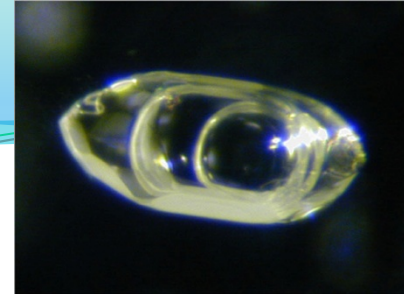


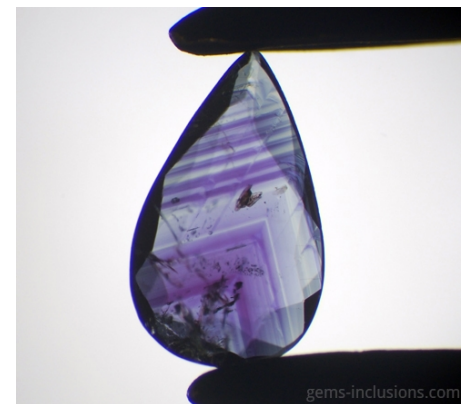
Флюидные включения в минералах



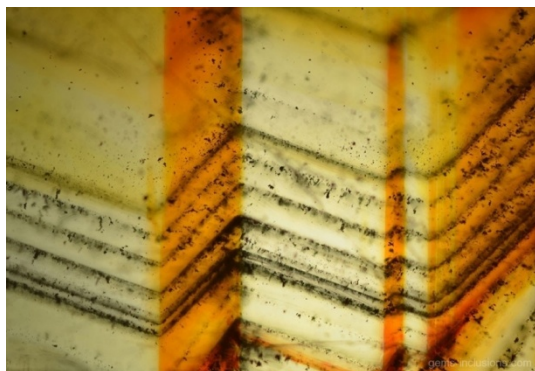
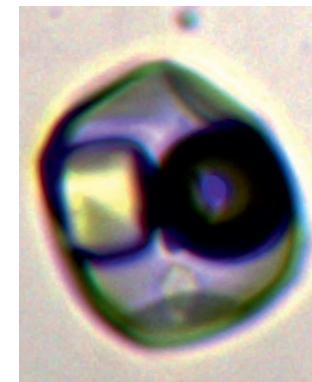
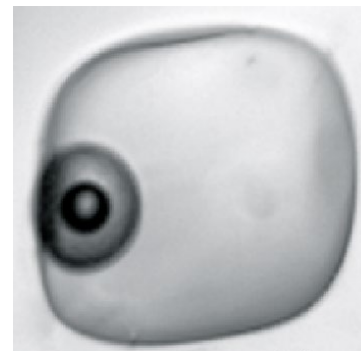
Группа МГП-16



gems-inclusions.com



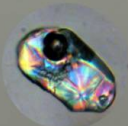
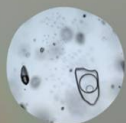
gems-inclusions.com



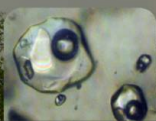
Асс. Кургузова А.В.

Флюидные включения и термобарогеохимия – актуальная и бурно развивающаяся область геологических знаний!

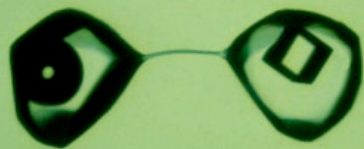
Материалы
XVI Всероссийской
конференции
по термобарогеохимии



Иркутск
ИГХ СО РАН
10-14 сентября 2014



19th Biennial Conference
**EUROPEAN CURRENT
RESEARCH ON FLUID INCLUSIONS**
ECROFI-XIX



17-20 July, 2007
University of Bern, Switzerland

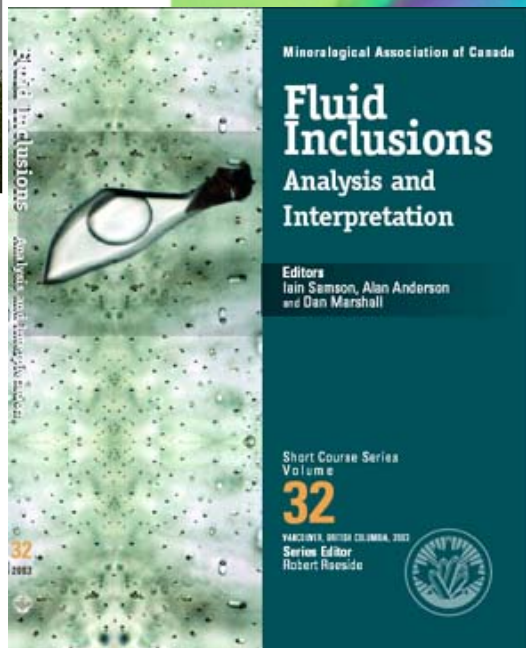
www.geo.unibe.ch/ecrofi
ecrofi_bern@geo.unibe.ch

21st Biennial Conference European Current Research on Fluid Inclusions

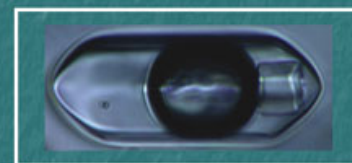
ECROFI XXI

9-11 AUGUST 2011

*Fluid and Melt Inclusions Research
in Earth-Sciences*



3rd Biennial Conference on
Asian Current Research
on Fluid Inclusions
ACROFI-III
and
14th International Conference
on Thermobarogeochemistry
TBG-XIV



15-20 September, 2010
V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy,
Novosibirsk, RUSSIA

ABSTRACTS

PACROFI XI



Pan-American Current Research on Fluid Inclusions

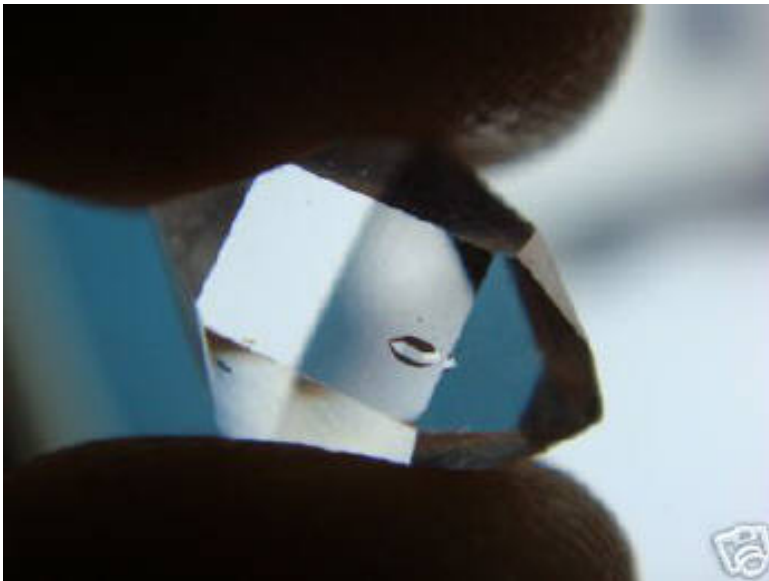
June 18-20, 2012
University of Windsor, Ontario, Canada

Goldschmidt 2012 will be held the following week in Montreal (June 24-29)

www.uwindsor.ca/pacrofi2012

Флюидное включение – минералообразующая среда, сорбированная поверхностью растущего кристалла и законсервированная им в процессе дальнейшего роста.

Основные компоненты флюидных включений: вода; соли (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , KCl ; карбонаты и сульфаты железа и магния - в меньших количествах); газы (водный пар, CO_2 (может присутствовать и в виде жидкости), H_2S , также CH_4 и другие углеводороды, N_2 (незначительные количества).



Минералообразующая среда – вещество, из которого происходит рост кристаллов минералов

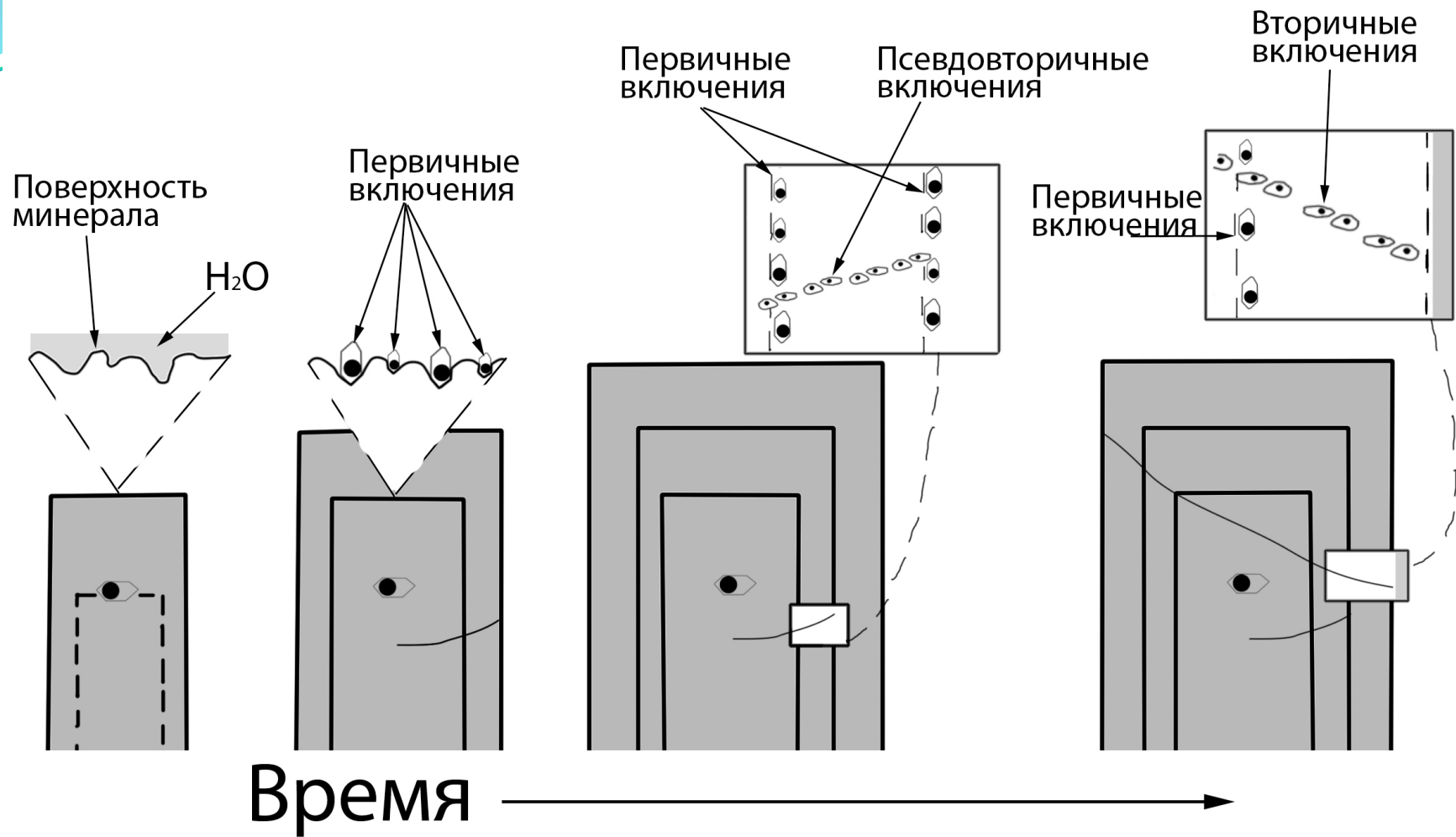
Минералообразующая система – совокупность всех фаз, образующихся или сосуществующих с растущим кристаллом данного минерала

Минерал-хозяин– минерал, содержащий включения

Дочерние минералы - включений - кристаллические вещества, образовавшиеся после захвата включения (как правило, соли)

