения, снимаемого с выпрямителя, для чего служат отводы, имеющиеся на дополнительной обмотке трансформатора. Для возвращения в исходное положение ручки трансформатора необходимо ослабить гайку на оси трансформатора, с помощью которой производится сцепление редуктора, и повернуть ручку на «0». Подключив один из нагревателей к трансформатору, с помощью гайки производят сцепление редуктора с трансформатором, после чего система может быть использована для очередного опыта.

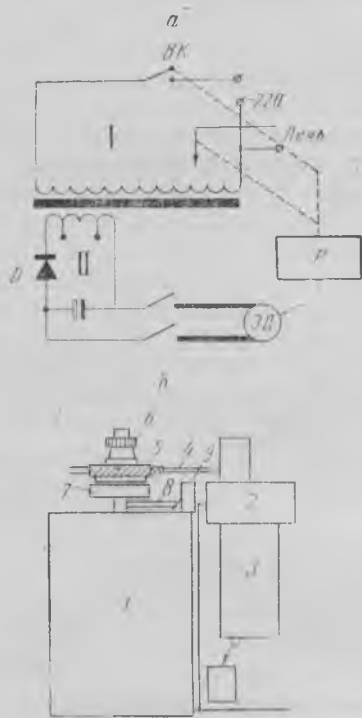


Рис. 2. Устройство автоматической регулировки температуры.

a — электрическая схема; *b* — кинематическая схема: 1 — ЛАТР-2; 2 — редуктор; 3 — электродвигатель; 4, 5 — червячная пара; 6 — гайка зажимная; 7 — ручка; 8 — ось выключателя; 9 — выключатель

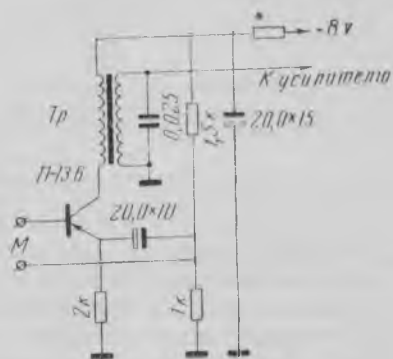


Рис. 3. Схема предварительного усилителя.

В качестве усилительной-регистрирующей системы применяются либо транзисторный усилитель САИГИМС-1, либо декартонная пересчетная установка типа ПС-100. В связи с тем, что в транзисторном варианте используется в качестве датчика микрофон ДЭМ-4М, в систему введен каскад предварительного усиления на тран-

зисторе, собранный по трансформаторной схеме (рис. 3). Размеры усилителя, выполненного в виде отдельного блока, — $60 \times 60 \times 90$ мм. Устанавливается он в непосредственной близости от микрофона и соединяется с датчиком и усилителем двухжильным экранированным кабелем длиной 500 мм. Регулировка усиления производится путем изменения коллекторного напряжения при помощи сопротивления, величина которого подбирается в зависимости от нужного усиления и находится в пределах 0,5—40 ком.

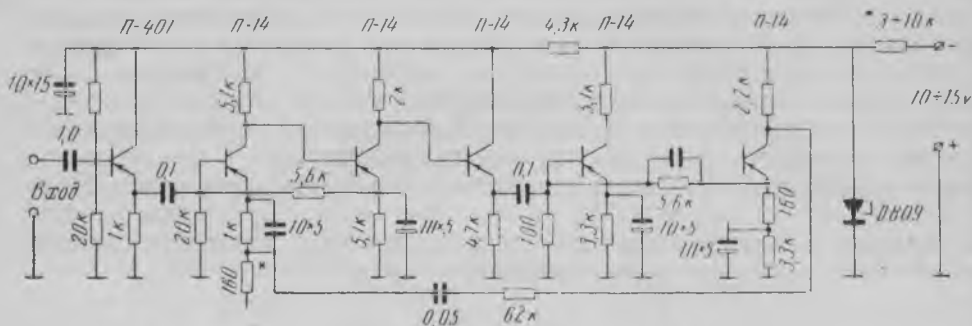


Рис. 4. Схема основного усилителя.

Трансформатор намотан на пермалловом сердечнике Ш-9. Коллекторная обмотка состоит из 2400 витков провода 0,12 ПЭЛ, транзистор типа П-13Б с коэффициентом $\alpha = 0,968—0,981$.

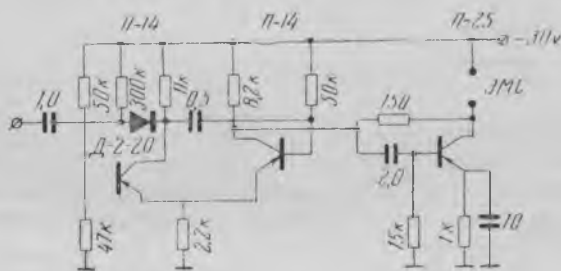


Рис. 5. Схема ждущего мультивибратора

Основной усилитель собран на шести транзисторах типа П-401 и П-15, П-16 (рис. 4). Применение в первом каскаде транзистора П-401 вызвано необходимостью снизить до минимума шумы усилителя. В остальных каскадах применены транзисторы типа П-14 — П-16 [2, 4]. Экспериментально установлено, что наилучшие результаты получаются при использовании транзисторов П-401. Первый каскад усилителя выполнен по схеме эмиттерного повторителя, второй и третий — по схеме с непосредственной связью между каскадами. С эмиттера третьего каскада на базу второго подана обратная связь, улучшающая устойчивость работы каскадов. Четвертый, пятый и шестой собраны по аналогичной схеме с той разницей, что обратная связь, введенная в этих каскадах, имеет частотную зависимость.

В целях улучшения стабильности работы усилителя в схему введен параметрический стабилизатор на кремниевом стабилитроне Д-809 (см. рис. 4).

С последнего каскада сигнал подается ждущему мультивибратору, собранному на двух транзисторах типа П-16 (рис. 5). Сигнал мультивибратора усиливается оконечным каскадом, выполненным на транзисторе типа П-25, в коллектор которого включен электромеханический счетчик типа СБ-1М. Разрешающая способность всего канала зависит от свойств электромеханического счетчика и равняется 100 импульсам в секунду.

Коэффициент усиления всего канала может изменяться от $3 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ и выбирается в зависимости от условий работы. Три батареи типа 11,5-ПМЦГ, соединенных в последовательную группу, обеспечивают шестимесячную работу установки при ежедневной нагрузке в течение 8 часов. Возможно также применение батарей типа 29-ГРМЦ или 68 ГРМЦ, в последнем случае используется одна половина батарей или же обе половины, соединенные параллельно. Срок службы этих батарей — не менее одного года.

Контроль за режимом работы осуществляется с помощью микроамперметра М-205, укрепленного на корпусе усилителя. На шкале прибора имеются режимные риски, указывающие на нормальное состояние режима. Управление производится одним переключателем, закрепленным на корпусе усилителя. Схема собрана на текстолитовой панели и помещена в стальной корпус размером $250 \times 130 \times 120$ мм. Включение питания и предварительного усилителя производится шланговыми разъемами. Весь комплект аппаратуры — усилитель, печь, корпус трансформатора — заземляются на отдельное заземление.

Применение для целей регистрации импульсов электромеханического счетчика типа СБ-1М ограничивает разрешающую способность регистрирующих устройств пределами до 100 периодических импульсов в секунду. Если же импульсы статистически распределены во времени, то при повышенной скорости счета счетчик СБ-1М не сможет зарегистрировать каждый импульс в отдельности и запишет два или большее число импульсов как один или пропустит их, что приведет к большим погрешностям в измерениях. Для исключения подобных ошибок и улучшения разрешающей способности системы в лабораторном варианте декарпитометра модели САИГИМС-2 использована декатронная пересчетная установка типа ПСТ-100 («Волна»). Для усиления сигнала датчика до уровня запуска «Волны» изготовлен усилитель на лампах 6Н-3П и 6Ж-1П (рис. 6).

Первый каскад усилителя, собранный по каскадной схеме [1, 3], позволяет обеспечить превышение очень слабого сигнала над шумом. С

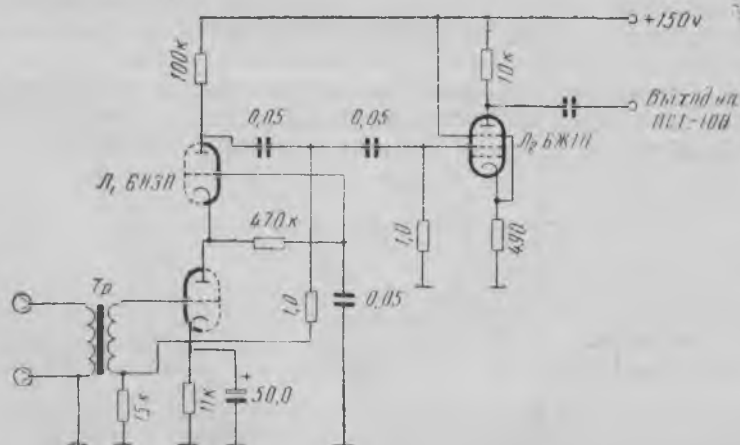


Рис. 6. Схема предварительного каскадного усилителя

анодной нагрузки первой половины лампы 6Н-3П через делитель, состоящий из сопротивлений 1 мгом и 15 ком, подана обратная связь на сетку второй половины этой же лампы. Второй каскад усилителя обеспечивает необходимую величину выходного напряжения. Питание осуществляется от выпрямителя ПСТ-100 по шлангу через штепсельный разъем. Выходной сигнал с предварительного усилителя подается на вход ПСТ-100 и уверенно запускает его даже при самых слабых сигналах, вызванных микровзрывами.

При испытаниях комплект установки с ПСТ-100 показал хорошие результаты. Декатронное пересчетное устройство обладает высокой разрешающей способностью (около 10 мсек) и уверенно работает при самой большой скорости счета. При таких же условиях система с электро-механическим счетчиком показала значительные пропуски счета числа импульсов. По сравнению с электро-механическим счетчиком декатронный повышает результат на 25%.

Декрепитационная установка модели САИГИМС-2 в процессе длительной эксплуатации дала вполне удовлетворительные результаты. Она надежно работает при различных помехах (акустических, механических, электромагнитных), достигающих высокого уровня.

Литература

1. Ложников А. П., Сонин Е. К. Каскодные усилители. Изд-во «Энергогиз», 1964.
2. Малышев С., Протопопов С. Стабильный усилитель на транзисторах. Изд-во «Радио», № 3, 1964.
3. Цыкина А. В. Проектирование транзисторных усилителей. Изд-во «Связь», 1965.
4. Шац С. Я. Транзисторы в импульсной технике. Изд-во «Связь», 1965.

*Среднеазиатский институт геологии
и минерального сырья*

Г. В. ХЕТАГУРОВ, М. С. БАЮРОВ

НЕКОТОРЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕРМОЗВУКОВОЙ УСТАНОВКИ

В термометрической лаборатории Северо-Кавказского горно-металлургического института для регистрации взрываний включений была сконструирована декрепитационная установка, которая обладает некоторыми преимуществами по сравнению с известными приборами подобного типа и назначения [1—5]. Декрепитометр состоит из нагревателя, датчика, усилителя, регистраторов температуры и импульсов (рис. 1). Датчиком импульсов служит электромагнитный капсюль (микрофон) марки ДЭМ-4М, у которого удалена мембрана. Это позволило резко

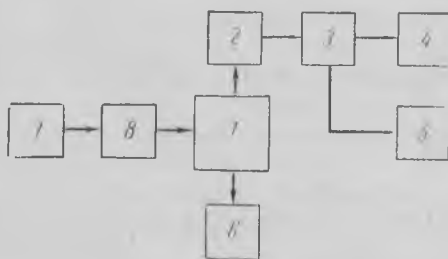


Рис. 1. Принципиальная схема термозвуковой установки.

1 — термокамера; 2 — датчик импульсов; 3 — усилитель; 4 — декатронный счетчик; 5 — самописец ЭПП-09; 6 — регистратор температуры; 7 — регулируемый выпрямитель; 8 — нагреватель

снизить его чувствительность к внешним звуковым помехам и работать при более устойчивом режиме. Слюдяная пластинка, передающая через вольфрамовую нить механические импульсы из камеры нагрева, заменена платино-серебряной, что существенно улучшило избирательность прибора. С целью уменьшения наводок со стороны нагревателя (печи) питание его осуществляется постоянным током от регулируемого выпрямителя.

Анализ осциллограмм преобразованных импульсов показал, что частотный спектр, при длительности взрыва включений не более 1,5 м/сек, укладывается в интервале от 150 гц до 8 кгц. С учетом этого было разработано и испытано усилительное устройство на полупроводниках (рис. 2). Основными элементами его являются: усилитель на транзисторах T_1 — T_5 , ограничитель-формирователь T_6 , одновибратор T_7 , T_8 и усилитель мощности T_9 . Отрицательная обратная связь в каждом каскаде обеспечивает температурную стабильность прибора. Применение в первых каскадах малошумящих транзисторов типа П-27А, в сочетании с транзистором T_1 , включенным по схеме с общей базой, заметно снизило уровень внутренних шумов. Малое выходное сопротивление усилителя (около 150 ом) позволило существенно уменьшить его чувствительность со стороны входа, а также обеспечить хорошее согласование датчика и усилителя.

Каскад на транзисторе T_6 , работающий в режиме насыщения, кроме усилителя сигналов, является ограничителем помех. Порог срабатывания ограничителя устанавливается потенциометром. Ждущий мультивибратор собран по обычной схеме в расчете на длительность импульсов не более 1,5—2 м/сек в соответствии с продолжительностью взрывов микровключений.

Высокий коэффициент усиления прибора (более 1 млн. раз) и получаемая при этом большая частота импульсов заставили нас отказаться от применения механического счетчика МЭС-54 или потенциометра типа ЭПП-09, т. к. эти приборы в силу их инерционности и относительно малой скорости хода не обеспечивают достаточно высокую регистрацию получаемых импульсов. Был использован быстродействующий декатронный счетчик типа ПС-20 с избирательностью до 20 тыс. импульсов в секунду. При необходимости в схему усилителя также могут быть включены ЭПП-09 или МЭС-54. В этом случае механический счетчик включается в коллекторную цепь транзистора T_9 , емкость конденсатора C_{10} при этом увеличивается.

Регулирование коэффициента усиления прибора осуществляется с помощью резистора R_9 . При этом с помощью довольно простой схемы представляется возможным определить чувствительность, а соответственно и коэффициент усиления усилителя. Схема состоит из выпрямителя, делителя и милливольтметра, реагирующего на амплитудное значение напряжения. Пределы измерения чувствительности 3—100 мк в.

Высокая чувствительность и хорошая избирательность декрепитометра позволили сократить объем исследуемой пробы до 0,25 см³ и значительно увеличить возможность прибора с точки зрения регистрации слабых взрывов, а соответственно анализировать мельчайшие фракции минералов.

Таким образом, предлагаемая схема в отличие от существующих обладает большей избирательностью, относительно большим коэффициентом усиления, который можно изменять в широких пределах в зависимости от декрепитационной способности исследуемой пробы.

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П., Нефедов А. Д. Портативная полевая декрепитометрическая установка. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1968.

2. Долгов Ю. А., Райхер Л. Д. Автоматический термовзвукорегистратор. Мин. сб. Львов. госл. об-ва, № 7, 1953.

3. Захарченко А. И., Лазаревич Н. С., Москалюк А. А., Москалюк Г. И. Упрощенный автоматический термовзвукорегистратор. Тр. ВНИИП, т. 2, вып. 2, 1958.

4. Малышев Б. И., Наумов В. Б., Папов Г. И. Определение температур образования минералов методом декрепитации на месторождении Замбарак «Геохимия», 1964, № 4.

5. Родзянко Н. Г., Труфанов В. Н. Определение температурного режима и последовательности минералообразования методом декрепитации. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 93, вып. 6, 1964.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт

Г. В. ХЕТАГУРОВ

О ТЕХНИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИКРОТЕРМОКАМЕРЕ

В практике термобарометрических исследований широко применяется метод гомогенизации газово-жидких включений. Для этих целей используются термокамеры различных конструкций [1, 2, 3, 4].

Как известно, одним из основных узлов микротермокамеры является нагревательное устройство, позволяющее создавать соответствующий температурный режим в рабочей ячейке с исследуемым образцом. При всех прочих равных условиях герметичность, а соответственно и степень теплоизоляции ячейки, являются важнейшими конструктивными требованиями к камере, т. к. этим в основном определяется надежность и сопоставимость получаемых результатов анализов.

В существующих установках ячейку рекомендуется накрывать тонкой прозрачной пластинкой из мусковита или же крышечкой с нарезкой, которая ввинчивается специальным ключом или пинцетом, вставляемым в вырезы (пазы) крышки. В последнем случае применение крышки существенно сужает рабочую площадь ячейки и создает определенные неудобства с точки зрения изготовления и работы с микротермокамерой.

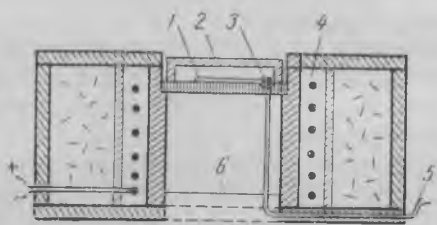


Рис. 1. Схематический разрез термокамеры:

1 — исследуемый объект; 2 — крышка; 3 — спай термопары; 4 — нагреватель; 5 — термопара; 6 — слюдяная пластинка

В термометрической лаборатории Северо-Кавказского горно-металлургического института для этих целей используется рекомендованная нами цилиндрическая крышечка, изготовленная из кварцевого стекла или другого прозрачного и огнестойкого материала. Из него же вырезается дно ячейки термокамеры с каналом и пазом для введения и установки термопары и ее спая (рис. 1).

Размеры крышки (высота, толщина дна и стенок) могут меняться в зависимости от типа гомогенизационной камеры и применяемого увеличения микроскопа. Толщина дна крышки определяет возможность применения камеры при работе с относительно большим увеличением микроскопа, т. к. в этом случае, в силу сокращения расстояния между фронтальной линзой объектива и поверхностью исследуемого препарата с включением, нужно уменьшать толщину дна крышечки. При трех-, семи- и девятикратном увеличении объектива толщина не имеет существ-

венного значения — она может достигать 0,5 см и более. При объективе 20× толщина дна не должна превышать 1 мм, при 40 — 0,5 мм. При хорошей полировке и параллельности стенок дна крышечки достигается четкое изображение под микроскопом наблюдаемых включений.

Практика показала, что применение указанного несложного приспособления создает в ячейке относительно высокую термическую изоляцию, обеспечивает в ней равномерный прогрев всего рабочего пространства и значительно сокращает (практически исключает) влияние конвекционных тепловых потоков, возникающих под воздействием окружающего воздуха. Этим также достигается существенное увеличение рабочей площади в камере.

Л и т е р а т у р а

1. Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», 1965.
2. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
3. К а л ю ж и н ы й В. А. Усовершенствованная микротермокамера для анализа жидких включений. Тр. ВНИИП, т. 2, вып. 2, 1958.
4. Л е с н я к В. Ф. Основы анализа физико-химических свойств минералообразующих растворов по включениям в минералах. Изд-во Львовск. ун-та, 1964.

Горно-металлургический институт (г. Орджоникидзе)

Л. М. ОРЛОВА (ВАСИЛЬЧИКОВА)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ В МИКРОВОКЛЮЧЕНИЯХ КВАРЦЕВ МЕТОДОМ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ МАЛОЙ НАВЕСКИ

Приято считать, что газово-жидкие включения в минералах являются истинными минералообразующими растворами, отражающими химизм реакций минералообразования. Существуют два основных направления в определении состава растворов во включениях: 1) изучение индивидуальных крупных включений ультрамикрометодами и 2) определение валового состава методами водных вытяжек.

Непосредственный анализ индивидуальных включений проводится очень редко, так как для него нужны уникально-крупные включения объемом 2—3 мм³ и более. При этом часто исключаются твердые фазы даже легкорастворимых минералов-узников.

Обычно при анализе водных вытяжек все разнообразие газовых и жидких включений извлекается из них суммарно, поэтому получаются усредненные составы суммы одновременных включений, что является основным недостатком данного метода. В настоящее время метод водных вытяжек является основным методом химического анализа газово-жидких включений как в прозрачных, так и в непрозрачных минералах.

Мы изучали водные вытяжки из кристаллов горного хрусталя, жильного кварца и вмещающих их кварцитов двух хрусталоносных жил одного из районов Советского Союза. Предварительно были определены температуры гомогенизации включений для каждого образца.

Для проведения анализа исследуемый образец кипятили в концентрированной соляной кислоте, чтобы удалить с поверхности зерен адсорбированные примеси и гидроокислы железа. После этого его тщательно промывали дистиллированной водой и подсушивали при температуре 80—100°C. Затем образец дробили до получения зерен размером 0,5—1 мм. Отобранный под микроскопом материал (без сростков и включений других минералов) истирали в агатовой ступке. Пробу истертого образца (2 грамма) подвергали экстрагированию в дистиллирован-

ной воде при температуре 60°C в течение 15 мин при постоянном перемешивании смеси. Далее экстракт фильтровали через шоттовскую воронку (№ 4), перенесли в мерную колбу на 25 мл и анализировали на содержание натрия и калия методом фотометрии пламени. Результаты водных вытяжек были усреднены на основании 2—3 контрольных анализов по одной и той же пробе (см. таблицу).

Результаты анализов водных вытяжек из кварца двух месторождений

Образец	Интервал температур гомогенизации, °С	Содержание на 100г пробы, мг		Отношение Na ⁺ : K ⁺
		K ⁺	Na ⁺	
Месторождение А				
Низкотемпературная жила				
Кристалл	480—120	0,116	0,602	3,62
Жильный кварц	480—150	0,167	1,840	9,83,
Кварцит	480—150	0,352	2,03	5,76
Высокотемпературная жила				
Кристалл	600—170	0,249	0,427	1,71
Жильный кварц	640—230	0,291	0,965	3,32
Кварцит	650—160	не анализ. (востки полев. шпатов)		
Месторождение Б				
Низкотемпературная жила				
Кристалл	520—120	0,321	0,89	2,77
Жильный кварц	580—150	0,436	2,89	6,62
Кварцит	640—120	0,845	3,17	3,76
Высокотемпературная жила				
Кристалл	610—120	0,364	0,88	2,43
Жильный кварц	631—200	0,528	2,51	4,75
Кварцит	660—160	не анализ. (востки полев. шпатов)		

Из данных таблицы видно, что содержание ионов натрия и калия в растворах закономерно повышается от кристаллов горного хрусталя до кварцитов. Так, в низкотемпературных жилах валовый состав растворов характеризуется более высоким содержанием натрия по сравнению с таковым в высокотемпературных, а содержание калия в низкотемпературных жилах ниже, чем в высокотемпературных. Отношение Na⁺ : K⁺ имеет максимальное значение в вытяжках из жильного кварца, минимальное — в вытяжках из кристаллов горного хрусталя. Низкотемпературные жилы кварца и горного хрусталя обладают более высокими (по абсолютному значению) отношениями натрия и калия, чем высокотемпературные.

Таким образом, данный метод может быть использован для выяснения различий в валовом составе растворов низкотемпературных и высокотемпературных хрусталеносных жил.

Институт геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР

В. П. ТРУФАНОВ, С. А. КУРШЕВ

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Одним из методов, позволяющих исследовать ультрамикроскопические включения, является электронная микроскопия. Электронный микроскоп, обладающий высокой разрешающей способностью, дает возможность наблюдать тонкие структурно-морфологические особенности

вакуолей, характер их распределения в минерале-хозяине, скульптуру графий минералов-узников [1, 4, 5]. Применяя в сочетании с электронной микроскопией электронографию, можно также проводить диагностику минералов-узников и определять вещественный состав маточных растворов, законсервированных в вакуолях включений.

Изучение генетически разнотипных минералов показывает, что основным затруднением при исследовании включений в них под электронным микроскопом является изготовление препаратов, «прозрачных» для электронного пучка. Таковыми могут быть сверхтонкие срезы (сколы) исследуемых минералов или реплики с поверхностей этих сколов. В первом случае удастся наблюдать мельчайшие флюидные и твердые включения в неизменном виде, во втором же — отпечатки с внутренней поверхности вакуолей. Наибольшую информацию дает изучение реплик со сколов минералов, предварительно обработанных различными способами (прокаливанием, травлением кислотами, электротравлением и т. п.).

В зависимости от природы исследуемого минерала нами применялись одно-или многоступенчатые реплики, чаще всего угольные или комбинированные, угольно-формваровые, в которых отпечатание осуществляется путем испарения в вакууме хрома, платины или золота. В ряде случаев поверхность скола предварительно декорировалась золотом по методике, предложенной Г. Басеттом [3].

Особенностью данного исследования является получение «прицельных» пленок, т. е. реплик с определенных участков исследуемых минералов при весьма неравномерном распределении включений. В таких случаях нами применяется предварительное окоптуривание нужного участка объективом с алмазным метчиком.

Диагностика минералов-узников включений, как и определение вещественного состава содержимого вакуолей, представляет более сложную в методическом отношении задачу, решение которой в принципе возможно одним из следующих трех способов.

В первом из них капля содержимого крупных включений (или вытяжки из большого количества мелких включений) наносится непосредственно на угольную или коллодиевую подложку и высушивается. Затем в препарат вводится эталон (в наших опытах применялся алюминий), и в дальнейшем готовый объект изучается на электронном микроскопе в режиме «микродифракция».

Второй способ заключается в нанесении на свежеприготовленную поверхность скола минерала тончайшей формваровой или ацетатной пленки, которая отделяется затем желатиной вместе с приставшими к ней минералами-узниками, эталонируется и изучается под микроскопом также в режиме «микродифракция».

Третий способ нашел применение при исследовании многофазовых достаточно крупных включений в топазе и флюорите. Здесь используется эффект получения дифракционных картин минералов-узников путем отражения пучка электронов непосредственно от скола исследуемого минерала. Микроскоп работает в режиме «дифракция», а эталоном является сам включающий минерал.

В каждом из этих трех способов основным результатом является получение точечных или кольцевых электронограмм, расшифровка и интерпретация которых проводится обычными приемами рентгенофазового анализа.

Нами приводятся результаты электронномикроскопических исследований флюидных включений в более чем пятистах образцах кварца, флюорита, кальцита, топаза из постмагматических месторождений Казахстана и Северного Кавказа. Полученные микрофотографии можно сгруппировать в четыре серии.

Первая характеризует особенности пространственного распределения ультрамикроскопических включений в теле минерала-хозяина, сте

пень насыщенности ими единицы объема вещества, взаимоотношения различных систем включений.

Анализ микрофотографий этой серии показывает, что количество включений в 1 мм^3 вещества кристалла может достигать астрономических цифр (до 10^{18} единиц), причем минимальные размеры включений равны всего лишь нескольким ангстремам. Независимо от генетического типа включений они всегда располагаются закономерно, ориентированными группами, что обусловлено чрезвычайно тонкой микроразнональностью отложения вещества минерала-хозяина с периодичностью всего лишь 20—40 А.

Наряду с закономерной ориентацией групп включений обнаружены их пространственно-генетические ассоциации (названные нами «сателлитными» включениями), каждая из которых состоит из одного центрального, обычно более крупного, и серии генетически связанных с ним закономерно ориентированных «дочерних» вакуолей [2]. Исследование сателлитных включений под обычным микроскопом показывает, что как центральная, так и дочерние вакуоли имеют идентичное фазовое наполнение и гомогенизируются одновременно при одинаковой температуре, что также является подтверждением их генетического родства. Существование таких систем включений является, очевидно, косвенным доказательством блоковой микроструктуры минерала-хозяина.

Вторая серия микрофотографий характеризует структурно-морфологические особенности включений, скульптуру их стенок, особенности строения инкрустационных пленок и друзовых агрегатов, последовательность отложения минералов внутри самих вакуолей. Наиболее примечательны в этой серии снимки реплик с внутренней поверхности трубчатых включений в кристаллах флюорита, показывающие спирально-винтовое отложение вещества, что соответствует общим положениям теории Косселя-Странского. Представляет интерес и факт отложения по стенкам включений друзовых агрегатов, образующихся согласно закону геометрического отбора.