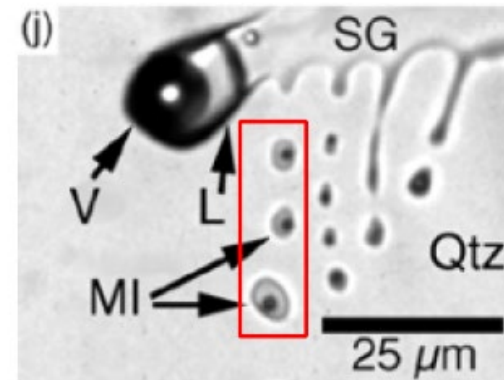
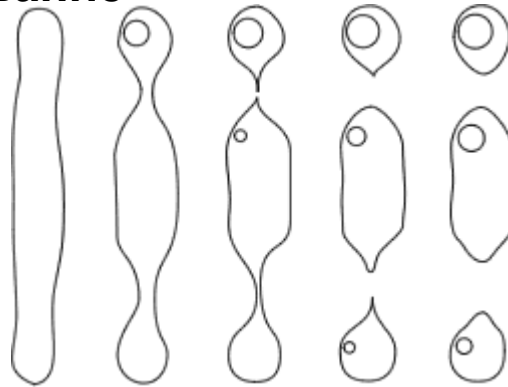
Захваченные минералы - в момент закрытия включения являлись кристаллическими веществами (силикатные минералы, сульфиды)

Классификация включений по механизму захвата



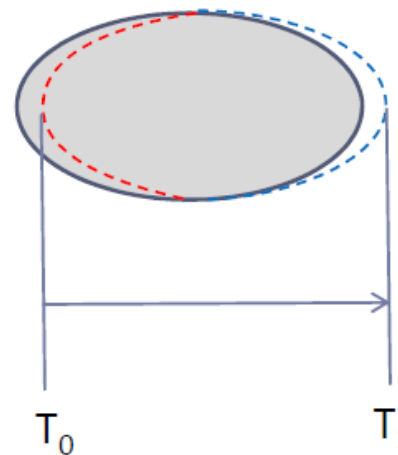
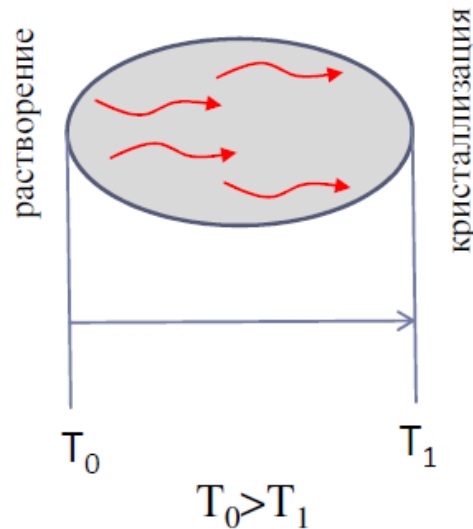
Механизмы захвата флюидных включений (Samson et al., 2003)

1. Расшнуровывание



расшнурова
ние
включений
до гетеро-
генизации
по (Student,
Bodnar,
2005)

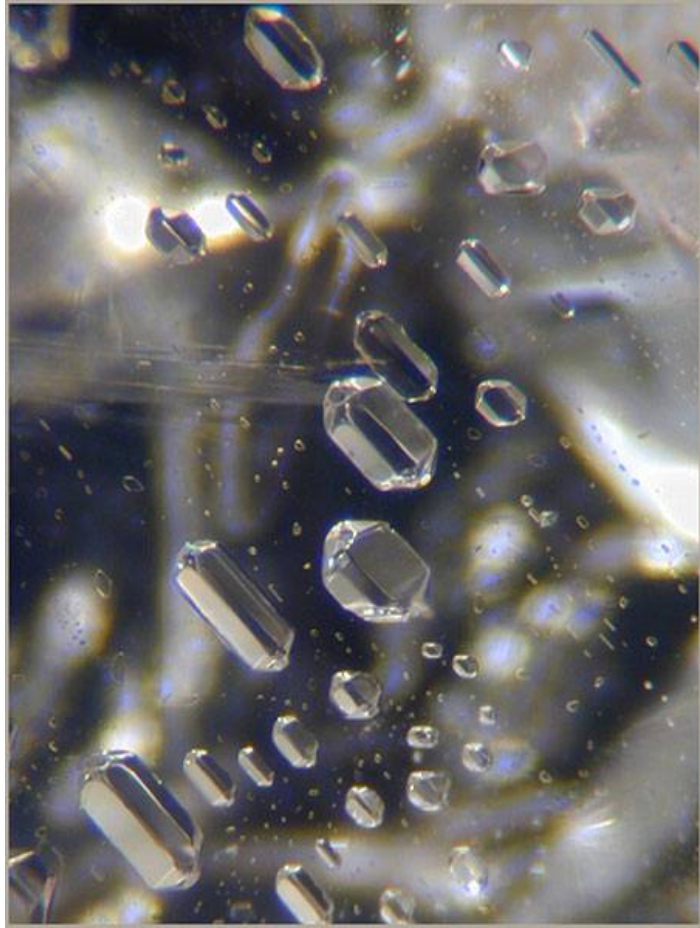
2. Миграция



включение движется вверх
по температурному
градиенту

Классификация включений по механизму захвата

Первичные включения — включения, захваченные минералом в процессе роста.



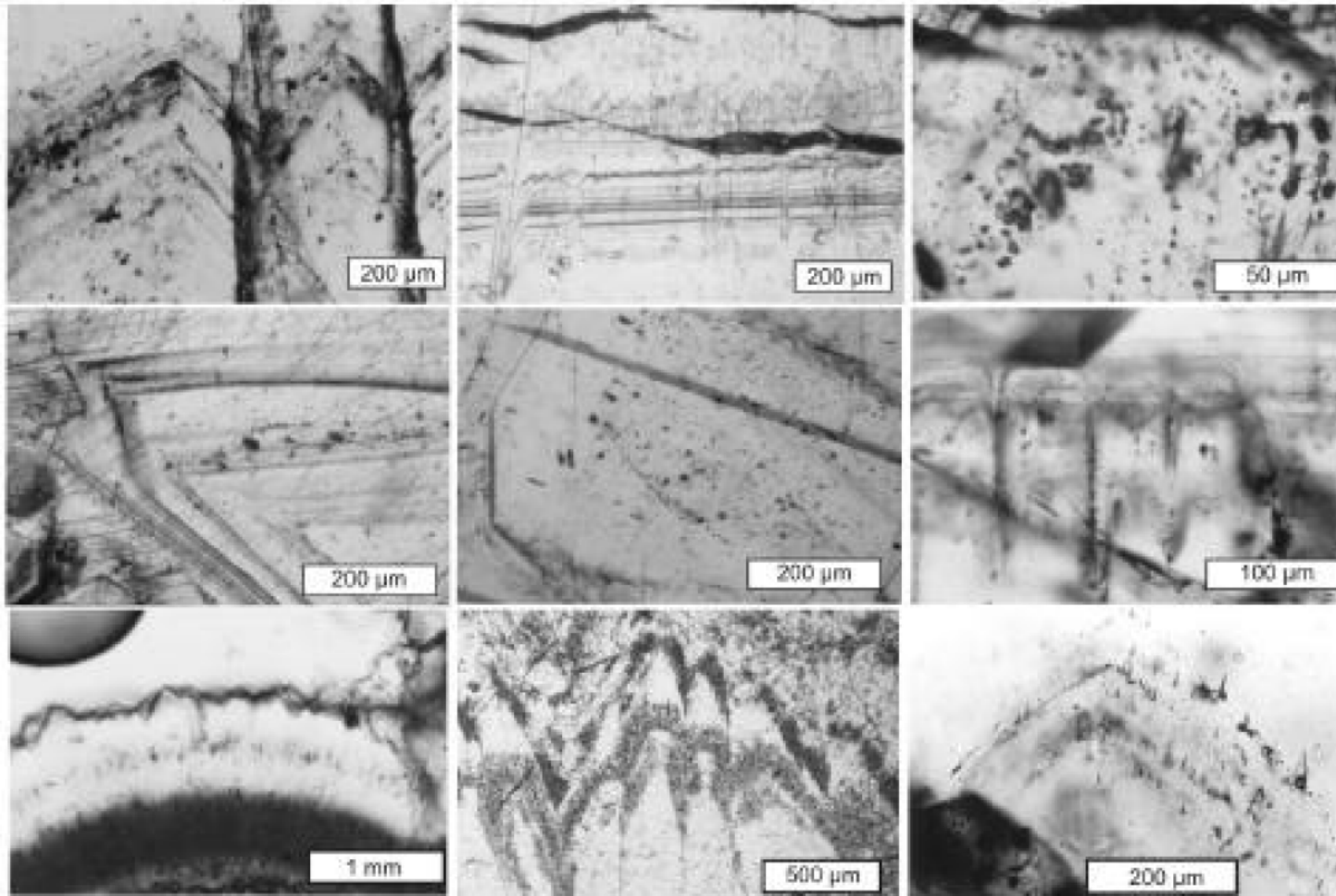
Первичные включения в кварце, имеющие форму отрицательных кристаллов

Критерии распознавания первичных включений:

- Включения крупные (относительно прочих включений в минерале-хозяине), единичные, либо образующие небольшие трехмерные группы;
- Включения расположены изолировано друг от друга на расстоянии, превышающем их диаметр более чем в 5 раз;
- Включения содержат захваченные кристаллы того же состава, который имеют твердые включения в минерале-хозяине или сингенетичные ему минералы.
- Включения имеют форму отрицательных кристаллов.

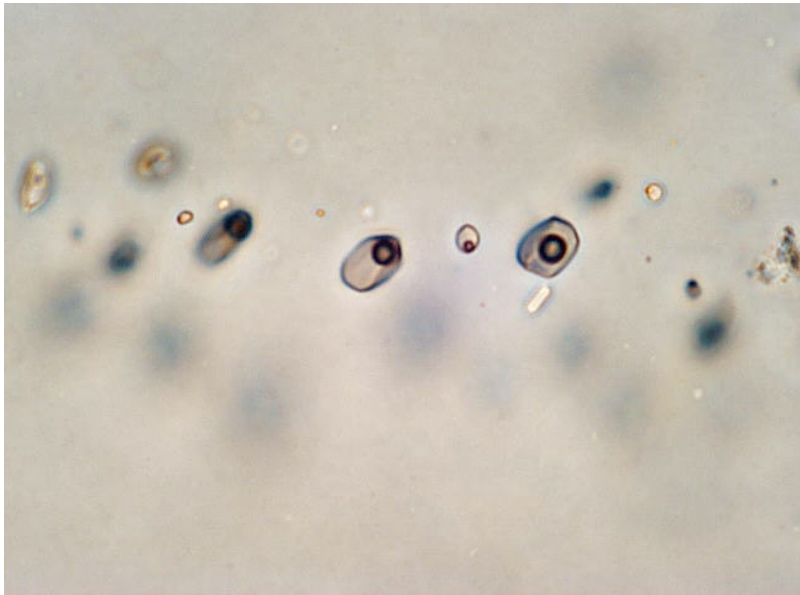
Классификация включений по механизму захвата

Первичные включения — включения, захваченные минералом в процессе роста.



Классификация включений по механизму захвата

Вторичные включения – включения, образующиеся в течение какого-либо процесса, имевшего место после кристаллизации минерала (например, при растрескивании кристалла в присутствии флюида).