Третья серия электронных снимков отражает особенности кристалломорфологии минералов-узников и выкристаллизовавшихся солей включений, а также их диатностики методом электронографии.

Своеобразную информацию несут реплики, полученные при исследовании предварительно термически обработанных образцов кварца, флюорита и других минералов. В обычных условиях перегрев включений вызывает их декрепитацию с образованием специфических микровзрывных воронок. В тех же случаях, когда термическая обработка образцов проводилась при большом внешнем давлении, препятствовавшем декрепитации, фиксировались явления камуфлета (вздутия) вакуолей и энергичного растрескивания (проплавления) их стенок флюидом.

Таким образом, применение электронного микроскопа значительно расширяет возможности исследования тонких структурно-морфологических особенностей флюидных включений в минералах, что позволяет судить об изменениях физико-химических параметров рудообразующей среды.

Л и т е р а т у р а

1. Куршев С. А., Труфанов В. Н. Опыт изучения газово-жидких и твердых включений в минералах под электронным микроскопом. В кн.: «Минер. термометрия и барометрия», Изд-во «Наука», 1965.
2. Леммлейн Г. Г. Исследования образования жидких включений в кристаллах. В кн.: «Вопросы геохимии и минералогии», 1956.
3. Basset G. A new technique for decoration of cleavage and slipsteps on ionic crystal surfaces. *Phil. Mag.*, V 3.
4. Deicha G., Sella C. Etude au microscope électronique des pores intergranulaires des gangues et des roches. *C. r. Acad. Sci. t. 254*, 1962,

**НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ГОМОГЕНИЗАЦИИ
ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ, НЕ СВЯЗАННЫЕ
С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
(ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)**

Процессы природного минералообразования имеют сложную историю и протекают, как правило, в несколько этапов минерализации. Иногда последующие этапы могут характеризоваться более высокими термодинамическими параметрами, чем предшествующие. Тектонические движения и сопутствующие им новые порции растворов приводят к динамо- и термометаморфизму горных пород. Можно предположить, что и находящиеся в минералах многочисленные включения претерпевают при этом существенные изменения. Действительно, в кварце некоторых хрусталеносных месторождений, находящихся в зонах термо- и динамометаморфизма (Сибирь, Урал), наблюдаются газово-жидкие включения, расположенные на гранях роста, имеющие различные соотношения фаз. При нагревании эти, казалось бы одновременно образованные включения, гомогенизируются при разных температурах в жидкую или газовую фазы. В некоторых случаях мелкие мнимовторичные включения с различным соотношением фаз располагаются вокруг крупных включений, которые при нагревании не гомогенизируются и растворы из них растекаются по микроскопическим трещинкам, обнаруживающимся только при проникновении в них раствора из включений.

Для выяснения природы этих явлений во включениях были проведены специальные эксперименты.

Пластины из кристаллов кварца некоторых гидротермальных хрусталеносных месторождений СССР, а также из искусственных кристаллов кварца нагревали в термокамере до температур гомогенизации газово-жидких включений с дальнейшим перегревом до разрыва отдельных наиболее крупных из них. При охлаждении объем газовой фазы во вскрытых включениях увеличивался в 3—4 раза, а при повторном нагревании мнимая гомогенизация происходила в газовую фазу (по второму типу) при более высоких температурах, чем во время первого нагрева. Так, включения в кварце одного из месторождений горного хрусталя Сибири содержали 15—20% газа и гомогенизировались при температурах 200—270° в жидкую фазу. После нагревания до 380°C и последующего охлаждения до комнатной температуры содержание газа в них увеличивалось до 60—80%, а повторная гомогенизация происходила уже при 405—510°C в газовую фазу. Включения в искусственных кристаллах кварца с газовым заполнением 14—15% гомогенизировались при 252°C по первому типу. Перегрев до 330° с дальнейшим охлаждением до комнатной температуры привел к увеличению газовой фазы во включениях до 60%. Гомогенизация таких включений происходила уже при 394°C по второму типу. В случае перегрева включений до 360°C содержание газа в них увеличивалось до 70—80%, а гомогенизация в газовую фазу наступала при 537°C.

Вскрытия мелких включений при перегревах не наблюдалось (даже при трехкратном увеличении), хотя после охлаждения в них объем газовой фазы увеличивался в 1,5—2 раза. При повторном нагревании гомогенизация этих включений происходила в жидкую фазу при более высоких температурах, чем до перегрева.

Ранее было показано [1], что разрыв включений в искусственном кварце наступает при градиенте давлений 800 ± 30 атм. Можно считать, что для разрыва включений в природных кристаллах кварца необходим примерно такой же градиент давлений. В частности, по данным Ю. А. Долгова, такие градиенты давления возникают при образовании газовых включений в так называемом «сотовом» кварце хрусталеносных пегматитов.

В ряде экспериментов пластины из искусственного кварца с включениями помещались в автоклавы с водой, в которых путем изменения коэффициента заполнения создавались различные давления. Выяснилось, что при разности давлений в автоклаве и во включениях в пределах $700-900$ атм вокруг этих включений образуются новые мелкие включения с различным газовым наполнением (рис. 1) и температурой гомогенизации, значительно превышающей ($40-80^\circ\text{C}$) температуру гомогенизации первичных включений до нагрева в автоклаве. В то же время морфология этих включений не изменялась, а содержание газа увеличивалось на $10-15\%$, что привело к повышению температуры гомогенизации.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что отмеченные явления, изредка наблюдаемые и в природных образцах, могут быть связаны с термометаморфизмом и должны учитываться при определении температур образования минералов по включениям.

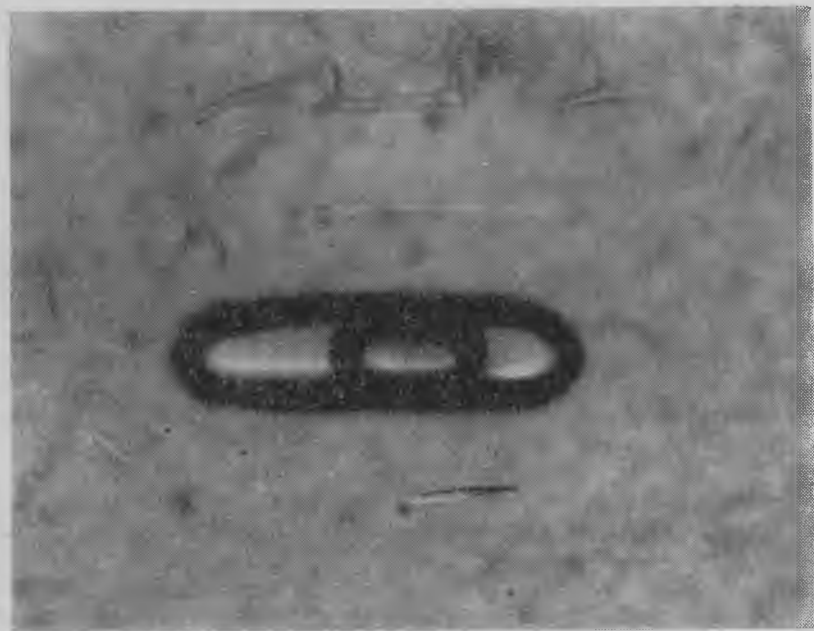


Рис. 1. Вторичные включения, образованные при вскрытии крупного первичного включения в процессе его нагревания. Увел. 200

Для оценки влияния динамометаморфизма на включения пластины кварца подвергались одностороннему сжатию с усилием $300-400$ кг/см² при температуре от 20 до 150°C . В этом случае в кварце образуются многочисленные мелкие трещинки, приводящие к его помутнению, а температуры гомогенизации включений, не вскрытых возникающими трещинами, остаются прежними.

Экспериментально было изучено также влияние изменения плотности растворов в процессе роста кристаллов на температуру гомогенизации включений. В автоклавах создавались условия, при которых рост

кристаллов кварца осуществлялся из растворов, плотность которых несколько раз уменьшалась в течение одного опыта, а температура кристаллизации оставалась постоянной. Температура гомогенизации газо-жидких включений, возникающих при каждом уменьшении плотности растворов, соответственно увеличивалась. При плотности, соответствующей коэффициенту заполнения автоклава 0,78, температура гомогенизации включений составляла 275°C , а при коэффициенте заполнения 0,70— 318°C , в то время как рост кристаллов в обоих случаях осуществлялся при 340°C . Возможны и другие случаи изменения температур гомогенизации, не связанные с изменением температур роста кристаллов. Так, на рис. 2 видны включения в искусственном кварце, образованные в одних и тех же условиях, но с различным газовым заполнением, изменяющимся от 0 до 35%. Морфология включений свидетельствует о том, что они образовались путем расщурования более крупных вклю-



Рис. 2. Включения в искусственном кварце, образованные путем расщурования более крупных первичных включений. Увел. 100

чений. Этот процесс связан с выпадением кремнезема из раствора вакуолей при понижении температуры и разделением каждой из них на две изолированных друг от друга части. Естественно, что температуры гомогенизации таких включений различны и часто не соответствуют истинным температурам гомогенизации раствора в автоклаве.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на температуру гомогенизации включений могут влиять многие внешние факторы, действующие на кристаллы после или в процессе их образования. Наиболее существенно могут изменять температуру гомогенизации процессы термометаморфизма. В этих случаях температура гомогенизации

включений повышается и может оказаться больше температуры кристаллизации. Одностороннее давление, не приводящее к разгерметизации включений, не изменяет температуру их гомогенизации.

Л и т е р а т у р а

1. Хетчиков Л. И., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газовой-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов (на примере кварца). «Геология рудных месторождений», т. X, № 3, М., Изд-во «Наука», 1968.

*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

В. Н. ТРУФАНОВ, С. А. КУРШЕВ,
А. Т. УШАК

ТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Методом термометрического анализа исследуется все большее число минералов, на примере которых можно изучать явления природного перегрева флюидных включений. Постановка таких опытов необходима для правильной диагностики и оценки данных гомогенизации метаморфизованных включений.

В статье приведены результаты исследований фазовых превращений в вакуолях при перегреве включений различных генетических типов, характеризующих пегматитовый и гидротермальный процессы минералообразования.

Опыты по искусственному перегреву включений проводились в обычных кварцево-керамических термокамерах, рассчитанных на температуру до 1000°C и давление в 1 атм. Однако при переходе к экстремальным условиям происходило растрескивание (декрепитация) включений. Во избежание этого явления мы применяли способ автоклавирования образцов. С этой целью использовали различные типы автоклавов Бриджмена с коническим или штоковым затворами [4].

Политрованные пластинки из различных минералов, содержащих включения, предварительно изучали под микроскопом. Включения фотографировали. Затем фиксировали фазовые превращения в них при нагревании в обычной термокамере до температуры гомогенизации. После этого пластинки помещали в автоклав, который заполняли водой с учетом требуемого давления. Температура нагревания варьировала для разных минералов от 400 до 800°C. Эксперименты проводили стадийно в изобарических или изотермических условиях с применением закаливания автоклавов.

Для исследований были отобраны образцы кварца, флюорита, берилла, топаза, кальцита и других минералов хрусталеносных пегматитов Казахстана и рудных кварцево-карбонатных жил Кавказа, т. е. изучался почти весь комплекс включений — от затвердевших кристалло-флюидных до газовой-жидких и углекислотных. Толщину препаратов (пластинок) выбирали в зависимости от размеров включений и степени прозрачности образцов (от 0,1 до 3 мм).

При нагревании затвердевших кристалло-флюидных включений до температуры 750—800°C наблюдалась сублимация минералов-узников, а затем последующее их разложение с образованием сверхплотной флюидной массы. В редких случаях происходила «двойная» гомогенизация [2], когда вначале включения частично гомогенизировались в жидкую фазу, а затем появлялась флюидная фаза, энергично растворяющая оставшиеся минералы-узники и нередко резорбирующая стенки вакуолей. При длительном перегреве (до 900°) стенки вакуоли рас-

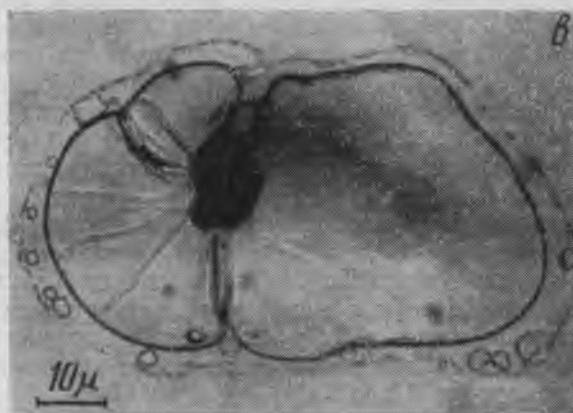
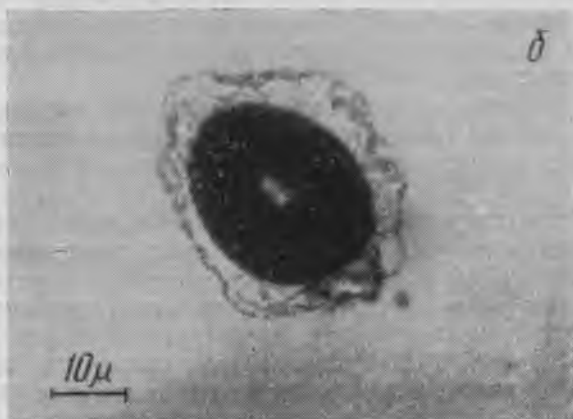
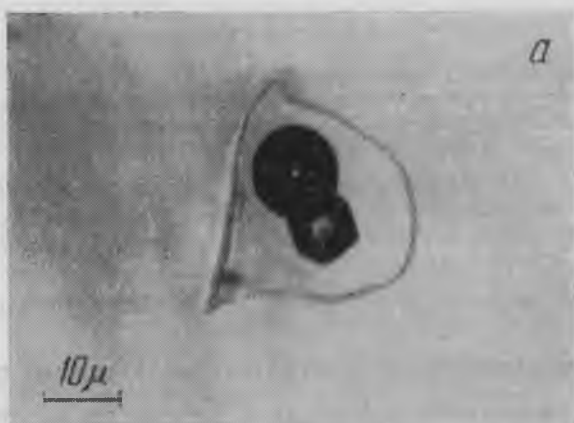


Рис. 1. Многофазовое включение во флюорите.

a — до нагревания; *b* — после перегрева (до температуры 600°C); *в* — термально измененное включение с ореолом синтезированных минералов-узников. Ув. 120.

плавлялись в результате чего резко менялась их конфигурация. Передко из них выбрасывалось содержимое на расстояние в 10—15 раз превышающее размеры включения.

Аналогичные явления «двойной» гомогенизации наблюдались и при изучении многофазовых включений, однако появление новой флюидной фазы происходило при сравнительно низких температурах (от 425 до 450°C), т. е. в результате перегрева на 100—150°. Перегрев многофазовых включений во флюорите (до температуры 500—550°C) вызывал частичную резорбцию стенок вакуолей, а при 600°C конфигурация их изменялась полностью, причем после охлаждения включений жидкость внутри них не обособлялась. В зоне резорбции передко образовывались новые ресинтезированные минералы-узники, «впаянные» в затвердевший субстрат (рис. 1).

При перегреве обычных газовой-жидких включений на 100—150° изменений в конфигурации вакуолей не наблюдалось. Особый интерес представлял момент задержки гетерогенизации. В идеальном случае, как известно, температура гетерогенизации должна совпадать с температурой гомогенизации, что в практике встречалось очень редко; выделение газовой фазы, как правило, запаздывало на 10—15°. Большинство исследователей объясняет такую задержку влиянием сил поверхностного натяжения и смачивания. Нами была установлена разница между температурой гомогенизации и гетерогенизации, зависящая от степени перегрева включений, причем эта зависимость очень близка к экспоненциальному закону и вряд ли может быть объяснена лишь действием сил поверхностного натяжения. В опытах по перегреву сравнительно низкотемпературных включений в кварцах из кварцево-карбонатных жил Кавказа включения оставались гомогенными и при снижении температуры до комнатной и даже минусовой.

Перегрев газовой-жидких включений до температуры 600—700°C (т. е. на 300—350° и выше температуры гомогенизации) приводил к их «вздутию» или образованию вокруг них ореола специфических сателлитных включений, подобных описанным Г. Г. Леммлейном [3]. В природных образцах такие включения были встречены нами в пегматитах Горного Алтая [2].

Интересные фазовые превращения наблюдались при перегреве смешанных углекислотно-водных включений. Частичная их гомогенизация происходила при температуре 25—30°C. Дальнейшее нагревание включений приводило к полной гомогенизации их в интервале температур 260—330°C, что соответствует диаграмме состояния H_2O-CO_2 , построенной С. Д. Малининым [5]. Перегрев на 150—200° выше температуры гомогенизации вызывал появление газовой фазы, постепенно заполняющей весь объем включения. Эта новая газовая фаза непрозрачна, темно-серого цвета с характерным «металлическим» отблеском. Она сохранялась и при охлаждении включения до комнатной температуры. По истечении полутора-двух месяцев после опыта флюидная фаза постепенно сокращалась и, наконец, полностью трансформировалась в прозрачную бесцветную жидкость (рис. 2, 3).

Результаты проведенных опытов показали, что законсервированные во включениях микрочастицы минералообразующей среды являются не просто остаточными реликтами растворов, а весьма активными агентами растворения и переноса кремнезема, фторида и карбоната кальция. Активность их резко возрастает при определенных термодинамических параметрах, характерных для каждого минерала-хозяина и зависящих от степени наполнения включений, концентрации, качественного состава солей и скорости установления равновесия.

Интерес представляют и новые данные о структуре и агрегатном состоянии среды минералообразования в экстремальных условиях. Так,

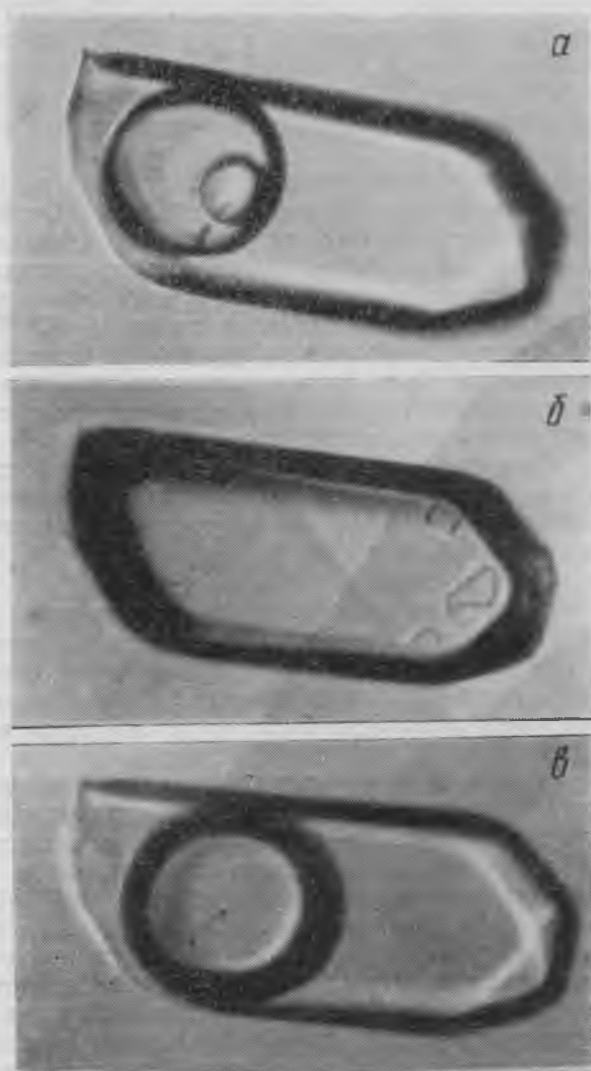


Рис. 2. Смешанное углекислотно-водное включение в кварце.

а — до нагревания; *б* — после перегрева (при температуре 600°C); *в* — спустя два месяца после опыта. Увел. 120.

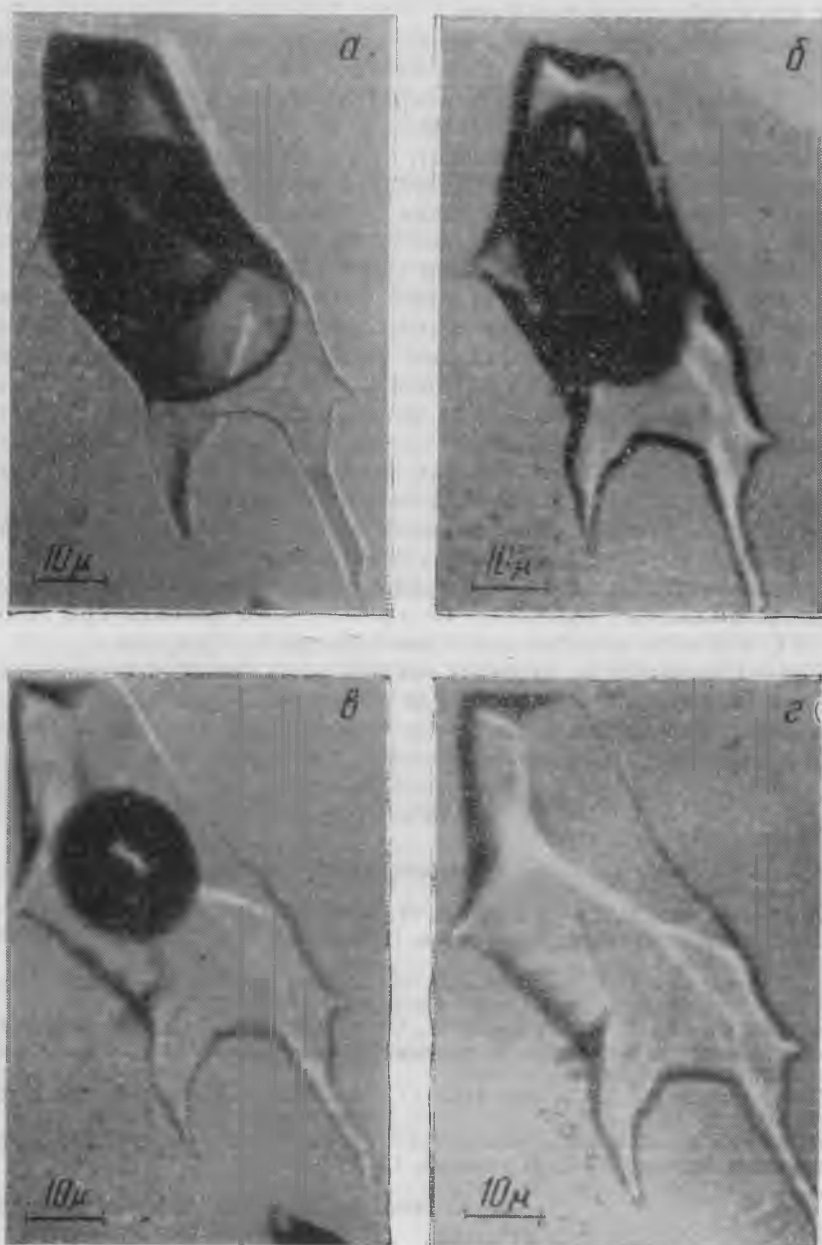


Рис. 3. Смешанное углекислотно-водное включение в кварце.

а — при 20°C, б — после нагревания до 600°C, в — спустя две недели и г — два месяца после охлаждения до комнатной температуры. Увел. 120.

эффект «двойной» гомогенизации многофазовых включений отчетливо представлен на диаграмме состояния водно-солевых систем типа $P-Q$ [6]. Эти системы, как известно, характеризуются наличием двух критических точек, причем появление второй критической точки связано с резким возрастанием растворимости в надкритическом флюиде таких солей, как карбонаты и сульфаты.

Это можно представить следующим образом. По мере повышения температуры растворимость соли понижается и в точке P становится равной нулю. При повышении температуры давление в надкритическом флюиде растет и достигает критической величины P_0 , при которой растворимость соли резко возрастает, что, в свою очередь, приводит к возникновению новой тяжелой флюидной фазы, обогащенной карбонатом или сульфатом. Система в точке Q характеризуется присутствием трех фаз: тяжелой флюидной, легкой флюидной и твердой (кристаллической). Момент достижения условий точки Q должен фиксироваться появлением в гомогенной вакуоли новой фазы, что и наблюдалось нами в опытах с многофазовыми включениями.

В результате изучения фазовых превращений во флюидных включениях различных генетических типов установлена зависимость изменения конфигурации включений (от своеобразного камуфлета, вздутия и образования ореола сателлитных включений до полной резорбции стенок) при нагревании от степени их наполнения, концентрации и химического состава солей, законсервированных в вакуоли.

Выявлена степень запаздывания момента гетерогенизации включений в зависимости от величины их перегрева.

В смешанных углекислотно-водных включениях обнаружено явление метастабильного состояния надкритического флюида при температуре 20°C в течение полутора-двух месяцев после перегрева.

В многофазовых включениях, содержащих большое количество минералов-узников, при перегреве (до $450-500^\circ\text{C}$) установлены явления «двойной» гомогенизации, свидетельствующие о возможности существования природных минералообразующих растворов типа $P-Q$.

Л и т е р а т у р а

1. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1950.
2. Куршев С. А., Труфанов В. Н., Ушак А. Т. Новые данные о фазовых превращениях во включениях. Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по геотермобарометрии Новосибирск, 1965.
3. Леммлейн Г. Г. Исследования образования жидких включений в кристаллах. В кн.: «Вопросы геохимии и минералогии», 1956.
4. Леммлейн Г. Г., Клия М. О., Островский И. А. Об условиях образования минералов в пегматитах по данным изучения первичных включений в топазе. ДАН СССР, 1962, 142, № 1.
5. Малинин С. Д. Система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при высоких температурах и давлениях. «Геохимия», 1959, № 3.
6. Равич М. И. Фазовые равновесия в надкритических областях некоторых водно-солевых систем типа $P-Q$. «Геохимия», 1966, № 11.

Ростовский государственный университет

В. С. ПОЛЫКОВСКИЙ, Л. Е. МОРГЕНШТЕРН

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ВЕРОЯТНЫХ ТЕМПЕРАТУР ГОМОГЕНИЗАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ В ФЛЮОРИТЕ

Метод эмпирических кривых, предложенный Н. П. Ермаковым, позволяет производить предварительные определения минимальных температур образования гидротермальных низкотемпературных минералов.

Особенности коэффициентов расширения (сжатия) отдельных минералов и водных растворов при их нагревании (охлаждении) вызывают необходимость построения индивидуальных кривых зависимости между объемом газовой фазы и температурой гомогенизации газожидких включений, присутствующих в различных минералах.

По результатам изучения включений в флюорите одного из низкотемпературных гидротермальных месторождений Средней Азии построен график логарифмического выражения экспериментальной кривой, характеризующей зависимость между температурой гомогенизации газожидких включений и объемом газовой фазы в последних.

На основании проведенных исследований получена следующая формула для расчета вероятных температур гомогенизации включений в флюорите:

$$t^1 = 25,073 \cdot g^{0,6}.$$

Результаты сопоставления расчетных температур гомогенизации (t_1) с температурами гомогенизации, которые были получены экспериментальным путем (t_2), показали, что $\Delta t = t_1 - t_2$ находится в пределах 0,24—9,32°, а относительная ошибка составляет 0,03—3,5%.

*Среднеазиатский институт геологии
и минерального сырья*

С. И. ИЗЮМСКИЙ, О. А. КОВРИГО,
О. М. ЧУГУЕВСКАЯ

РАЗВИТИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ГЕОТЕРМОМЕТРИИ

Измерение температур образования и прогрева различных геологических и минералогических объектов является одной из актуальных задач. Для ее решения используются различные методы, одним из которых является термолюминесцентный (ТЛ) [5]. Этот метод, хотя и не является надежным для определения абсолютных температур минералогии или рудообразования, прогрева породы и т. п. [4], но может быть использован для определения относительных температур.