Критерии распознавания вторичных включений:

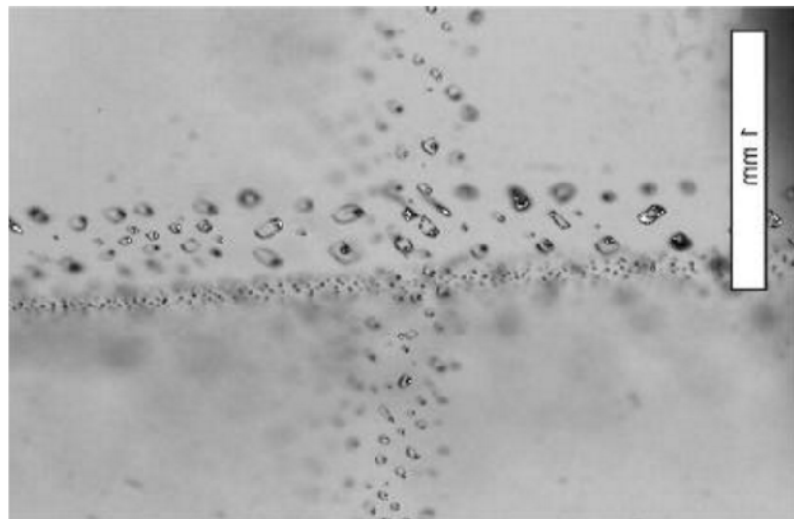
- Расположение включений в виде групп в цепочках, трещинах, пересекающих границы зерен минералов или выходящих на поверхность кристалла;
- Включения тонкие и уплощенные, могут быть затронуты процессами расщурования;

Классификация включений по механизму захвата

Вторичные включения – включения, образующиеся в течение какого-либо процесса, имевшего место после кристаллизации минерала (например, при растрескивании кристалла в присутствии флюида).

Критерии распознавания вторичных включений:

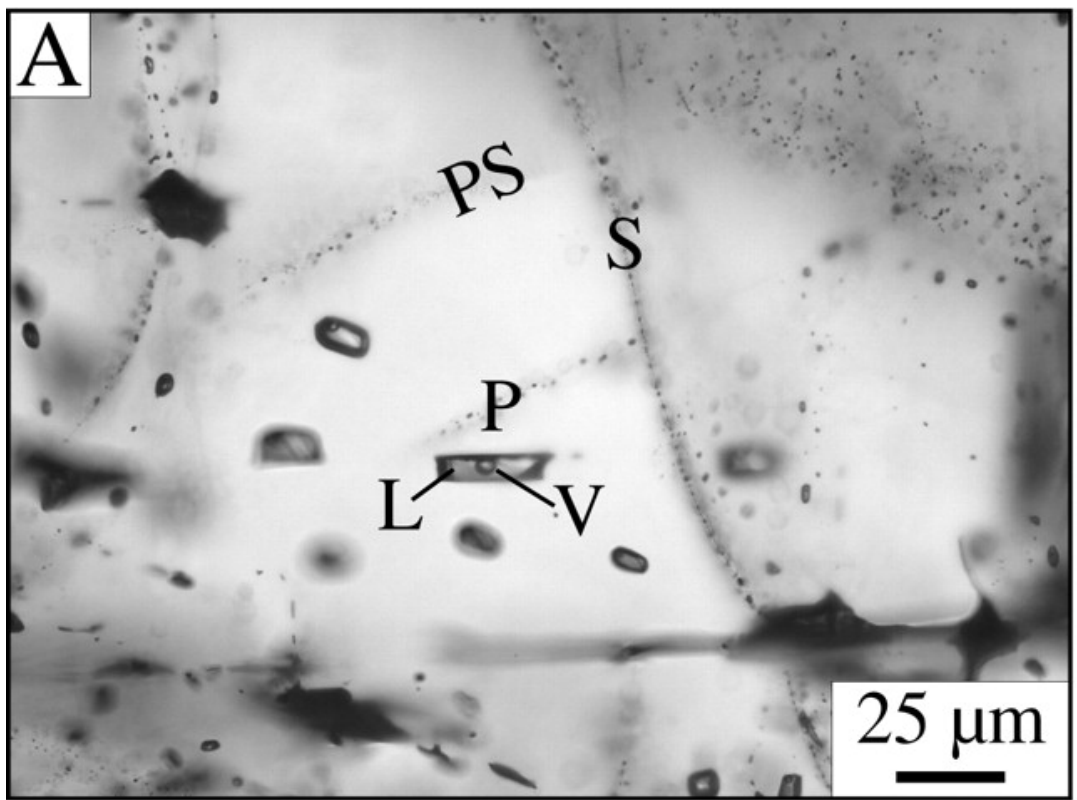
- Расположение включений в виде групп в цепочках, трещинах, пересекающих границы зерен минералов или выходящих на поверхность кристалла;
- Включения тонкие и уплощенные, могут быть затронуты процессами расщуривания;



Плоскости пересекающихся трещин,
заполненные вторичными включениями

Классификация включений по механизму захвата

Псевдовторичные включения (мнимовторичные) – включения, захваченные по трещинам во время роста кристалла- хозяина.



Признаки псевдовторичных включений:

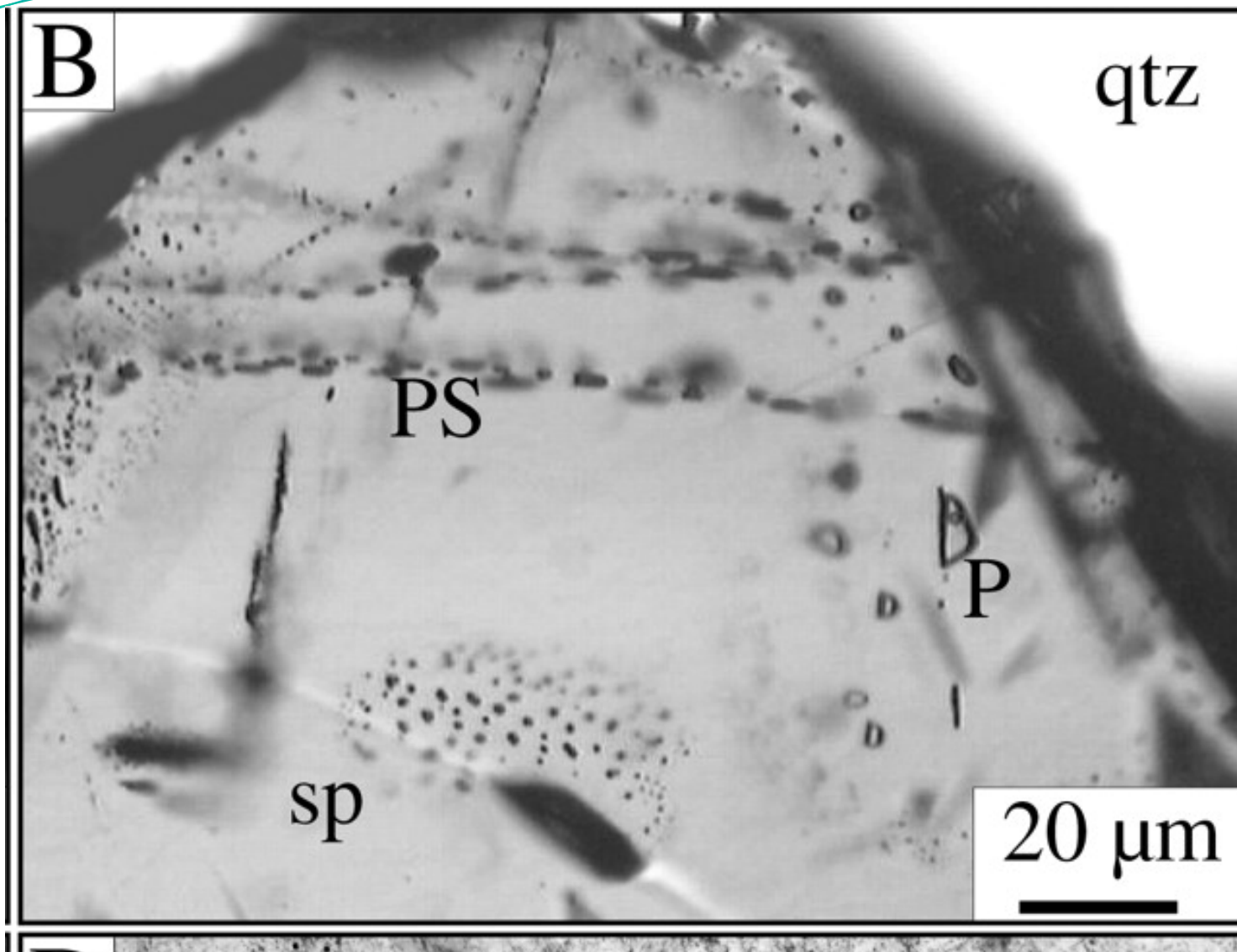
Расположение включений аналогично п.1 для вторичных включений, однако внешние окончания трещины, содержащей эти включения, ограничено поверхностью роста, заключенной внутри кристалла.

PS (pseudo-secondary) – псевдовторичные

S (secondary) – вторичные

P (primary) – первичные

Псевдодвотичные включения

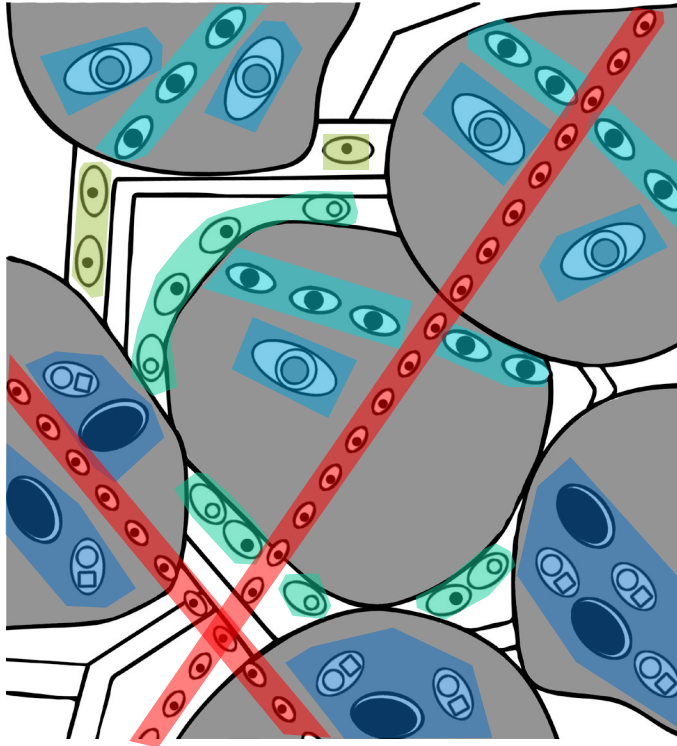


Источник изображения: Intrusion-Hosted Mineralization in the Charters Towers Goldfield, North Queensland: New Isotopic and Fluid Inclusion Constraints on the Timing and Origin of the Auriferous Veins// Economic Geology, 2005



**ВСЕ ВКЛЮЧЕНИЯ СЧИТАТЬ ВТОРИЧНЫМИ, ПОКА НЕ БУДЕТ
ДОКАЗАНО ОБРАТНОЕ!**

Классификация включений по механизму захвата



Bodnar, 1994

Классификация включений по фазовому составу

- * Однофазные (г, ж, или кр.ф.)
- * Двухфазные (г+ж, ж+кр.ф, $ж_1+ж_2$ и т.п.)
- * Трёхфазные (г+ж+кр.ф, ж+кр.ф₁+кр.ф₂, $ж_1+ж_2+г$ и т.д.)
- * Многофазные (г+ж+ж₁+ж₂, г+ж₁+ж₂+кр.ф₁+кр.ф₂, ж+кр.ф₁+кр.ф₂+кр.ф₃ и т.д.)