Для определения прогрева боковых пород более высокотемператур-

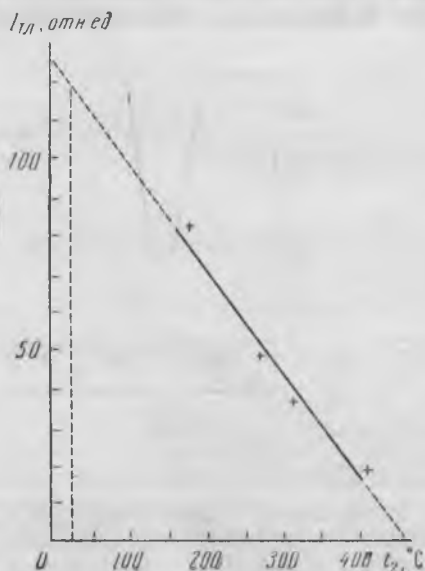


Рис. 1. Соотношение максимальных температур гомогенизации газожидких включений в минералах очагов нагрева с усредненными интенсивностями среднетемпературных максимумов ТЛ микрокварцитов в контактах

ными геологическими образованиями использовались два максимума естественной ТЛ (около 250 и 350°C). При этом было обнаружено их различное поведение при прогреве.

Нами предпринята попытка проследить зависимость естественного прогрева образца и сохранившейся в нем ТЛ на микрокварцитах Лениногорского месторождения. Для этого сопоставлялись интенсивности среднетемпературных максимумов ТЛ пород в контактах различных «очагов» палеонагрева с максимальными температурами гомогенизации газовой-жидких включений в минералах данных «очагов». Исследования показали, что при температурах 150—400°C между этими величинами наблюдается почти линейная обратно пропорциональная зависимость (рис. 1). В первом приближении она может быть представлена прямой, описываемой уравнением $I = -0,276 t_r + 127$. Из уравнения и рис. 1 следует, что при температуре 460°C ТЛ должна отсутствовать. Это подтвердилось на практике. Все образцы микрокварцитов прекращают высвечивание при температуре около 450°C. Кроме того, экстраполирование прямой до оси ординат указывает на то, что у микрокварцитов не должно наблюдаться свечения интенсивностью более 127 отн. ед. Это также совпадает с результатами термолюминесцентных исследований более полусотни образцов микрокварцитов, из которых только у единичных интенсивность свечения составляла около 100 отн. ед. и лишь у одного — 101 отн. ед. Однако правильнее было бы ожидать максимальную интенсивность не в 127, а только в 120 отн. ед., что соответствует пересечению экстраполированной части прямой с ординатой, соответствующей не нулевой температуре, а средней (около 25°C) для разных мест взятия образцов. О влиянии разности температур на термолюминесценцию можно предположить и на основании данных палеотемпературных исследований Л. Ронка и Е. Целлера [6].

Кроме рассмотренных вариантов использования термолюминесценции в геотермометрии, этот метод применяется при решении вопроса о возрастных взаимоотношениях «дайка-руда» и «интрузия-руда», однако для многих месторождений он до сих пор не является однозначным.

Для выяснения возможностей использования ТЛ метода при определении возрастных взаимоотношений «дайка-руда» нами исследовано несколько сечений даек в контакте с рудами и на удалении от них. Пробы отбирались вкостр простирания даек от одного контакта к другому через 0,1—0,3 и более метров. Методика исследований не отличалась от ранее опубликованной [2]. В результате было обнаружено, что

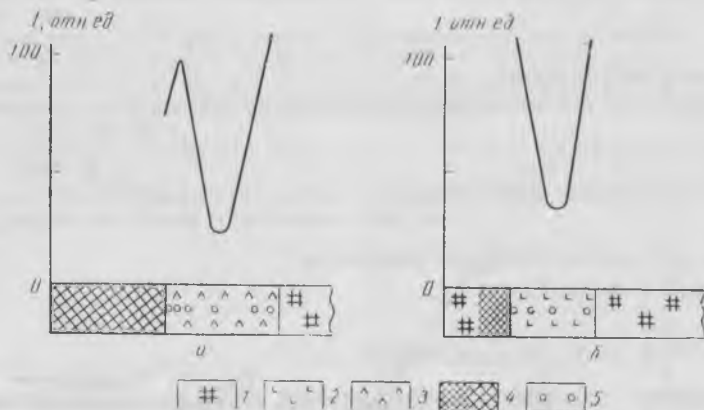


Рис. 2. Кривые изменения интенсивности среднетемпературных максимумов ТЛ пород в дайках Лениногорского месторождения.

1 — микрокварциты; 2 — диабазовые порфириты; 3 — плагиоклазовые порфириты; 4 — руды; 5 — места отбора проб

интенсивность среднетемпературных максимумов ТЛ дорудных плагиоклазовых порфиритов в контакте с рудами резко уменьшилась. Это наглядно подтверждает термическое воздействие рудоносных растворов на приконтактовые участки даек (рис. 2, а) и их дорудный возраст. В противоположность этому диабазовые дайки в контакте с рудами и на удалении от них не обнаруживают никаких изменений ТЛ (рис. 2, б). Это указывает на отсутствие термального воздействия на них со стороны рудных масс и подтверждает их пострудный возраст.

Если при решении первой задачи, благодаря невысоким температурам гидротермальных растворов, можно было ограничиться исследованием поведения среднетемпературных максимумов ТЛ, то при изучении воздействия более высокотемпературных геологических объектов следует учитывать изменения высокотемпературных максимумов ТЛ [1]. Так, для решения второй задачи — «интрузия-руда» в качестве примера можно привести результаты исследований по Сарбайскому магнетитовому месторождению. Интрузивные породы этого месторождения одни исследователи считали послерудными образованиями, а другие — дорудными. В результате термолюминесцентных исследований магнетитовых руд, контактирующих с интрузией, установлено увеличение интенсивности образцов по мере удаления их от интрузии для высокотемпературных максимумов в 5, а для среднетемпературных — более чем в 10 раз (рис. 3, а). Это указывает на прогрев магнетитовых руд со стороны интрузии. Такой эффект высвечивания в рудах подтверждает пострудный возраст интрузии.

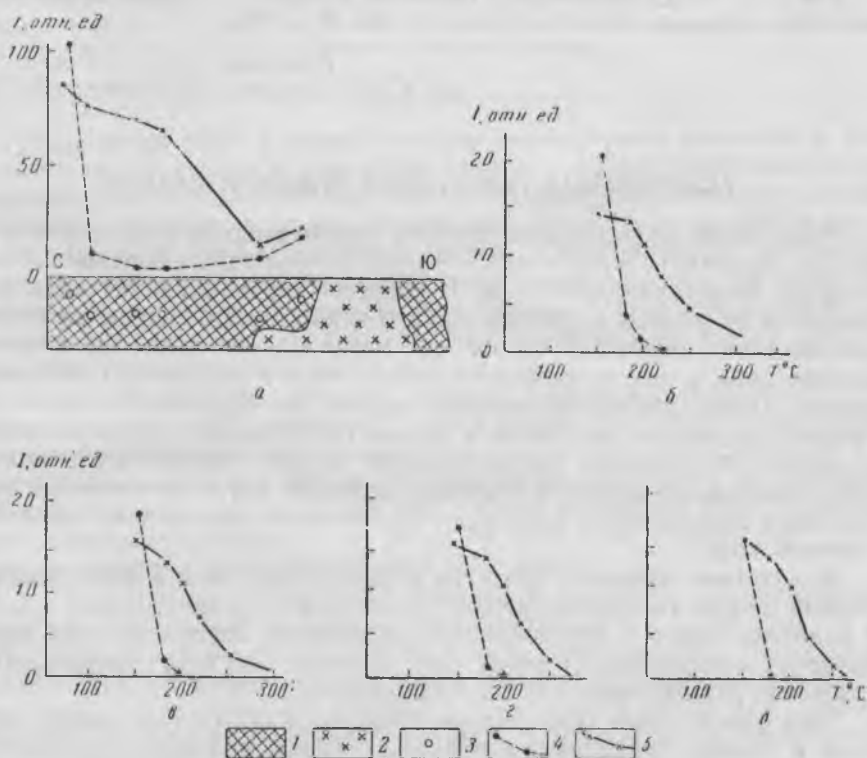


Рис. 3. Высвечивание естественной термолюминесценции (максимумы): магнетитовой руды около интрузива (а); кальцита после предварительного прогрева при разных температурах в течение б — пяти, в — десяти, г — пятнадцати, д — двадцати часов (по В. Г. Максенкову и Б. А. Юникову). 1 — руда; 2 — интрузия; 3 — места отбора проб; 4 — средне- и 5 — высокотемпературные максимумы.

Еще одним фактором, подтверждающим прогрев руд со стороны интрузии, является характер изменения интенсивностей средне- и высокотемпературных максимумов ТЛ (с увеличением прогрева), который хорошо согласуется с результатами экспериментов В. Г. Максенкова и Б. А. Юникова [3].

Обнаруженная хорошая сходимость графиков (рис. 3, а и 3, б, в, г, д,) д) убедительно показывает, что магнетитовая руда Сарбайского месторождения была прогрета интрузией, т. е. интрузия явно пострудная.

На основе изложенного выше термолюминесцентный метод геотермометрии приобретает большое значение для решения такой важной задачи, как определение возрастных соотношений пород, например, «дай-ка-руда», «интрузия-руда».

Л и т е р а т у р а

1. Василенко В. Б., Головин А. А., Лысаков В. С. О возможности расшифровки термической истории кварцев методом термолюминесценции. ДАН СССР, т. 170, № 6, 1966.
2. Ковриго О. А., Изюмский С. И. О совместном использовании методов гомогенизации и термолюминесценции для оценки температур рудообразования. Зап. Всес. минер. об-ва, т. II, ч. 97, вып. 1, 1968.
3. Максенков В. Г., Юников Б. А. О влиянии предварительного прогрева кальцита на интенсивность его термолюминесценции. В сб.: «Минералы изверженных горных пород и руд Урала», Л., Изд-во «Наука», 1967.
4. Johnson N. N. Geothermometry from the thermoluminescence of contact-metamorphosed limestone. «The Jour. of Geology», v. 74, № 5, pt. 1, 1966.
5. MacDiarmid R. A. The application of thermoluminescence to geothermometry. «Economic Geology», v. 58, № 8, 1963.
6. Ronca L. B., Zeller E. J. Thermoluminescence as a function of climate and temperature. «American Journal of Science», v. 263, № 5, 1965.

*Институт геологических наук
им. К. И. Сатпаева АН Казахской ССР*

Н. Л. ЛОПАТИНА

ГАЛОГЕНИДЫ В ГИПОГЕННОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Результаты исследования состава газовой-жидких включений в минералах свидетельствуют о важной роли галогенидных соединений в гипогенном минералообразовании. В составе газовой-жидких включений минералов из рудных месторождений содержатся в большом количестве галогенидные соединения щелочных металлов, рудные же элементы (свинец, цинк и др.) встречаются в них редко и составляют небольшой процент. Последнее обстоятельство, однако, не исключает возможности переноса указанных элементов в форме галогенидов в период, предшествующий образованию месторождений. В этот период миграционные пути хлоридов щелочных и тяжелых металлов могли совпадать и лишь появление сероводорода положило бы конец их совместному движению в земной коре.

Вследствие большого сродства тяжелых металлов и серы обменная реакция между хлоридами рудных элементов и сероводородом протекает наиболее полно с образованием практически нерастворимого осадка сернистых соединений. Поэтому при анализе состава газовой-жидких включений рудные элементы не улавливаются.

При определении температуры гомогенизации газовой-жидких включений в рудных (сфалерит) и жильных (кварц, флюорит, кальцит) минералах установлено, что верхний температурный предел образования гидротермальных свинцово-цинковых месторождений соответствует 400°C [3].

Гипогенные свинцово-цинковые месторождения образовались из гидротермальных жидкостей и, следовательно, газовая фаза, из которой

конденсировались эти жидкости, могла содержать как петрогенные, так и рудные элементы в концентрациях, обусловленных температурой, давлением и взаимодействием их с окружающими породами, т. е. могла быть средой, переносящей рудное вещество. Для подтверждения этого были проведены экспериментальные исследования по переносу хлоридов свинца и цинка газовой фазой воды в динамических условиях при температуре 400 и 600° и атмосферном, а также несколько повышенном давлении. Выяснялась также роль вмещающих пород при растворении указанных соединений в паре воды. Влияние возможных примесей на перенос свинца и цинка в струях газовой среды изучалось путем введения в состав систем хлорида калия и сероводорода, без которого невозможен процесс формирования полиметаллических руд. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты опытов по переносу свинца и цинка в паре при атмосферном давлении и повышенных температурах

Система	Pb ⁺⁺ , мг/л		Система	Zn ⁺⁺ , мг/л	
	400°	600°		400°	600°
PbCl ₂ + H ₂ O	28	231	ZnCl ₂ + H ₂ O	50	98
PbCl ₂ + KCl + H ₂ O	16	420	ZnCl ₂ + KCl + H ₂ O	44	213
PbCl ₂ + ZnCl ₂ + H ₂ O	21	237	ZnCl ₂ + PbCl ₂ + H ₂ O	19	83
PbCl ₂ + МГП* + H ₂ O	16	152	ZnCl ₂ + МГП + H ₂ O	12	94
PbCl ₂ + Д** + H ₂ O	15	192	ZnCl ₂ + Д + H ₂ O	10	35
PbCl ₂ + H ₂ S + H ₂ O	3	35	ZnCl ₂ + H ₂ S + H ₂ O	20	187

Результаты перечислены на 1 г металла в исходной навеске.

* МГП — микрогранит-порфир

** Д — доломит

Из данных табл. 1 видно, что при атмосферном давлении и повышенных температурах в поведении свинца и цинка наблюдается как сходство, так и различие. При 400° возможная концентрация свинца в паре воды примерно в 2 раза меньше ($50 : 28 = 1,7$), а при 600° в два раза больше ($231 : 98 = 2,3$) таковой цинка. Следовательно, возрастание температуры пара влечет за собой непереносное увеличение концентраций обоих металлов. По сравнению с данными, полученными при 400°, содержание свинца в паре при 600° увеличивается в среднем в 10, у цинка в 5, а в присутствии сероводорода в 9 раз.

При 400° наличие примесей снижает возможное содержание обоих металлов, а при 600°, наоборот, хлорид калия (для цинка и сероводорода) способствует его увеличению. Одновременно присутствующие в парах свинец и цинк при 400° ведут себя почти одинаково, растворимость их составляет 21 и 19 мг/л, при 600° свинец подавляет цинк, концентрация последнего понижается от 98 до 83 мг/л, а по отношению к свинцу она уменьшается примерно в 3 раза ($237 : 83 \approx 3$).

В присутствии микрогранит-порфира и доломита металлоносность пара при 400° падает по свинцу приблизительно в 2, а по цинку в 4—5 раз. При 600° содержание свинца в паре уменьшается относительно возможного в большей степени в присутствии микрогранит-порфира и в меньшей — в присутствии доломита. Содержание цинка при наличии в системе микрогранит-порфира по существу не изменяется (98 и 94 мг/л), но в присутствии доломита оно значительно уменьшается.

В присутствии сероводорода как при 400, так и при 600° образуются аэрозоли сульфидов свинца и цинка со сравнительно высокой их концентрацией, а в твердой фазе — галенит и сфалерит. Это подтверждает высказывания Ф. В. Чухрова [1, 2] о том, что коллоидные гидротермальные растворы могли образовываться при конденсации аэрозолей суль-

фидов тяжелых металлов, возникающих в процессе эволюции магматического очага, и позволяет считать, что в присутствии сероводорода миграция свинца и цинка в форме хлоридов прекращается.

Можно предположить, что в подобных условиях рудные элементы покидают переносящую их среду и отделяются от легких металлов, которые в виде растворимых соединений все еще продолжают миграционный путь и лишь своим присутствием в газовой-жидких включениях рудных и жильных минералов напоминают о периоде совместного переноса.

Таблица 2

Результаты опытов по переносу свинца и цинка в паре при температуре 400° и повышенных давлениях

Система	<i>P</i> , ат.м	Pb ⁺⁺ , мг/л	Система	<i>P</i> , ат.м	Zn ⁺⁺ , мг/л
PbCl ₂ + H ₂ O	368	993	ZnCl ₂ + H ₂ O	383	989
PbCl ₂ + KCl + H ₂ O	261	1000	ZnCl ₂ + KCl + H ₂ O	232	996
PbCl ₂ + ZnCl ₂ + H ₂ O	217	448	ZnCl ₂ + PbCl ₂ + H ₂ O	217	1000
PbCl ₂ + МГП + H ₂ O	330	970	ZnCl ₂ + МГП + H ₂ O	390	838
PbCl ₂ + Д + H ₂ O	425	981	ZnCl ₂ + Д + H ₂ O	392	854

Из полученных данных (табл. 2) видно, что концентрация свинца и цинка в паре с ростом давления увеличивается в среднем в 50 раз. При совместном нахождении этих металлов наблюдается резкое преобладание концентрации цинка над таковой свинца (1000 : 448 ≈ 2). Подобное соотношение характерно и для полиметаллических месторождений.

Если при температуре 400° и атмосферном давлении (табл. 1) присутствие хлорида калия вызывало снижение содержания свинца и цинка в паре, то при повышенных давлениях (табл. 2), наоборот, растворимость их в газовой фазе увеличивалась.

Присутствие в опытах при повышенных давлениях микрогранитов и доломитов почти не влияет на перенос свинца и незначительно понижает содержание цинка в паре. Можно отметить большую подвижность свинца, так как его содержание в паре выше, чем содержание цинка примерно на 130 мг.

Результаты исследований позволяют считать, что перенос свинца и цинка в виде галогенидов возможен не только в жидкой, но и в газовой фазе воды и что металлоносность надкритических водных растворов зависит от температуры и давления. Одновременное повышение этих параметров приводит к резкому увеличению содержания тяжелых металлов в паре, т. е. создает благоприятные условия для их переноса, следовательно, и для образования крупных гидротермальных месторождений.

Полученные данные свидетельствуют о важной роли галогенидных соединений щелочных металлов в процессе миграции рудного вещества в газовой-водных средах. В высокотемпературных (600° и выше) струях пара эти соединения способствуют значительному возрастанию концентрации рудных элементов, образующих с ними комплексные соединения. Комплексные соединения свинца могут образовываться также путем взаимодействия хлоридов свинца с карбонатными породами, так как по сравнению с микрогранит-порфиром доломит в меньшей степени влияет на содержание свинца в паре. Следует отметить, что вмещающие породы могут служить барьерами на пути движения галогенидных соединений рудных элементов, несмотря на то, что в условиях высокотемпературных постмагматических процессов аккумуляционные свойства их ослабевают.

На основании приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод, что перенос галогенидных соединений свинца и цинка в постмагматических растворах в присутствии сероводорода мало вероятен, так как появление сероводорода вызвало бы образование их сульфидов, большая часть которых выделится в осадок, а меньшая будет мигрировать в виде аэрозолей, а по мере понижения температуры в виде гидрозолей. При соответствующих условиях будет происходить коагуляция этих гидрозолей и образование залежей сульфидных руд. Полное освобождение растворов от рудных элементов послужит причиной отсутствия последних и в газовой-жидких включениях минералов.

Л и т е р а т у р а

1. Чухров Ф. В. О возможной роли аэрозолей, гидрозолей, гидрогелей в магматогенном рудообразовании. «Изв. АН СССР», сер. геол., вып. 6, 1950.
2. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
3. Sawkins F. J. Lead-Zinc ore deposition in the Light of fluid inclusion studies, Previdance Mine Zacatecas. Mexico. Econ. Geol., v. 59, 1964, № 5.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

А. В. ГРОМОВ, В. П. НОВИКОВ,
В. И. СВЕШНИКОВА, Ф. П. МЕЛЬНИКОВ

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ ИЗМЕНЕНИЯ ТВЕРДОСТИ КВАРЦА

Известно, что твердость некоторых рудных минералов (сфалерит, галенит, пирит и др.) из месторождений различных генетических типов или парагенетических ассоциаций может быть неодинаковой. Основные факторы, определяющие колебание величины твердости (замеренной методом микровдавливания) — это изменение химического состава минерала, содержания элементов-примесей и его структурных особенностей.

Е. В. Цинзерлинг [8, 9] в своих работах показала, что темноокрашенные участки кристаллов кварца отличаются от бесцветных меньшей твердостью и большей хрупкостью. Она считает, что примеси являются причиной численного отклонения в константах тепловых, оптических и механических свойств кварца. И. Л. Комов и другие исследователи [6] установили наличие прямой зависимости между температурой образования кристаллов кварца, содержанием в них алюминия (по данным спектральных анализов) и твердостью для кристаллов из месторождений, отличающихся по условиям образования, однако для отдельных полизональных кристаллов, отобранных в пределах одного месторождения, такой зависимости не наблюдается.

Для выяснения влияния температуры образования на твердость были изучены кристаллы кварца из месторождений горного хрусталя двух различных генетических типов — камерных пегматитов и кварцевых жил Центрального Казахстана.

Согласно представлениям ряда исследователей [2, 3] камерные пегматиты образуются в процессе кристаллизации остаточного расплава «in situ», а рост кристаллов кварца в них происходит в полостях-кристаллизаторах в пневматолитовый и гидротермальный этапы из газовых и жидких растворов, представляющих собой продукт эволюции остаточного расплава. Кристаллы, как правило, зональны; по направлению от центра к периферии в них наблюдаются следующие зоны: сотовый кварц (результат α - β трансформации) [1], светло-дымчатый или сиреневый, дымчатый и морион, бесцветный горный хрусталь и молочно-белые параллельно-шестоватые кристаллики кварца. По данным гомогенизации газовой-жидких включений температуры образования этих зон соответствуют 650—570, 550—380, 400—250, 250—100°C.

В пегматитах с наложенной минерализацией кристаллеобразование протекало в основном в гидротермальный этап за счет дополнительного притока растворов по тектоническим нарушениям, пересекающим пегматитовые тела. Кварц этих пегматитов характеризуется менее выраженной зональностью и более низкой температурой кристаллизации (350—100°C).

Месторождения горного хрусталя жильного типа формировались в широком интервале температур: жильный кварц при 350—300°C, горный хрусталь — 250—100°C.

Для измерения твердости и определения температуры образования кристаллов кварца были вырезаны пластинки, ориентированные параллельно и перпендикулярно главной оси. Замеры минимальной температуры проводились в термокамере конструкции Н. П. Ермакова, а определение твердости — на приборе ПМТ-3 при нагрузке в 200 г. Средние значения твердости рассчитаны методом среднего арифметического из результатов 20—30 замеров на участках кристалла с одинаковой температурой гомогенизации.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее высокую твердость имеют корневые и центральные части кристаллов, характеризующиеся и более высокой температурой образования, что подтверждает сделанные ранее выводы И. Л. Комова и др. [6]. В зональных кристаллах некоторых камерных пегматитов отмеченная зависимость проявлена очень четко (см. таблицу). Для них характерна прямая пропорциональная связь между двумя указанными величинами, которая нарушается лишь в сотовом кварце, где твердость значительно меньше ожидаемой. По нашему мнению, это связано как с многочисленными микротрещинами, так и с более тонкими дефектами кристаллической решетки, возникшими в процессе полиморфного превращения кварца.

Температуры гомогенизации газовой-жидких включений и твердость кварца из месторождений различных генетических типов

Тип месторождения	Зона кристалла	Температура гомогенизации, °C	Средняя твердость, кг/мм ²
Камерные пегматиты	Сотовая	460*	1220
	Светло-дымчатая	390—380	1170
	Дымчатая	370—360	1130
Пегматиты с наложенной минерализацией	Морион	360—350	1110
	Морион	350—340	1090
	Дымчатая	320—310	1200
	Дымчатая	310—300	1120
Гидротермальные жилы	Горный хрусталь	310—300	1150
		250	1100

* В сотовом кварце замерены температуры гомогенизации мимовторичных включений, не отвечающие истинной температуре кристаллообразования, которая, по данным Ю. А. Долгова [1], превышает 573°C.

Температуры гомогенизации включений в отдельных полизональных кристаллах (до 5—10 и более тонких зон на 1 см кристалла в направлении, перпендикулярном грани ромбоэдра) значительно колеблются, постепенно падая в направлении от центра к краевым зонам. Перепад температур здесь достигает 50—60°C и более. Такие колебания температур минералообразования хорошо согласуются со скачкообразным изменением твердости кристаллов от 1270 до 840 кг/мм².

Увеличение твердости с ростом температуры кристаллизации установлено и для кристаллов кварца из гидротермальных жильных месторождений и пегматитов с наложенной минерализацией, хотя число заме-

ров, проведенных по ним, невелико. Несмотря на более низкие температуры образования, кварц этих месторождений имеет твердость, соизмеримую с твердостью более высокотемпературного кварца камерных пегматитов. Видимо, это связано с качественно иной физико-химической обстановкой соответствующих процессов минералообразования.

Как правило, в большинстве зональных кристаллов кварца из пегматитов спектральными анализами обнаружены следующие элементы-примеси: Al (0,01—0,7%), Mg (0,01—0,1%), Ca (0,00—0,01%), Fe (0,01—0,1%), Mn (0,01—0,1%), Ti (до 0,01%) и др. Эти же элементы и в тех же количествах установлены многими исследователями [7] при анализе водных вытяжек газовой-жидких включений в пегматитовом кварце. Вероятно, что многие из них находятся в кристаллах не в виде изоморфных примесей, а как компоненты минералообразующих растворов, законсервированных во включениях [4, 5]. Аналогичный вывод можно сделать и по анализам кристаллов кварца гидротермального происхождения, однако, в отличие от пегматитового кварца гидротермального происхождения содержит Pb, Sr, Ni, Cu, Ag, Zn.

Изменение содержания элементов-примесей, вероятно, не оказывает существенного влияния на твердость кварца, особенно для кристаллов месторождений одной генетической группы. Это подтверждается тем, что для некоторых изученных кристаллов не наблюдается закономерного изменения содержания элементов-примесей, в то время как твердость закономерно падает от внутренних зон к внешним пропорционально уменьшению температуры кристаллизации. Но не исключено, что качественно иной состав элементов-примесей может отражаться на твердости кварца. Именно этим можно объяснить отмеченную выше высокую твердость относительно низкотемпературного кварца гидротермальных жильных месторождений.

Проведенные исследования показали, что основной причиной изменения твердости кварца является температура его образования. Другие факторы (содержание элементов-примесей, дефекты кристаллической решетки и др.), по-видимому, связаны с нею и обуславливают лишь некоторые отклонения от установленной общей закономерности.

Л и т е р а т у р а

1. Долгов Ю. А. Особенности генезиса высокотемпературных кварцев. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
2. Долгов Ю. А. Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов. В сб.: «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», Новосибирск, 1963.
3. Ермаков Н. П. Происхождение остаточных пегматитов камерного типа на Волыни. Тр. ВНИИП, вып. 1, 1957.
4. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
5. Ермаков Н. П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Центрального Казахстана. Докл. сов. геол. на XXI сес. Междунар. геол. конгр. Изд-во АН СССР, 1960.
6. Комов И. Л., Новожилов А. И., Дороговин Б. А. Соотношение между температурой образования монокристаллов кварца, микротвердостью и содержанием структурной примеси алюминия. Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по минер. термометрии. М., 1968.
7. Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе. В сб.: «Минеральные включения». Изд-во «Наука», 1965.
8. Цинзерлинг Е. В. Растрескивание пластин кварца при температурах от 200 до 600°C. Тр. Ин-та крист. АН СССР, вып. 4, 1948.
9. Цинзерлинг Е. В. Искусственное двойникование кварца. М., 1961.

Московский геологоразведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Включения в искусственных кристаллах и их значение для термобарометрии минералов. Бутузов В. П., Хетчиков Л. Н., Шапошников А. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 7—14.

В статье дана характеристика способов получения и применения искусственных кристаллов кварца, слюды и алмазов, а также сообщаются некоторые результаты изучения включений в этих минералах. Показана возможность использования включений для изучения условий минералообразования при условии тщательного определения возможного влияния ряда факторов на получаемые результаты.

Табл. — 1, библ. — 17.

• УДК 549.1

Происхождение и относительное время формирования нормальных включений геохимических сред в минералах и их генетическая классификация. Ермаков Н. П. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 15—26

В работе дается характеристика генетических классов, видов и разновидностей нормальных включений геохимических сред в минералах, освещаются вопросы реального кристаллообразования из жидких сред применительно к возникновению первичных включений растворов, различия в способах консервации минералами своих материнских подвижных субстанций.

Табл. — 1, библ. — 14.