Классификация включений по фазовому составу

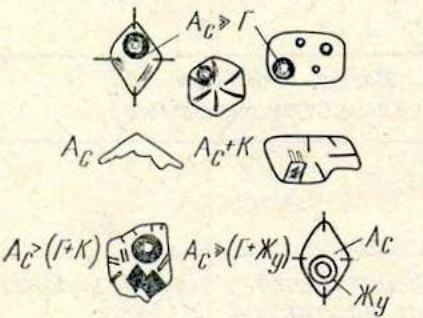
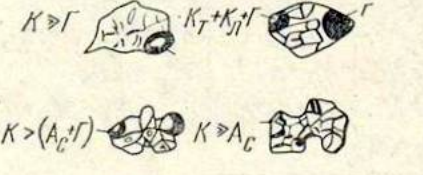

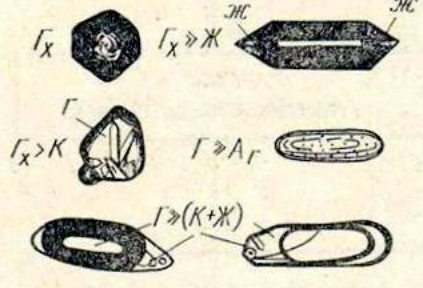
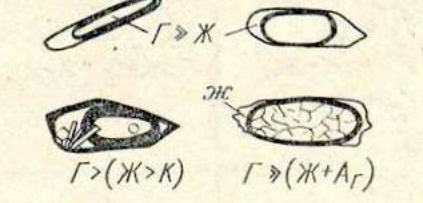
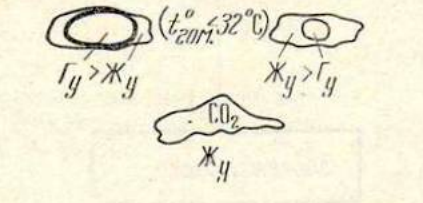
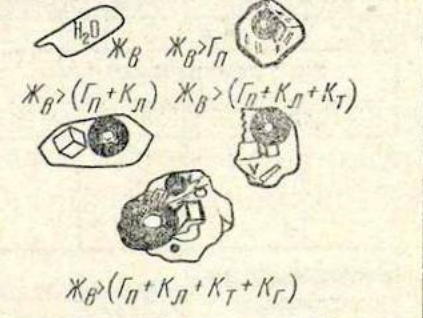

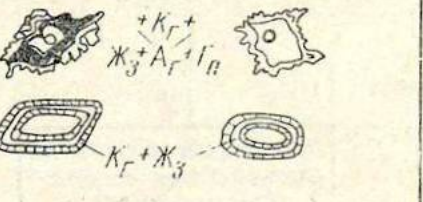







Затвердевшие-М (магматические)	Газовые-Г (пневматолитовые)	Жидкие-Ж. (гидротермальные)
<p>1. Аморфные (вулканического стекла)</p>  <p>2. Раскристаллизованные</p>  <p>3. Кристалла-флюидные</p> 	<p>4. Существенно газовые (газов и их смесей)</p>  <p>5. Газо-водные</p>  <p>6. Углекислые</p> 	<p>7. Водных растворов (истинные)</p>  <p>8. Водно-углекислые</p>  <p>9. Коллоидно-водные</p> 

Рис. 25. Схемы фазовых состояний в системах включений минералообразующих расплавов и растворов

Классификация включений по Н.П. Ермакову

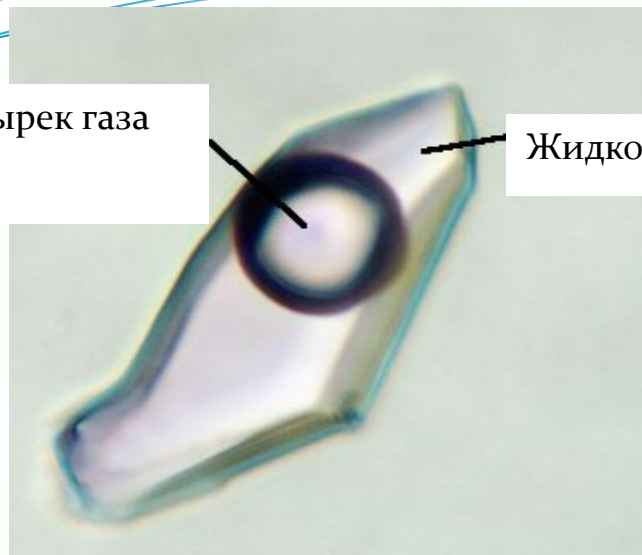
Классификация включений по фазовому составу

INCLUSION TYPE	ESSENTIAL PHASES	TYPICAL EXAMPLES	ABBREVIATION
Однофазные с жидкостью	$L = 100\%$		L
Двухфазные, ж+г	$L > 50\%$		$L + V$
Двухфазные, г+ж	$V = 50 \text{ to } 80\%$		$V + L$
Однофазные газовые	$V \approx 100\%$		V
Многофазные, ж+г+кристалли- ческие фазы	$L = \text{variable}$ $S < 50\%$		$S + L \pm V$
	$S > 50\%$ $L, V \text{ variable}$		$S + L \pm V$
	L_1, L_2		$L_1 + L_2 \pm V$

Классификация включений по фазовому составу

Пузырек газа

Жидкость

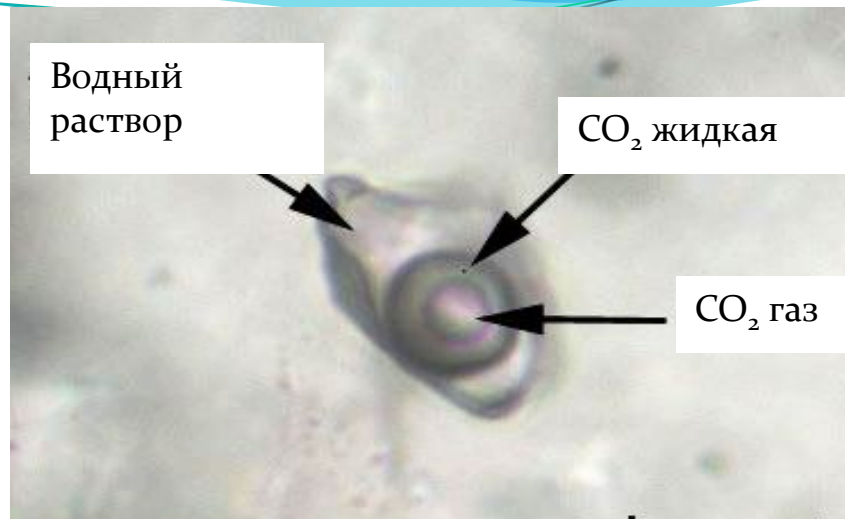


Двухфазовое флюидное включение

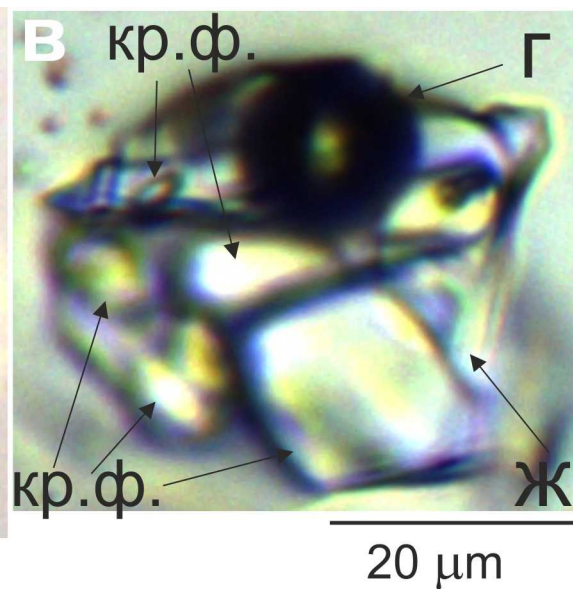
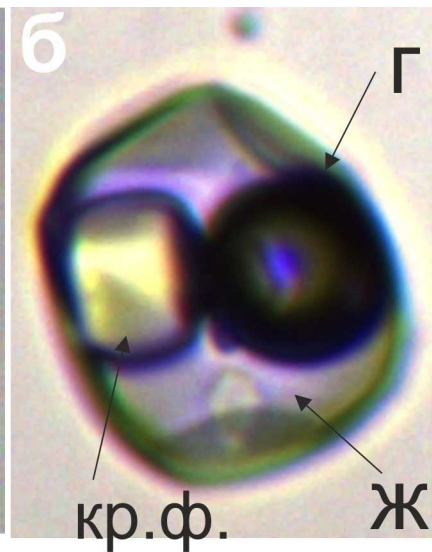
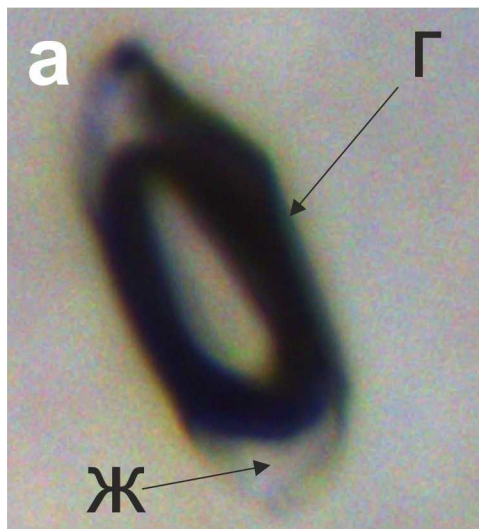
Водный
раствор

CO₂ жидкая

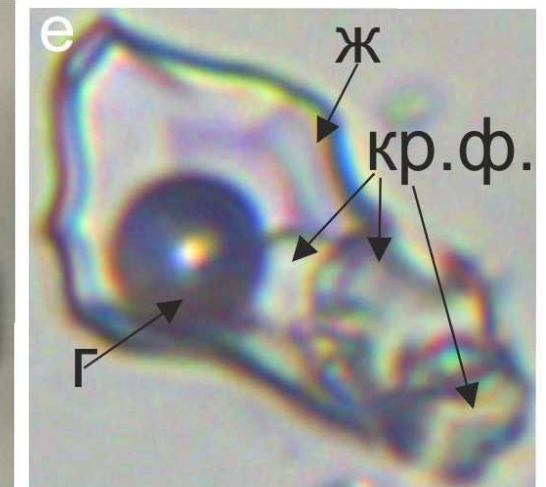
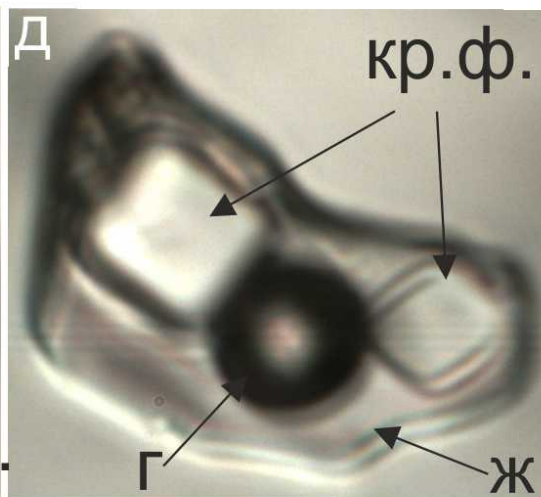
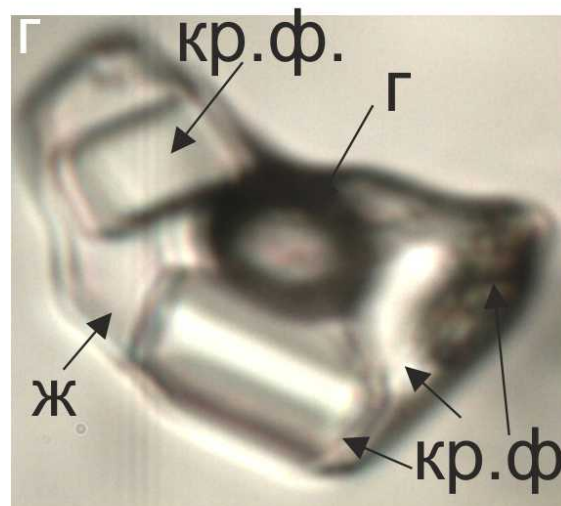
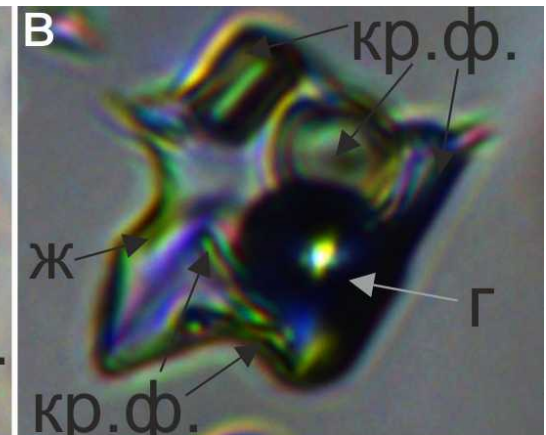
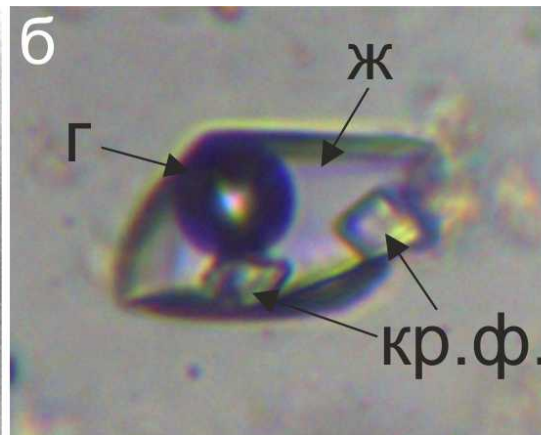
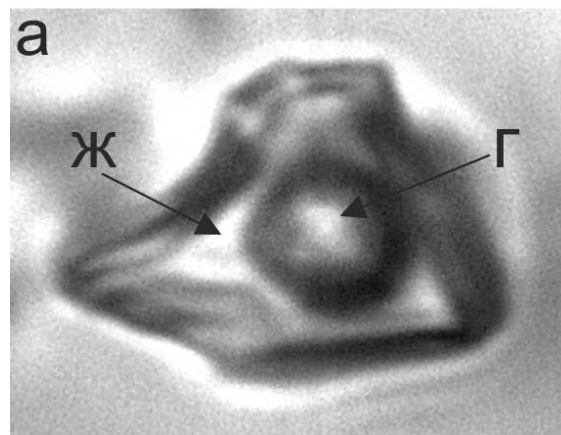
CO₂ газ



Трехфазовое флюидное включение с жидкой и газообразной углекислотой



Классификация включений по фазовому составу



20 μm



Фазовые превращения во флюидных включениях

Фазовые превращения во флюидных включениях

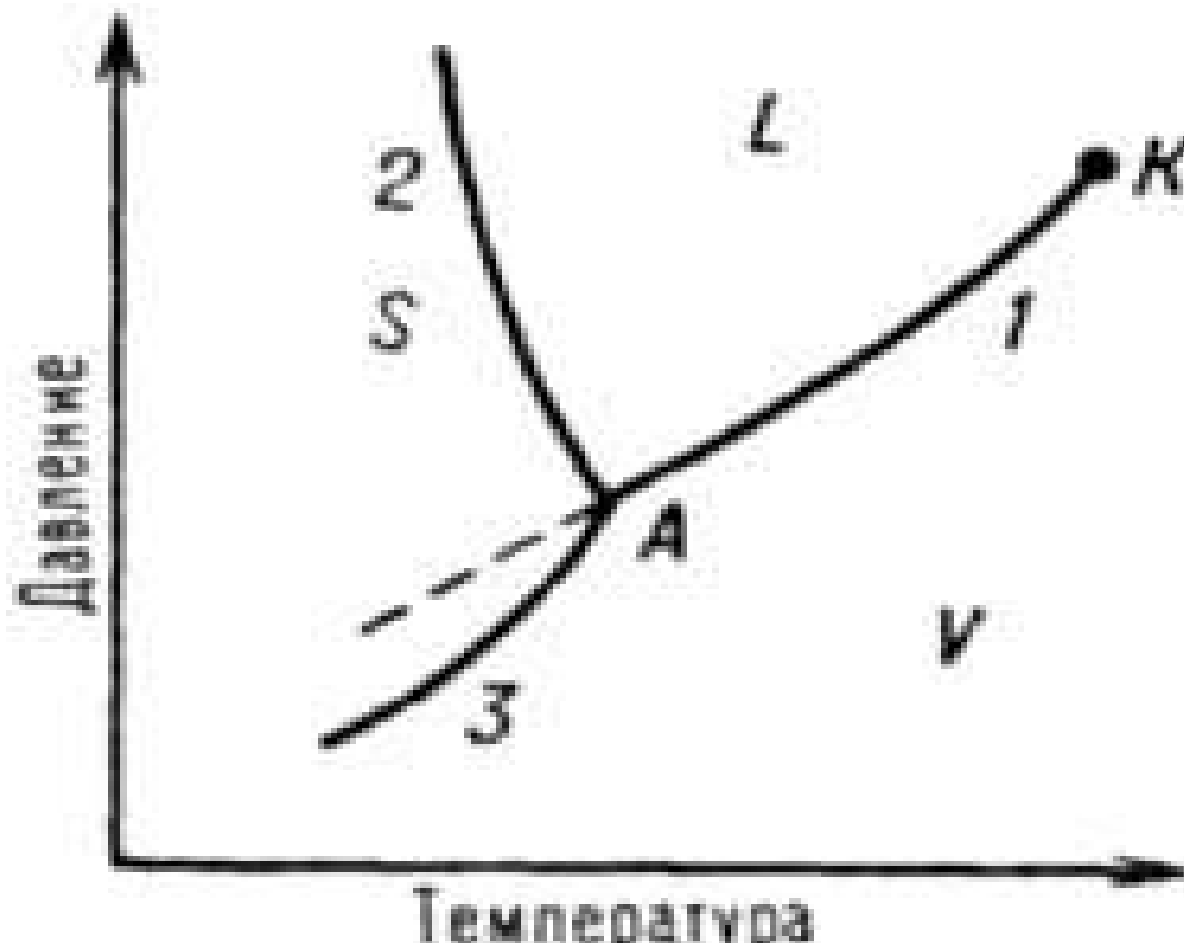


Диаграмма состояния однокомпонентной системы.

Области существования фаз:

S – твердая;

L – жидкая;

V – газ.

Диаграмма состояния – (фазовая диаграмма), графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния (P , T , x).

Критическая точка - точка на диаграмме состояния веществ, соответствующая критическому состоянию, в котором две (или более) фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии, становятся тождественными по своим свойствам.

Тройная точка – (в однокомпонентной системе) точка на диаграмме состояния вещества, отвечающая температуре и давлению, при которых в равновесии находятся три фазы (в общем случае - кристаллическая, жидкая и газообразная). В тройной точке сходятся три линии двухфазных равновесий: **линия испарения** (равновесие жидкость - пар), **линия возгонки**, или сублимации (равновесие кристалл - пар), **линия плавления** (равновесие кристалл - жидкость) и разделенные этими линиями фазовые поля, отвечающие кристаллам, жидкости и пару. Тройная точка инвариантна.

Микротермометрические исследования. Соленость включений.

Табличка с температурными характеристиками чистых веществ

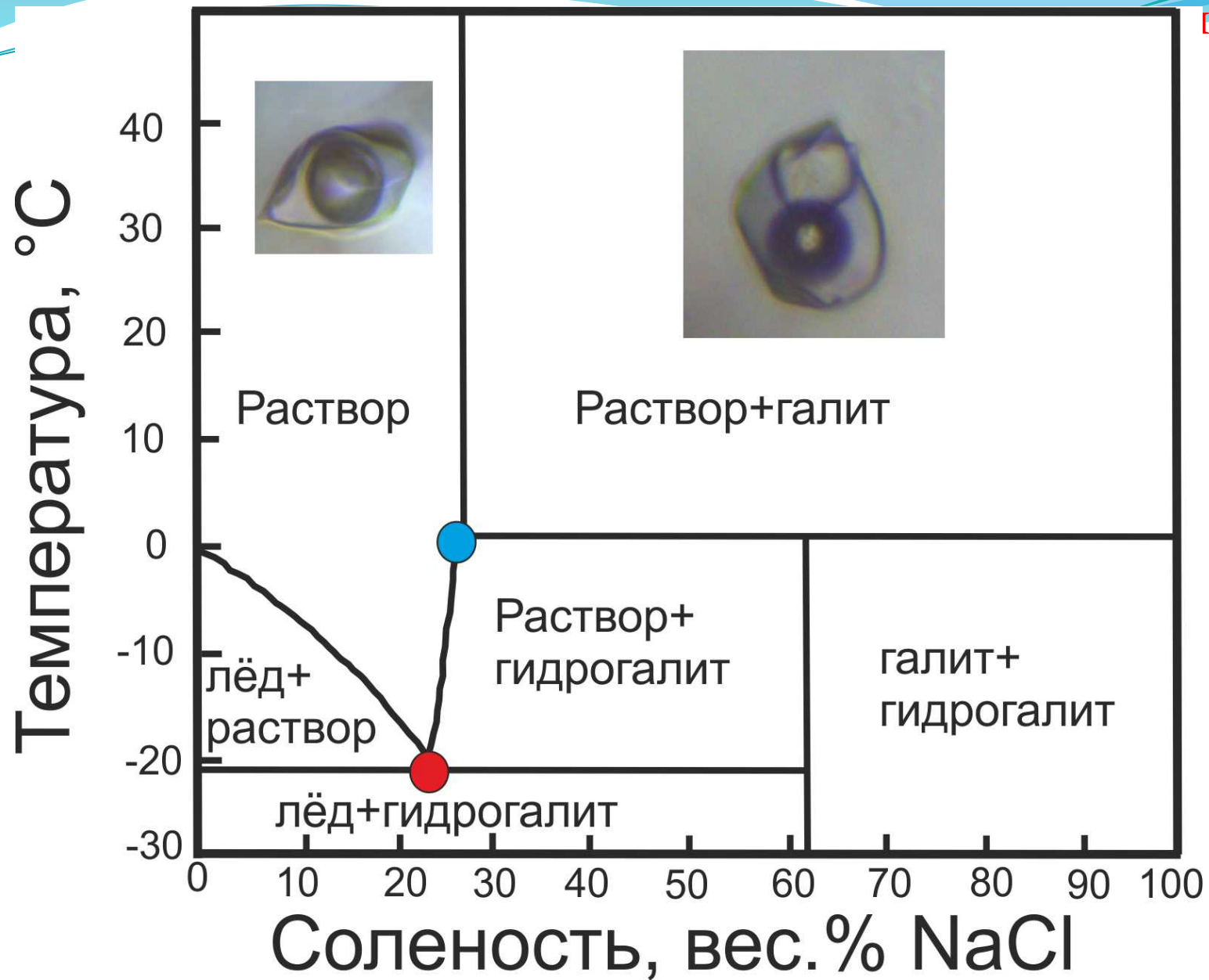
Вещество	Т тройной точки (°C)	Р тройной точки (МПа)	Т критическая (°C)	Р критическое (МПа)
H ₂	-259	0,0072	-240	1,297
O ₂	-218	0,00015	-118	5,043
N ₂	-210	0,0125	-147	3,398
CO	-205	0,015	-140	3,494
CH ₄	-182	0,012	-82	4,599
H ₂ S	-85	0,0232	100	8,963
CO ₂	-56	0,5185	31	7,377
H ₂ O	0	0,00061	374	22,064

Микротермометрические исследования. Соленость включений.

1 МПа=10 бар

100 Мпа=1 кбар

Микротермометрические исследования. Соленость тений.



Фазовая диаграмма системы $H_2O-NaCl$

Эвтектика - нонвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии n твердых фаз и жидкая фаза.