УДК 549.1:553.875

О связи кварцевых жил Центрального Казахстана с гранитоидными интрузиями (по данным гомогенизации газовой-жидких включений). Хетчиков Л. Н., Кокарев Г. Н., Дороговин Б. А., Малышев А. Г. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 27—30.

Установлена зональность в пространственном размещении хрусталеносных кварцевых жил в районе Кантюбинского гранитоидного массива по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в кристаллах горного хрустала и по изменению состава акцессорных минералов. Предполагается парагенетическая их связь с варисскими интрузиями.

Табл.-1, илл.-1, библ. 13.

УДК 549.514.5/471.50/:547.466—145.2

Эволюция состава минералообразующих растворов на примере двух месторождений горного хрустала на Урале. Ануфриев Ю. Н., Москалюк А. А., Белик Д. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 30—39.

На основе 110 анализов водных вытяжек из кварцев двух месторождений горного хрустала на Урале дан вывод об эволюции состава минералообразующих растворов в процессе формирования кварцев в ряду: кварц нехрусталеносных жил - кварц хрусталеносных жил - кристаллы горного хрустала. Состав растворов меняется от гидрокарбонатно-хлоридно-кальциево-натриевого и хлоридно-кальциево-натриевого через хлоридно-натриево-кальциевый до хлоридно-натриевого. Рассматриваются соотношения между содержанием Na^+ в процент-эквивалентах и суммарным содержанием катионов в миллиграмм-эквивалентах в растворах из кварцев разных групп.

Результаты анализов водных вытяжек могут быть использованы при разведке кварцевых жил в процессе поисков скрытого оруденения.

Табл. — 2, илл. — 4, библ. — 11.

УДК 549.1:549.2

Физико-химические особенности флюоритизации, связанной с протерозойскими сленитами Восточного Приазовья. Зацыха Б. В., Ляшкевич З. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 40—44.

Изучены первичные многофазовые включения в флюоритах. Минералы-узники представлены кальцитом, сивльним, галитом, фторидами и др. Флюоритообразующие растворы нейтральные или слабощелочные, концентрация солей в них достигает 50%. Образование флюорита происходило при температурах 420—450°C.

Табл. -3, библ. -13.

УДК 549.01:553.435(470.55/57)

О минералогической и температурной зональности медноколчеданных месторождений Маманской группы (Южный Урал). Кривцов А. И., Новгородова М. И., Рябов В. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 44—48.

Установлено закономерное изменение отношения меди и цинка в рудных телах группы месторождений по мере удаления от рудоконтролирующего разлома. Это изменение обусловлено зональным распределением разнотемпературной многостадийной минерализации, вызванным последовательным приоткрыванием рудопроводящих каналов.

Табл. — 2, библ. — 2.

УДК 553.21 / .24:553.065.2:553.87: (575.32)

Физико-химические условия образования кварцевых жил Восточного Памира. Морозов С. А., Дроздов В. М., Захарчук Н. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 48—52.

Кварцевые жилы Восточного Памира формировались на протяжении трех стадий минералообразования в широком интервале температур от 500° до 200°. Кристаллы кварца образуются в последние две стадии, причем кристаллы первой генерации формируются при температурах 400—320° и давлениях порядка 1500—600 атм, а второй — при температурах 300—200° и давлениях не менее 1000—300 атм. Отмечается тенденция к постепенному снижению температуры и давления.

Табл. — 3, илл. — 1, библ. — 2.

УДК 549.01.553.875:549.454.2(574)

Условия образования главных минералов хрусталеносных и флюоритносных погребов в гранитных пегматитах Казахстана. Унксова М. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 52—56.

На основании изучения газовой-жидких включений в кварце и флюорите рассматриваются условия их образования в погребках хрусталеносных пегматитов Казахстана. Показаны особенности изменений температуры, плотности, состава и pH растворов в процессе формирования хрусталеносных погребов.

Библ. — 7.

УДК 538.113

Зависимость некоторых физических свойств кварца от условий его образования. Хетчиков Л. Н., Комов И. Л., Дороговин Б. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 57—65.

По особенностям газовой-жидких включений определялись некоторые физико-химические условия образования кварца из различных районов Урала. Одновременно для тех же образцов изучались физические свойства кристаллов. Выявлена зависимость микротвердости, диэлектрической проницаемости, характера термолюминесценции от температуры образования кварца, количества структурных и неструктурных примесей, состава вмещающих жилы пород.

Табл. — 5, илл. — 1, библ. — 12.

УДК 549.01:552.322

Газово-отвердевшие включения остатков расплавов в гранитах, аплитгах и пегматитах и их роль в познании гранитов и генезиса пегматитов. Захарченко А. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 66—75.

Установлен состав газовой-отвердевших включений остатков расплавов в минералах гранитов и ранних (внешних) зон пегматитов. В газовой фазе этих включений преобладают легколетучие газы: водород, азот, углекислота и др. Твердые фазы представлены стеклом и различными минералами, среди которых диагностированы щелочные полевые шпаты, слюды, флюорит и др. Сделан вывод, что при кристаллизации гранитов происходило избирательное действие летучих компонентов магмы. Это способствовало процессу эманационной дифференциации, благодаря чему могли образоваться очажки остаточных пегматитовых расплавов-растворов.

Табл. — 1, илл. — 4, библ. — 19.

УДК 549.1:553.87

О возможности использования первичных высокотемпературных включений для выделения покровов вулканических пород. Кузнецов А. Г. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 76—80.

Установлено закономерное падение температур максимумов растрескивания первичных включений в кварце с одновременным увеличением интенсивности растрескивания от подошвы к кровле отдельных покровов, что может быть использовано для расчленения кварцосодержащих вулканических пород.

Илл. — 2, библ. — 9.

УДК 552.322:548.4

Изучение включений во вторичных альбитах гранитов и пегматитов. Громов А. В., Смертенко В. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 80—83.

Газово-жидкие первичные включения в альбитах гомогенизируются в жидкую фазу при температуре 280—340°C, что, по мнению авторов, свидетельствует о процессах замещения в присутствии гидротермальных растворов. Обнаруженные в альбитах блоковой зоны раскристаллизованные включения расплава являются «реликтовыми», сохранившимися после метасоматического замещения микроклина.

Табл. — 1, библ. — 13.

УДК 549.543.544 + 552.543.544

Исследование состава газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением газовой хроматографии. Элинсон М. М., Александрова Э. С. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 84—86.

Разработана методика исследования газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением метода газовой хроматографии. Выделение газа из включений производится в микродегазаторе путем раздавливания образца в вакууме или в атмосфере инертного газа. Навеска исследуемого образца около одного грамма. Определяемые газовые компоненты — водород, метан, углекислый газ, кислород. Разработанная методика позволяет определить H_2 в количестве 0,0001 см³, CO_2 , CH_4 и O_2 — в количестве 0,005 см³.

Илл. — 1.

УДК 549.1:539.183.2:546.29

Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. Толстухин И. Н., Прасолов Э. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 86—98.

Дано описание аппаратуры для изучения изотопов аргона и гелия как примесей в кристаллической решетке и в микровключениях в минералах. Проанализированы породы глубинного магматического происхождения.

Показано, что содержащийся в микровключениях аргон может существенно влиять на результаты определения абсолютного возраста K/Ar методом. Выявлены особенности изотопного состава аргона и гелия в рихсюртите из Хибинского массива.

Табл. — 3, илл. — 9, библ. — 23.

Изотопный состав аргона в газовой-жидких включениях кварца некоторых месторождений Казахстана и его генетическое значение. Боголенов В. Г., Найденов Б. М., Полявинский Э. Я. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 98—102.

Проведены масс-спектрометрические определения изотопного состава аргона газовой-жидких включений в кварцах из месторождений Акчатау, Гульшад, Бектау-Ата и Белогорское (сев. Казахстан), различных по характеру рудной минерализации. Сравнение этих данных с эффективным возрастом родоначальных подземных вод, находящихся во включениях, позволяет сделать вывод, что возраст родоначальных подземных вод, принимавших участие в формировании флюидов и гидротерм, различен для разновозрастных, но отличных по своей рудной минерализации месторождений.

Табл. — 1, библ. — 13.

УДК 549.1:548.4

Применение метода водных вытяжек к изучению состава включений в минералах. Москляков А. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 102—106.

Показана возможность применения метода водных вытяжек для выяснения физико-химических условий минералообразования. Приведена схема проведения анализов методом водных вытяжек и наиболее целесообразная форма выражения результатов анализов. Даны особенности проведения анализов водных вытяжек из легко растворимых минералов.

Илл. — 1, библ. — 3.

УДК 549.01

Метод определения pH гидротермальных растворов. Учаймейшвили Н. Е., Рыженко Б. Н., Савельева Н. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 106—109.

Предложены формулы для определения pH растворов включений по содержанию CO_2 и HCO_3^- иона с учетом температуры минералообразования. Приведены примеры расчетов pH для температур 250—300°C.

Табл. — 2, библ. — 7.

УДК 549.01

Приближенная оценка pH гидротермальных растворов, равновесных с вмещающими породами кислого состава. Масалович А. М., Овчинников Л. Н. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 109—113.

Для установления pH минерализующих растворов произведены расчеты активности водородных ионов на границе устойчивости минералов.

Расчет проводился по формулам аналитической химии, коэффициенты активности оценивались по уравнению Дебая-Гюккеля. Результаты вычислений помогли объяснить причину резкой смены границ устойчивости минералов и выдержанность метасоматических зон.

Илл. — 2, табл. — 1, библ. — 11.

УДК 549.1

Кинетика процессов при нагревании рудных минералов. Мельников Ф. П., Рябов В. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 113—116.

Проведено нагревание рудных минералов в атмосфере воздуха и аргона, получены термограммы некоторых сульфидов. Показана разница в температурах декрепитации минералов в воздушной среде и в атмосфере аргона. Установлено, что анализ минералов, имеющих более высокие температуры в аргоне, нельзя проводить в воздушной среде. Проведено сопоставление термограмм и декрептограмм для некоторых сульфидов.

Табл. — 1, илл. — 2.

УДК 553.87:549.12

Некоторые морфологические особенности газовой-жидких включений в рудоносном кварце (по электронномикроскопическим данным). Васильев В. И., Долманова Е. И., Костылева Е. Е., Петровская Н. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 116—129.

На сколах рудоносного кварца под электронным микроскопом изучены формы и особенности расположения многочисленных газовой-жидких включений. Отмечается значительное многообразие форм полостей в различных типах кварца. Намечается тенденция к усложнению форм включений в кварце по мере перехода от месторождений пегматитовых и глубинных гидротермальных к месторождениям малоглубинным. Одновременно возрастает количественная роль включений неправильных форм, приуроченных к межзерновым пространствам. Рассматриваются некоторые дополнительные критерии распознавания первичных и вторичных включений на электронных снимках. Отмечаются различия первичных внутризерновых и межзерновых капсул. Приводится сравнительное описание морфологии включений в кварцах нескольких месторождений.

Табл. — 2, илл. — 6, библ. — 24.

УДК 553.24:548.4(574.3)

Испытания декрептофонического и шливовзрывного методов поисков на некоторых месторождениях Центрального Казахстана. Ермаков Н. П., Иромов А. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 130—139.

Показана возможность применения декрептофонического метода поисков гидротермальных месторождений на примере изучения ореолов пропаривания вокруг штокверка Калмы-Кырган и рудопроявлений Кызылтас и Слушюки в Центральном Казахстане. Около рудных зон отчетливо фиксируются ореолы пропаривания, мощность которых значительно превышает мощность рудных тел. Устанавливается связь интенсивности суммарной взрываемости включений в минералах с интенсивностью проявления соответствующей стадии минерализации.

Подтверждается также применимость шливовзрывного метода для обнаружения коренных метасоматически измененных пород, с которыми обычно связано оруденение.

Илл. — 3, библ. — 5.

К вопросу о возможности применения декрепитации для выявления ореолов гидротермального пропаривания на висмутовых проявлениях Узбекистана. Польшковский В. С. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 139—143.

В результате опытных работ на Устарасае и Бричмулле получены первые данные о возможности применения декрепитации для выявления ореолов гидротермального пропаривания на проявлениях висмута в Узбекистане. Установлено, что при постановке поисковых работ с применением декрепитационного метода необходимо учитывать конкретную геологическую обстановку изучаемого участка, а интерпретацию получаемых результатов производить методом сопоставления с декрепитационной активностью неизменных пород.

Табл. —2, илл.—2, библ. —2.

УДК 553.24:553.634

Декрептокаротаж скважин при поисках скрытых тел на флюоритовом месторождении Агата. Ермаков Н. П., Польшковский В. С., Колибаева И. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 143—146.

В процессе декрептокаротажа керн скважин на Агатинском месторождении прослежена возможность выявления ореолов гидротермального пропаривания, которые могут быть использованы при поисках скрытого флюоритового оруденения. Отмечены особенности графиков D -активности в зависимости от минерального состава продуктивных тел.

Табл.—3, библ.—5.

УДК 549.1:553.2

Эксперименты с замкнутыми микросистемами природных геохимических сред во включениях минералов. Мельников Ф. П. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 147—149.

На примере изучения включений как микросистем в диапазоне температур от +1600 до —195°C делается вывод о возможностях выявления физико-химических особенностей гидротермальных систем в процессе эндогенного рудо- и минералообразования.

Илл. —1, библ. —5.

УДК 549.07

Зависимость температуры исчезновения газовой фазы в замкнутых объемах от концентрации летучего компонента в растворах некоторых электролитов. Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 149—153.

Экспериментально изучена зависимость температуры исчезновения газовой фазы (температуры гомогенизации) водно-солевых систем хлоридов натрия, калия, кальция, лития, карбонатов натрия и калия и гидроокиси натрия от концентрации соли и степени заполнения замкнутой системы жидкой фазой при температурах до 400°C.

Установлено, что температура гомогенизации непрерывно возрастает с увеличением концентрации летучего компонента в растворах, причем это возрастание тем значительнее, чем ниже коэффициент заполнения системы жидкой фазой. Менее заметно на температуру гомогенизации сказываются изменения состава растворов.

Илл. —1, библ. —14.

УДК 549.1:553.875

Криометрические исследования включений в кристаллах горного хрусталя из негматитов Южного Гиссара. Ермаков Н. П., Рахманов А. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 153—156.