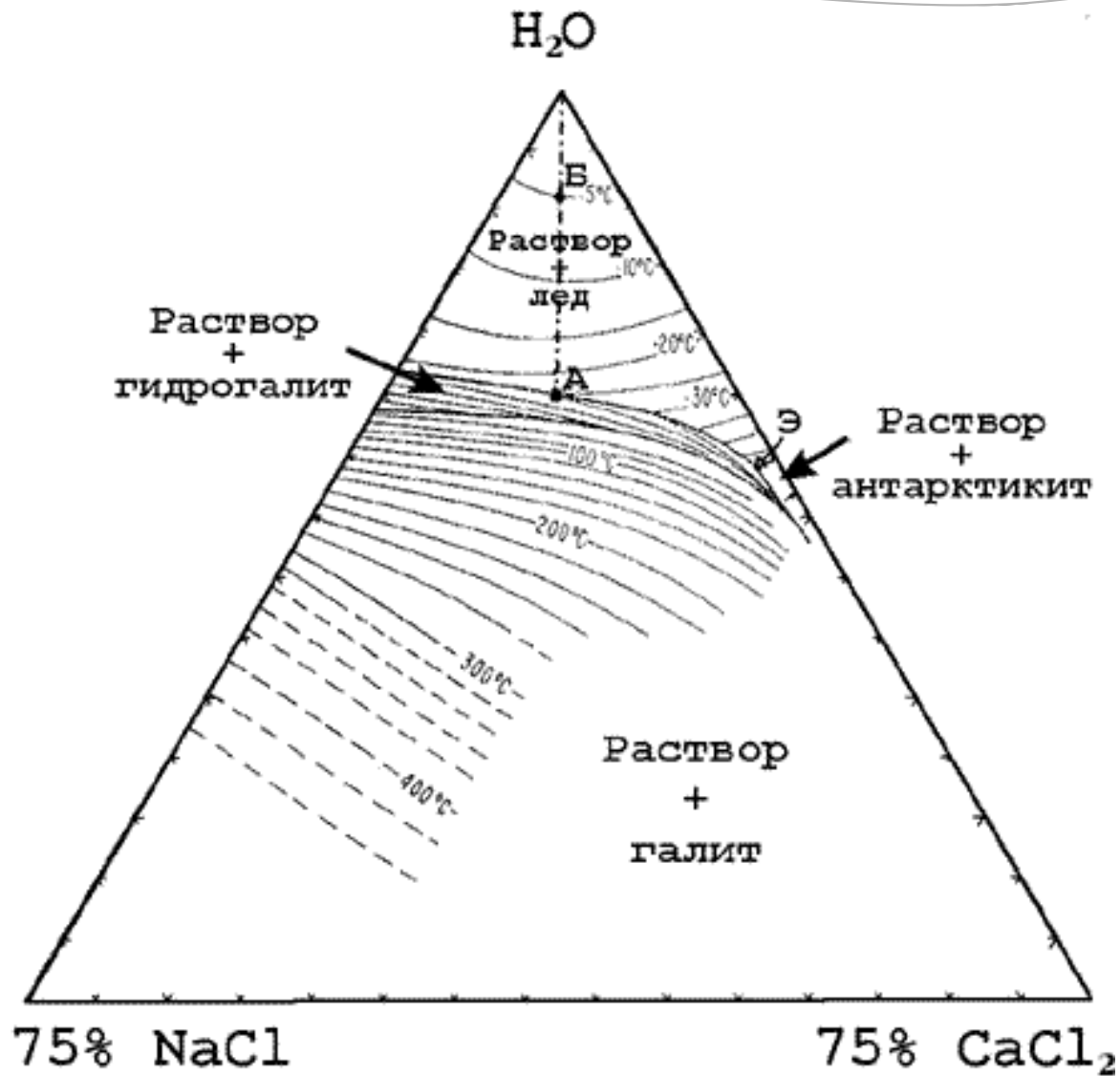
Перитектика- нонвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии n твердых фаз и жидкая фаза.

Микротермометрические исследования. Солевой состав включений.

Компонентный состав	Т эвтектики	Фазовый состав эвт. смеси
CaBr ₂ -H ₂ O	-83.0	CaBr ₂ *6H ₂ O+ice
LiCl-CaCl ₂ -H ₂ O	-78.0	LiCl*5H ₂ O+binary solid+ice
LiCl-KCl-H ₂ O	-78.0	LiCl*5H ₂ O+KCl+ice
LiCl-NaCl-H ₂ O	-77.0	LiCl*5H ₂ O+NaCl ₂ *H ₂ O+ice
LiCl-H ₂ O	-74.8	LiCl*H ₂ O+ice
CaCl ₂ -NaCl-H ₂ O	-55.0	CaCl ₂ *6H ₂ O+NaCl*2H ₂ O+ice
NaCl-FeCl ₂ -H ₂ O	-37.0	NaCl ₂ *2H ₂ O+FeCl ₂ *6H ₂ O+ice
FeCl ₃ -H ₂ O	-36.5	FeCl ₃ *10H ₂ O+ice
NaCl-Na ₂ B ₅ O ₈ -H ₂ O	-22.7	NaCl ₂ *2H ₂ O+Na ₂ B ₅ O ₈ *10H ₂ O+ice
NaCl-NaHCO ₃ -H ₂ O	-21.8	NaCl ₂ *2H ₂ O+NaHCO ₃ +ice
NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	-21.7	NaCl ₂ *2H ₂ O+NaSO ₄ *5H ₂ O+ice
<u>NaCl-H₂O</u>	-21.2	NaCl ₂ *2H ₂ O+ice
KCl-H ₂ O	-10.6	KCl*4H ₂ O+ice
KHCO ₃ -H ₂ O	-6.0	KHCO ₃ +ice
Na ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O	-5.0	Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O+MgSO ₄ *12H ₂ O+ice
NaHCO ₃ -H ₂ O	-2.3	NaHCO ₃ +ice
Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-2.1	Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O+ice
K ₂ SO ₄ -H ₂ O	-1.6	K ₂ SO ₄ +ice
Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	-1.2	Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O+ice

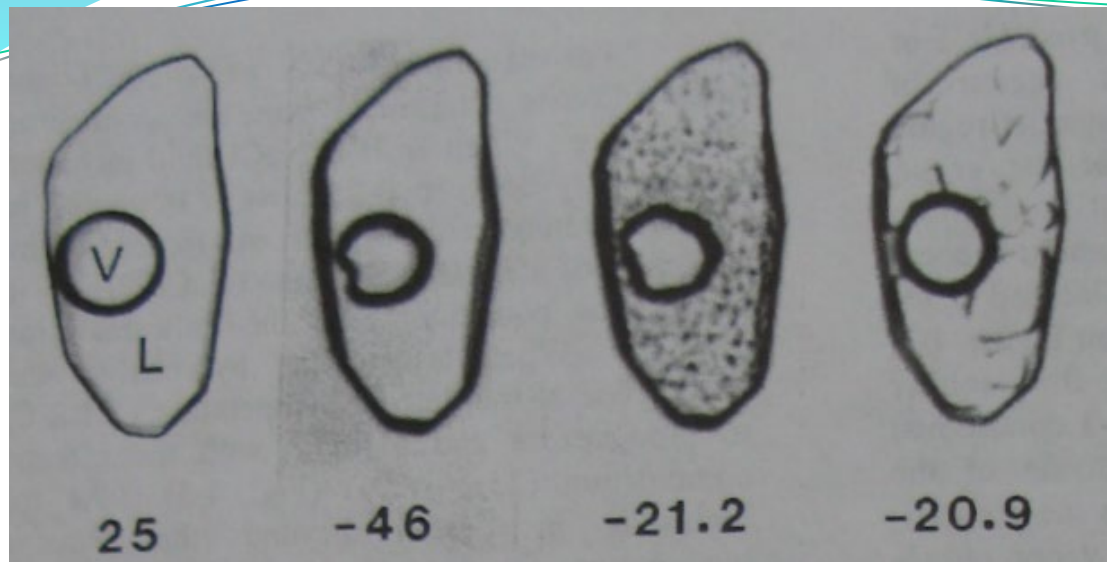
Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика № 8, 1977.

Микротермометрические исследования. Соленость включений.



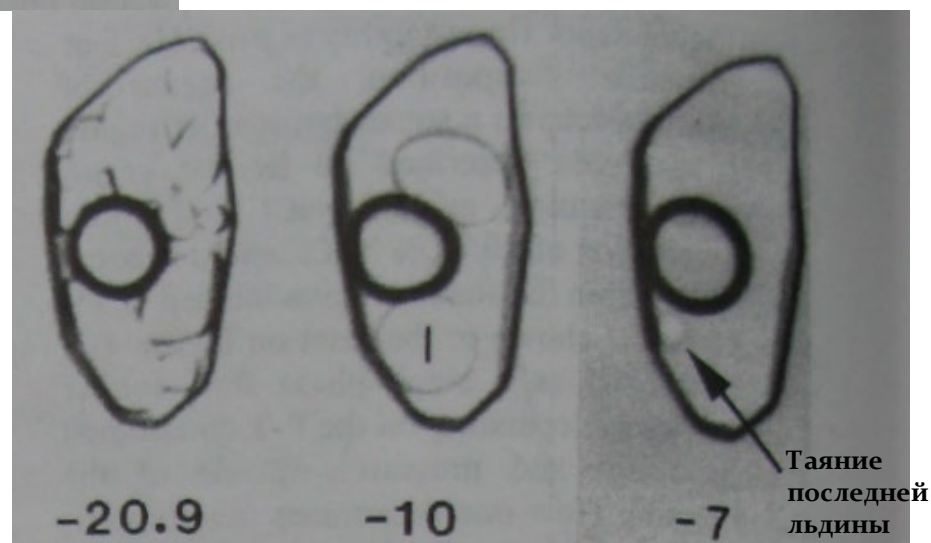
Фазовая диаграмма тройной системы H_2O - $NaCl$ - $CaCl_2$ (А.Е. Williams-Jones & I.M. Samson, 1990).

Микротермометрические исследования. Соленость включений.



$T, ^\circ\text{C}$

охлаждение



$T, ^\circ\text{C}$

нагрев

Микротермометрические исследования. Соленость включений.

Солености (масс.% NaCl), в зависимости от точки замерзания солевого раствора

FPD	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0.	0.0	0.2	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.2	1.4	1.6
1.	1.7	1.9	2.1	2.2	2.4	2.6	2.7	2.9	3.1	3.2
2.	3.4	3.6	3.7	3.9	4.0	4.2	4.3	4.5	4.7	4.8
3.	5.0	5.1	5.3	5.4	5.6	5.7	5.9	6.0	6.2	6.3
4.	6.5	6.6	6.7	6.9	7.0	7.2	7.3	7.5	7.6	7.7
5.	7.9	8.0	8.1	8.3	8.4	8.6	8.7	8.8	9.0	9.1
6.	9.2	9.3	9.5	9.6	9.7	9.9	10.0	10.1	10.2	10.4
7.	10.5	10.6	10.7	10.9	11.0	11.1	11.2	11.3	11.5	11.6
8.	11.7	11.8	11.9	12.0	12.2	12.3	12.4	12.5	12.6	12.7
9.	12.9	13.0	13.1	13.2	13.3	13.4	13.5	13.6	13.7	13.8
10.	13.9	14.0	14.2	14.3	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8	14.9
11.	15.0	15.1	15.2	15.3	15.4	15.5	15.6	15.7	15.8	15.9
12.	16.0	16.1	16.2	16.2	16.3	16.4	16.5	16.6	16.7	16.8
13.	16.9	17.0	17.1	17.2	17.3	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7
14.	17.8	17.9	18.0	18.0	18.1	18.2	18.3	18.4	18.5	18.6
15.	18.6	18.7	18.8	18.9	19.0	19.1	19.1	19.2	19.3	19.4
16.	19.5	19.5	19.6	19.7	19.8	19.8	19.9	20.0	20.1	20.2
17.	20.2	20.3	20.4	20.5	20.5	20.6	20.7	20.8	20.8	20.9
18.	21.0	21.0	21.1	21.2	21.3	21.3	21.4	21.5	21.5	21.6
19.	21.7	21.8	21.8	21.9	22.0	22.0	22.1	22.2	22.2	22.3
20.	22.4	22.4	22.5	22.6	22.7	22.7	22.8	22.9	22.9	23.0
21.	23.1	23.1	23.2							

Гомогенизация – экспериментальный процесс приведения вещества включения в гомогенное состояние (происходит при нагреве)

Гетерогенизация – естественный переход вещества включения в гетерогенное состояние (происходит при остывании)



Нагрев до 480 °С

Включение после охлаждения



При термокриометрических измерениях фиксируют следующие температуры:

Температура эвтектики. Является характеристической для любой водно-солевой системы. В многокомпонентной системе (при растворении соли в воде) температура эвтектики ниже, чем для каждого из компонентов в чистом виде.

• **Температура таяния последней льдины.** На диаграмме состояния системы соль-вода температура таяния последней льдинки соответствует точке отрыва от линии ликвидуса и зависит от солёности системы. Независимо от солевого состава включений солёность традиционно выражается в эквивалентах весовых процентов NaCl (экв. %NaCl).

• **Температура гомогенизации.** Температура, при которой включение становится гомогенным, теоретически должна отвечать минимальной температуре захвата включения.

• **Критическая температура.** Отвечает состоянию вещества, в котором стирается граница между газом и жидкостью и вещество переходит в надкритическое состояние (флюид).

Фазовые превращения во флюидных включениях

Видео

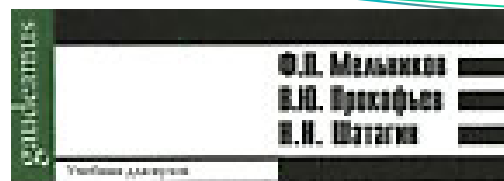
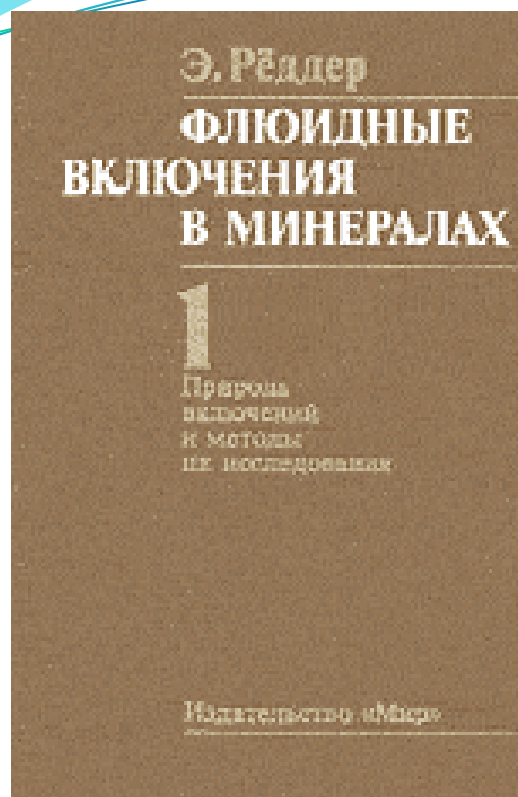
Микротермометрические исследования. Соленость включений.

Солевой состав – по температуре эвтектики!

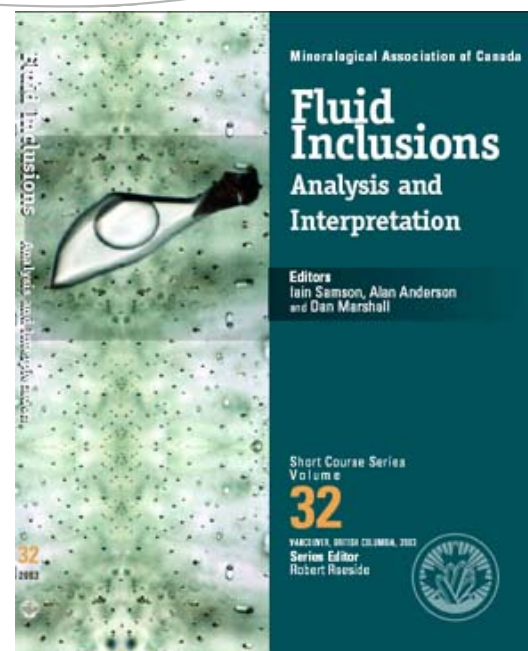
Соленость (в экв.% NaCl) – по температуре таяния последней льдинки!

Минимальная температура захвата – по температуре гомогенизации

1. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. №8. С. 16-27.
2. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 175 с.
3. Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. М.: Недра, 1979. 271 с.
4. Ермаков Н.П. Исследование минералообразующих растворов. Харьковск, 1950. 46 с.
5. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1–2. (есть в Интернете в формате DjVu)
6. Ф. П. Мельников, В. Ю. Прокофьев, Н. Н. Шатагин Термобарогеохимия, 2008



ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ





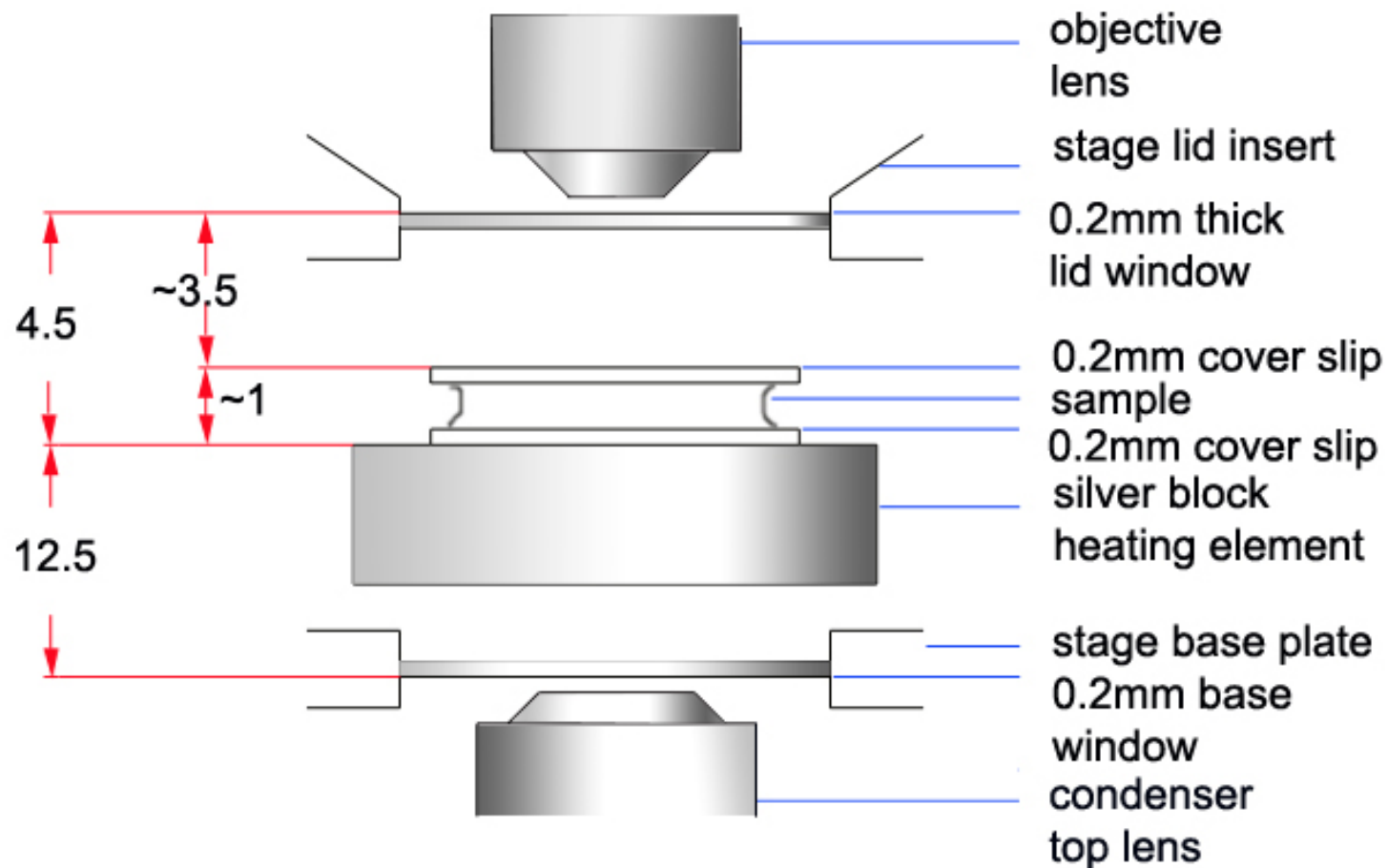
Аппаратура для исследований

Микротермометрические исследования



**Термостол
Linkam THMS
600**

Аппаратура для изучения флюидных включений



THMS600/THMSG600/BCS196/FDCS196/FTIR600 stages
Working Distances (mm)

Технические характеристики термостолка Linkam THMS 600:

Температурный интервал, доступный для измерений от -196° до 600°C

Скорость нагрева: 150°C/min

Скорость охлаждения: 100°C/min (с прокачиванием жидким азотом, используется компрессор LNP95 cooling pump)

Диаметр держателя образца 16 mm

Требования к образцам, прободоготовка

- ✓ Прозрачный минерал, содержащий включения
- ✓ Изготавливаются двусторонне – полированные пластинки, толщина 0,3-0,7 мм (в зависимости от прозрачности минерала, количества включений)
- ✓ Тщательная документация включений в проходящем свете. Выбор включений для дальнейших исследований методами микротермометрии. Размер включений, доступных для исследования – **10 *n мкм.**
- ✓ Пластинки снимаются с покровного стекла, промаркированные фрагменты пластинок с включениями отправляют на микротермометрические (и другие) исследования

Требования к образцам, прободоготовка



Двусторонне-полированные пластинки

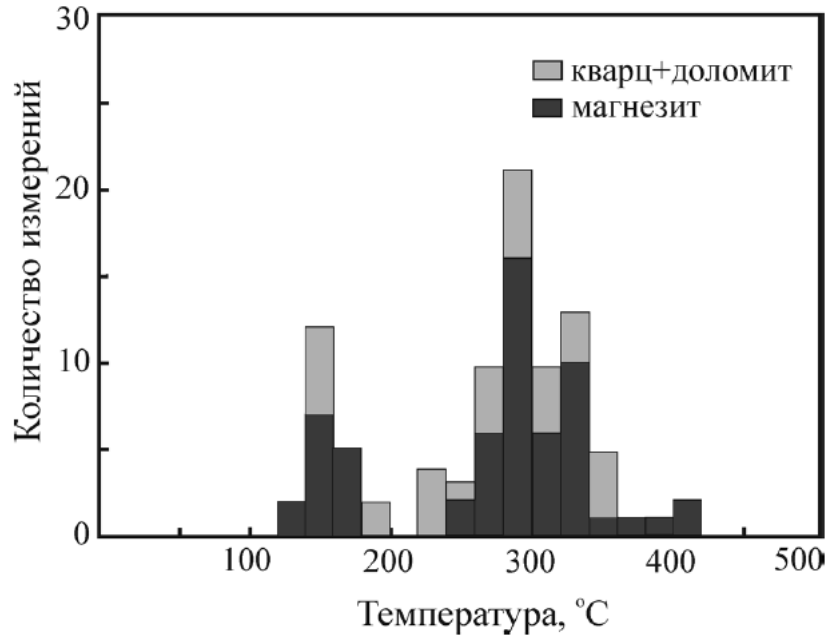
Представление результатов микротермометрических исследований