Исследованию подвергались различные группы включений: включения с CO_2 , многофазовые и двухфазовые. Прослеживалась эволюция минералообразующих растворов во включениях в процессе роста кристаллов: по изменению фазового состава включения, по характеру изменения значений криогидратных точек для включений различных зон кристалла. В процессе понижения значений раствор-флюид во включениях замерзает с постепенным распространением волны оледенения и выделением солевых компонентов из раствора. Газовая фаза при замерзании сокращается в объеме. Твердые фазы во включениях остаются без изменения.

Табл. —1, библ. —3.

УДК 549.1

К методике декрепитационного изучения включений с барометрической регистрацией. Пашков Ю. Н., Элинсон М. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 156—159.

Предлагается конструкция декрепитационного барорегистратора. Нагревание образца ведется в вакуумной системе с непрерывной откачкой. Эвакуация системы осуществляется баллончиками с активированным углем, погруженным в сосуд Дюара с жидким азотом. Контроль давления ведется прибором ВИТ-1А с последующей записью сигнала прибором ПСР1-01. Скорость нагревания задается автоматом нагрева. Запись температур осуществляется на том же приборе ПСР1-01 с помощью введения в него дополнительного независимого канала. Полученные кривые дают возможность судить о количестве включений и их газонасыщенности.

Илл. —2, библ. —3.

УДК 549.514.5.549.1.001.5

Влияние жидких углеводородов на температуры гомогенизации и декрепитации включений в искусственном кварце. Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 159—161.

Синтезирован кварц с включениями, содержащими, кроме водно-солевых растворов, жидкие углеводороды. Установлено, что температуры гомогенизации и декрепитации включений с углеводородами значительно ниже, чем у включений с водно-солевыми растворами. Делается вывод, что включения с углеводородами нельзя использовать для определения температур природного минералообразования без введения соответствующих поправок к температурам гомогенизации, которые в отдельных случаях превосходят 180°C.

Табл. —1, илл. —1, библ. —7.

УДК 549.1

Малогабаритная декрепитметрическая установка САИГИМС-2. Божко М. Т., Поликовский В. С., Переходцев А. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 162—166.

Новая модель декрепитационной установки, состоящая из блока нагревателя с датчиком импульсов, подавтоматического устройства для регулировки температуры и регистрирующей системы, может быть использована для работы как в лабораторных, так и полевых условиях. Установка отличается от предыдущих моделей малогабаритностью, простотой и надежностью при эксплуатации. Для улучшения разрешающей способности системы регистрации импульсов в лабораторном варианте декрепитметра «САИГИМС-2» использована декатронная пересчетная установка типа ПСТ-100 («Волга»).

Илл. — 6, библи. — 4.

УДК 549.1

Некоторые конструктивные усовершенствования термозвуковой установки. Хетагуров Г. В., Баяуров М. С. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 166—169.

Предлагаемая авторами схема декрепитационной установки обладает высокой чувствительностью, что позволило сократить объем исследуемой пробы до 0,25 см³ и анализировать мельчайшие фракции минералов.

Илл. — 2, библи. — 5.

УДК 549.1

О технике исследования газовой-жидких включений в микротермокамере. Хетагуров Г. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 169—170.

Для создания в ячейках термокамеры сравнительно высокой термической изоляции, равномерного прогрева рабочего пространства, устранения влияния конвекционных потоков рекомендуется применять в этой ячейке специальную крышку и дно из кварцевого стекла или другого прозрачного термостойкого материала.

Илл. — 1, библи. — 4.

УДК 553.875:549.1

Определение щелочей в микровключениях кварцев методом водных вытяжек из малой навески. Орлова Л. М. (Васильчикова). «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 170—171.

Содержание натрия и калия в водных вытяжках определялось методом фотометрии пламени. На примере хрусталоносных кварцевых жил, размещенных в кварцитах, показано изменение содержания щелочей в гидротермальных растворах в зависимости от температуры и стадийности образования кварца.

Табл. — 1

УДК 549.12

Электронная микроскопия флюидных включений в минералах. Труфанов В. Н., Куршев С. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, стр. 171—173.

Показано, что применение электронного микроскопа значительно расширяет возможности исследования тонких структурно-морфологических особенностей флюидных включений в минералах, что позволяет судить об изменениях физико-химических параметров рудообразующей среды.

Библи. — 5.

УДК 549.07:549.1

Некоторые причины изменения температур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах, не связанные с изменением температур кристаллизации (по экспериментальным данным). Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дороговин Б. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 174—177.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что на температуру гомогенизации газовой-жидких включений могут влиять многие внешние факторы, действующие на кристаллы после или в процессе их образования. Наиболее существенно изменяют температуру гомогенизации процессы термометаморфизма. В этих случаях температура гомогенизации включений повышается и может оказаться больше температуры кристаллизации. Одностороннее давление без разгерметизации включений не приводит к изменению температуры их гомогенизации.

Илл. — 2, библи. — 1.

УДК 549.1:553.87:549.454.2

Термальный метаморфизм флюидных включений в минералах. Труфанов В. Н., Куршев С. А., Ушаков А. Т. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», том XIV, 1971, стр. 177—182.

Изучались флюидные включения в кварце и флюорите из камерных пегматитов Центрального Казахстана путем изотермического или изобарического нагревания в автоклавах, рассчитанных на давление до 2000 атм и температуру до 800°C. Установлено, что при перегреве многофазовых включений (на 250—300°C) после гомогенизации образующийся высокоплотный флюид энергично растворяет стенки вакуолей. При меньших перегревах или малой концентрации растворенных солей образуются системы сателлитных включений.

В результате перегрева углекислотно-водных включений и газовой-жидких вакуолей обнаружено явление метастабильного состояния образующихся надкритических флюидов, сохраняющееся в течение нескольких месяцев при условии изотермической выдержки препаратов, охлажденных до температуры в 20°C. Приведено сравнение искусственно измененных включений с природными.

Илл. — 3, библи. 6.

196

УДК 549.1:549.454.2

Эмпирическая формула для расчета вероятных температур гомогенизации включений в флюорите. Полюковский В. С., Моргенштерн Л. Е. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 182—183.

На основании изучения включений в флюорите одного из низкотемпературных гидротермальных месторождений Средней Азии получена следующая формула для расчета вероятных температур гомогенизации включений:

$$t^{\circ} = 25,073 \cdot g^{0,6}$$

УДК 535.377:550.3 + 536.5

Развитие термолюминесцентного метода геотермометрии. Изюмский С. И., Ковриго О. А., Чугуевская О. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 183—186.

Показана возможность использования термолюминесценции для геотермометрии. Для определения относительных температур естественного нагрева менее 450°C были использованы максимумы интенсивности ТЛ при температурах около 250°C и опорные температуры, полученные по методу гомогенизации. Для исследования прогрева боковых пород при более высоких температурах мы изучали поведение двух максимумов естественной ТЛ около 250 и 350°C. Опираясь на результаты своих исследований, авторы предлагают методику определения возрастных взаимоотношений таких геологических объектов, как «дайка—руда» и «интрузия—руда».

Илл. —3, библи. —6.

УДК 549.07:553.2

Галогениды в гипогенном рудообразовании. Лопатина Н. Л. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 186—189.

Экспериментально доказана возможность переноса свинца и цинка в виде галогенидов в парах воды при температурах 400 и 600°C, атмосферном и несколько повышенном давлении и установлении влияния на этот процесс некоторых примесей. Повышение температуры и давления увеличивает концентрацию указанных металлов в десятки раз. Предполагается, что освобождение растворов от рудных элементов — причина отсутствия последних в газовой-жидких включениях.

Табл. —2, библи. —3.

УДК 553.87

О возможных причинах изменения твердости кварца. Громов А. В., Новиков В. П., Свешникова В. И., Мельников Ф. П. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIV, 1971, стр. 189—191.

Проведены сопоставления между твердостью кварца, температурой образования и примесным составом. Установлено, что твердость кварца зависит главным образом от температуры его образования и в меньшей степени от содержания элементов-примесей и других факторов.

Табл. —1, библи. —9.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
Н. П. Ермаков. Вступительное слово	5
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ	
В. П. Бутузов, Л. Н. Хетчиков, А. А. Шапошников. Включения в искусственных кристаллах и их значение для термобарометрии минералов	7
Н. П. Ермаков. Происхождение и относительное время формирования нормальных включений геохимических сред в минералах и их генетическая классификация	15
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПО ГАЗОВО-ЖИДКИМ ВКЛЮЧЕНИЯМ	
Л. Н. Хетчиков, Г. Н. Кокарев, Б. А. Дороговин, А. Г. Малышев. О связи кварцевых жил Центрального Казахстана с гранитоидными интрузиями (по данным гомогенизации газово-жидких включений)	27
Ю. Н. Ануфриев, А. А. Москалюк, Д. М. Белик. Эволюция состава минералообразующих растворов на примере двух месторождений горного хрусталя на Урале	30
Б. В. Зацеха, З. М. Ляшкевич. Физико-химические особенности флюоритизации, связанной с протерозойскими снежитами Восточного Приазовья	40
А. И. Кривцов, М. И. Новгородова, В. В. Рябов. О минералогической и температурной зональности медноколчеданных месторождений Маканской группы (Южный Урал)	44
С. А. Морозов, В. М. Дроздов, Н. А. Захарчук. Физико-химические условия образования кварцевых жил Восточного Памира	48
М. В. Унксова. Условия образования главных минералов хрусталеносных и флюоритоносных погребов в гранитных пегматитах Казахстана	52
Л. Н. Хетчиков, И. Л. Комов, Б. А. Дороговин. Зависимость некоторых физических свойств кварца от условий его образования	57
ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ	
А. И. Захарченко. Газово-отвердевшие включения остатков расплавов в гранитах, аплитах и пегматитах и их роль в познании гранитов и генезиса пегматитов	66
А. Г. Кузнецов. О возможности использования первичных высокотемпературных включений для выделения покровов вулканических пород	76
А. В. Громов, В. М. Смертенко. Изучение включений во вторичных альбитах гранитов и пегматитов	80
НОВЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ВКЛЮЧЕНИЙ	
М. М. Элинсон, Э. С. Александрова. Исследование состава газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением газовой хроматографии	84
И. Н. Толстихин, Э. М. Прасолов. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах	86
В. Г. Боголепов, Б. М. Найденов, Э. Я. Польшвинный. Изотопный состав аргона в газово-жидких включениях кварца некоторых месторождений Казахстана и его генетическое значение	98
А. А. Москалюк. Применение метода водных вытяжек к изучению состава включений в минералах	102
Н. Е. Учамейшвили, Б. Н. Рыженко, Н. И. Савельева. Метод определения рН гидротермальных растворов	106

А. М. Масалович, Л. Н. Овчинников. Приближенная оценка рН гидротермальных растворов, равновесных с вмещающими породами кислого состава	109
Ф. П. Мельников, В. В. Рябов. Кинетика процессов при нагревании рудных минералов	113
В. И. Васильев, Е. И. Доломанова, Е. Е. Костылева, Н. В. Петровская. Некоторые морфологические особенности газовой-жидких включений в рудоносном кварце (по электронномикроскопическим данным)	116

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРАКТИКЕ ПОИСКОВ И ОЦЕНКЕ
ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Н. П. Ермаков, А. В. Громов. Испытания декрепитационного и шлиховзрывного методов поисков на некоторых месторождениях Центрального Казахстана	130
В. С. Польшковский. К вопросу о возможности применения декрепитации для выявления ореолов гидротермального пропаривания на висмутовых проявлениях Узбекистана	139
Н. П. Ермаков, В. С. Польшковский, И. В. Колибаева. Декрепитация скважин при поисках скрытых тел на флюоритовом месторождении Агата	143

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. П. Мельников. Эксперименты с замкнутыми микросистемами природных геохимических сред во включениях минералов	147
Л. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков. Зависимость температуры исчезновения газовой фазы в замкнутых объемах от концентрации летучего компонента в растворах некоторых электролитов	149
Н. П. Ермаков, А. М. Рахманов. Криметрические исследования включений в кристаллах горного хрусталя из пегматитов Южного Гиссара	153
Ю. Н. Пашков, М. М. Элинсон. К методике декрепитационного изучения включений с барометрической регистрацией	156
Л. Н. Хетчиков, Б. А. Дороговин. Влияние жидких углеводородов на температуры гомогенизации и декрепитации включений в искусственном кварце	159
М. Т. Божко, В. С. Польшковский, А. В. Переходцев. Малогабаритная декрепитационная установка САИГИМС-2	162
Г. В. Хетагуров, М. С. Баюров. Некоторые конструктивные усовершенствования термозвуковой установки	166
Г. В. Хетагуров. О технике исследования газовой-жидких включений в микротермокамере	169
Л. М. Орлова (Васильчикова). Определение щелочей в микровключениях кварцев методом водных вытяжек из малой навески	170
В. Н. Труфанов, С. А. Куршев. Электронная микроскопия флюидных включений в минералах	171
Л. Н. Хетчиков, В. С. Балицкий, Б. А. Дороговин. Некоторые причины изменения температур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах, не связанные с изменением температур кристаллизации (по экспериментальным данным)	174
В. Н. Труфанов, С. А. Куршев, А. Т. Ушак. Термальный метаморфизм флюидных включений в минералах	177
В. С. Польшковский, Л. Е. Моргенштерн. Эмпирическая формула для расчета вероятных температур гомогенизации включений в флюорите	182
С. И. Изюмский, О. А. Ковриго, О. М. Чугуевская. Развитие термомлюминесцентного метода геотермометрии	183
Н. Л. Лопатина. Галогениды в гипогенном рудообразовании	186
А. В. Громов, В. П. Новиков, В. И. Свешникова, Ф. П. Мельников. О возможных причинах изменения твердости кварца	189

Труды ВНИИСИМСа, том XIV

Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям
в минералах

Редактор издательства **Л. М. Оганесян**
Техн. редактор **В. В. Максимова**
Корректор **А. А. Голембиевская**

Подписано в печать 9/XI 1971 г. Т-17077
Формат 70×1080/16 Печ. л. 12,5
Усл. печ. л. 17,5 Уч.-изд. л. 17,50
Бумага № 2 Индекс 4-3-1 Заказ 3885
Тираж 700 экз. Цена 1 р. 68 к.

Загорская типография