Таблица 1. Сводные данные микротермометрического изучения флюидных включений

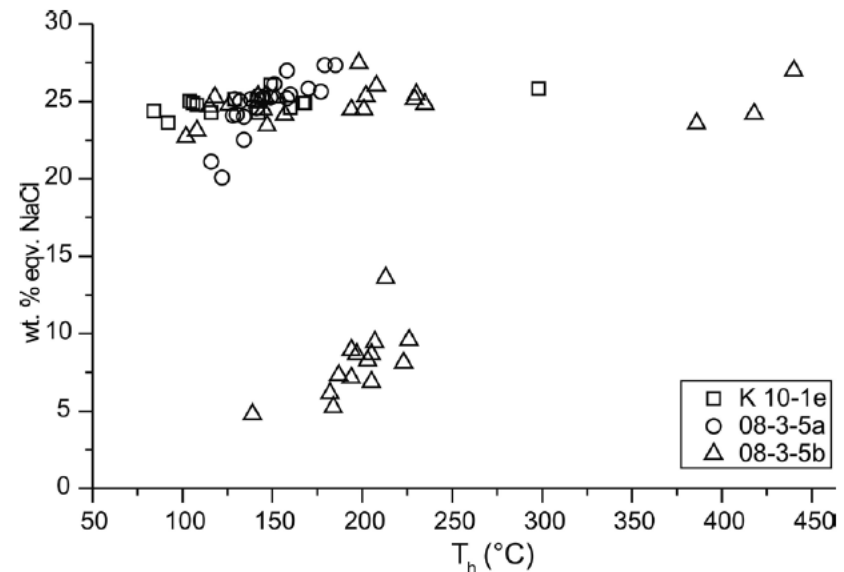
Типы включений	Состав включений	T_h , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_{mi} , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_e , $^{\circ}\text{C}$	Масс. % экв. NaCl	T_{mc} , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_{hc} , $^{\circ}\text{C}$ (n)
Чистые водные и слабоми- нерализованные водные	$\text{H}_2\text{O} + \text{соль}$	126–402 (89)	0/–10 (26)	–	0–13.9	–	–
Водно–солевые (рассоль- ные)	$\text{H}_2\text{O}–\text{CaCl}_2$ $\text{H}_2\text{O}–\text{MgCl}_2$ $\text{H}_2\text{O}+\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2+$ (KCl, NaCl, NaHCO_3)	150–400 (36)	–10/–28 (12)	–50 –32/–33 –53(–40/–46)	>15	–	–
Водно–углекислые	$\text{H}_2\text{O}–\text{CO}_2$	260 (3)	0/–1 (3)	–	0–1	–56.6/–57 (3)	18–22 (3)
Существенно углекислот- ные	CO_2 (+ CH_4 , N_2)	–	–	–	–	–56.6/–61.7 (12)	4–28 (12)
Углеводородно–азотные	$\text{CH}_4–\text{N}_2$	–	<–150 (4)	–	–	–	–

Примечание. T_h – температура общей гомогенизации включений; T_{mi} – температура конца плавления льда; T_e – температура эвтектики; масс. % экв. NaCl – концентрация солей, выраженная через масс. % NaCl эквивалента; T_{mc} – температура плавления углекислоты; T_{hc} – температура гомогенизации углекислоты; n – количество наблюдений.

Представление результатов микротермометрических исследований



Температуры гомогенизации газовой-жидких включений в магнезите, крупнокристаллическом доломите и синрудном кварце из карагайской пачки саткинской свиты (Карагайский карьер).



Температура гомогенизации (T_h , °C) и солёность (мас. % NaCl экв) в газовой-жидких включениях кварца из трех образцов в экзоконтакте магнезитовой залежи (Карагайский карьер, Саткинское рудное поле).

Методы определения состава включений

Состав газовой фазы

КР-спектроскопия (неразрушающий)

- определение смещения частоты излучения, проходящего через газовую смесь (взаимодействие фотонов с молекулярными орбиталями газов)

Качественный или полуколичественный

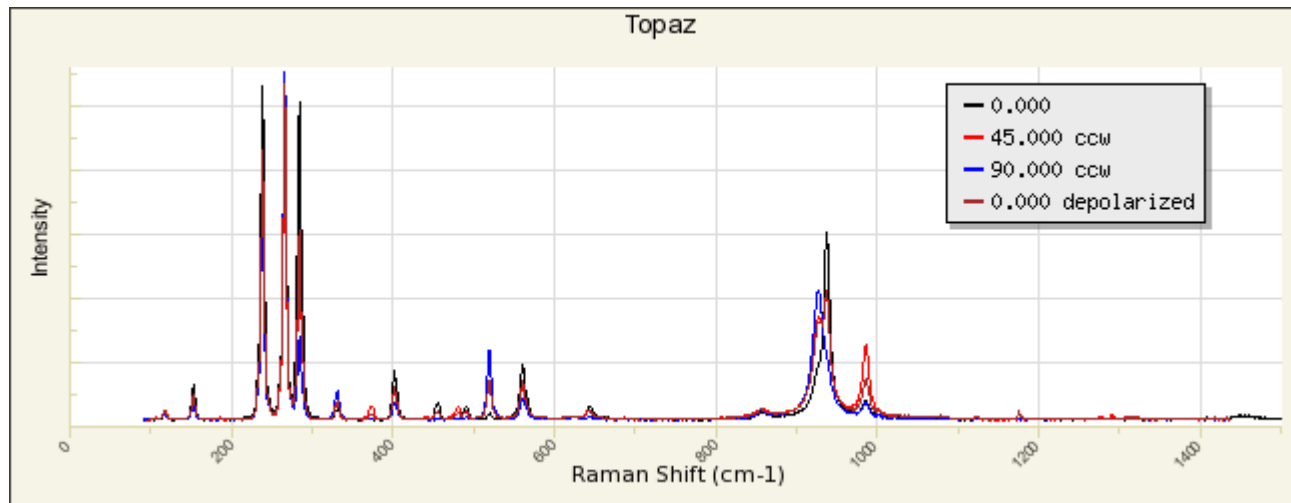
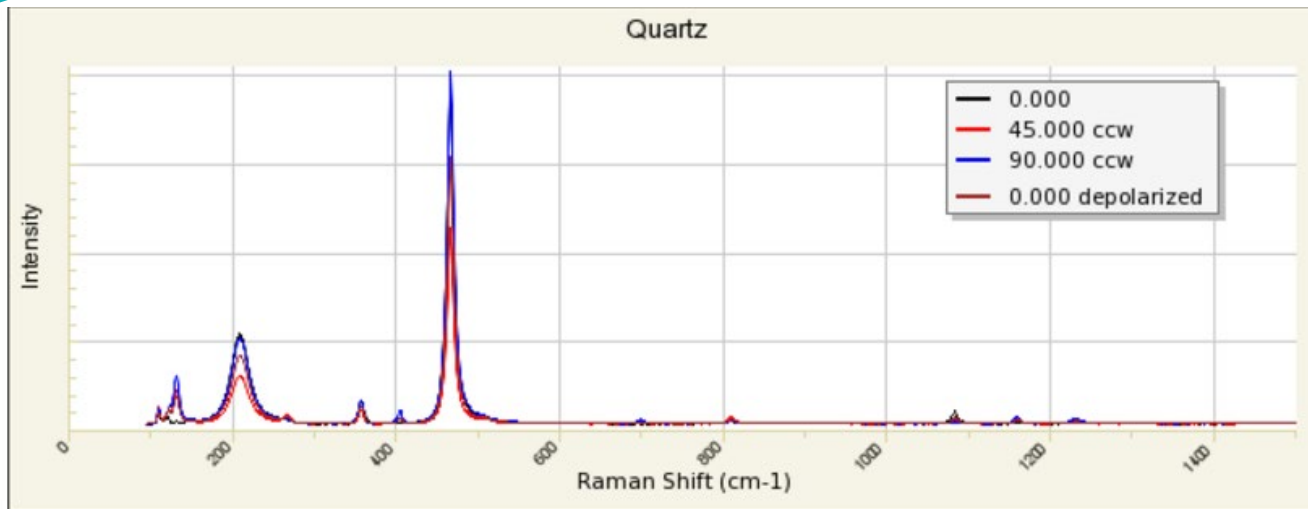
Газовая хроматография (разрушающий)

разделение газовой смеси на специальных поглотителях

Количественный

Определение H_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2 , углеводородов

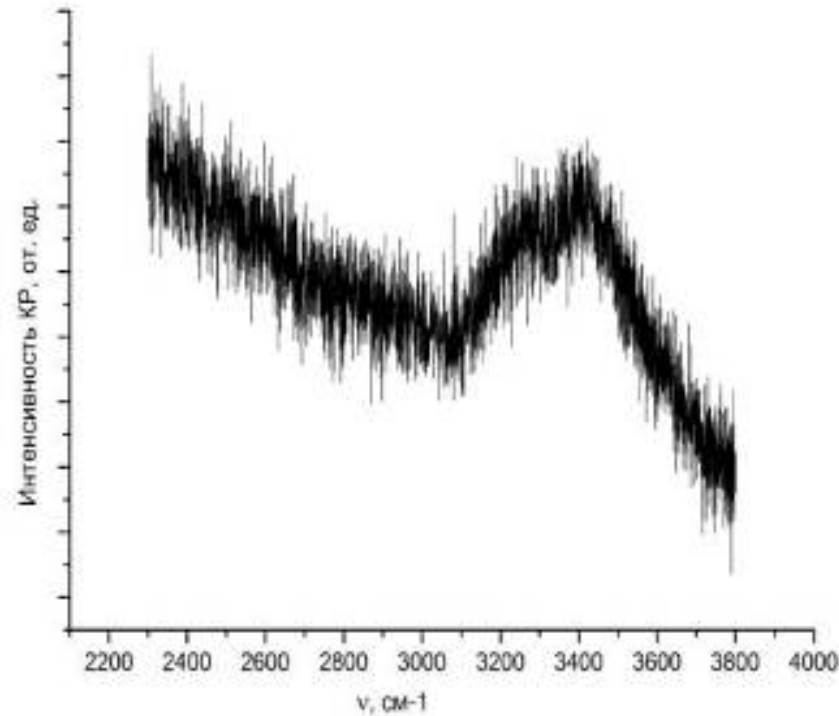
КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений



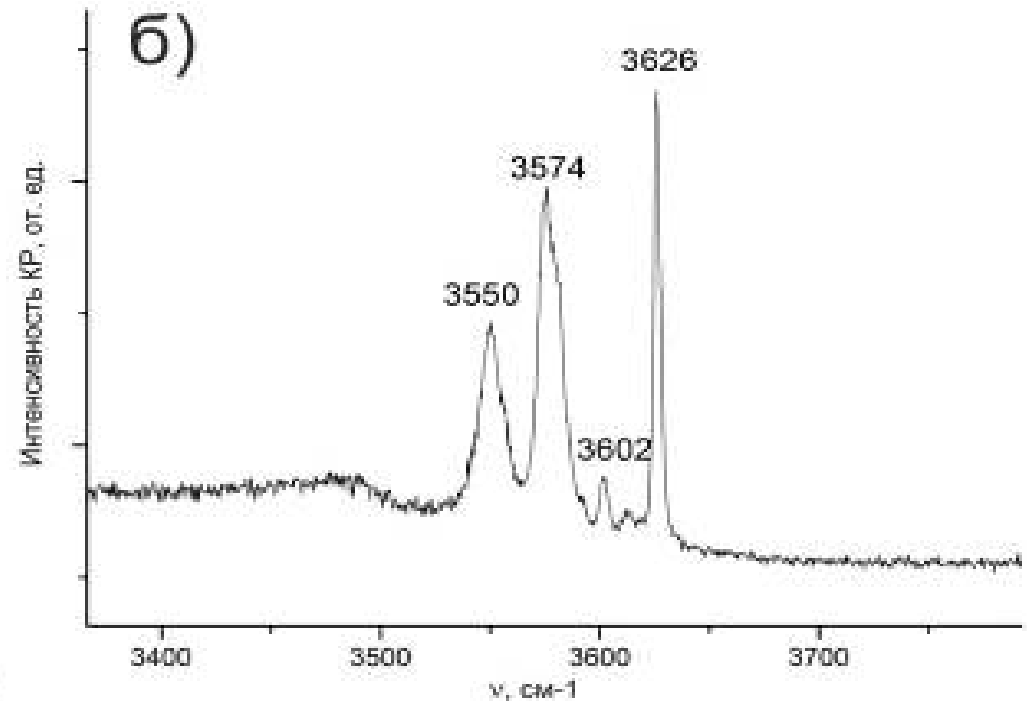
Спектры силикатных минералов лежат в диапазоне до 1400 cm^{-1}

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

колебания воды, ОН – группы и газов лежат в диапазоне $2000-4000\text{ см}^{-1}$.



КР- воды во включении



КР- спектр ОН группы

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

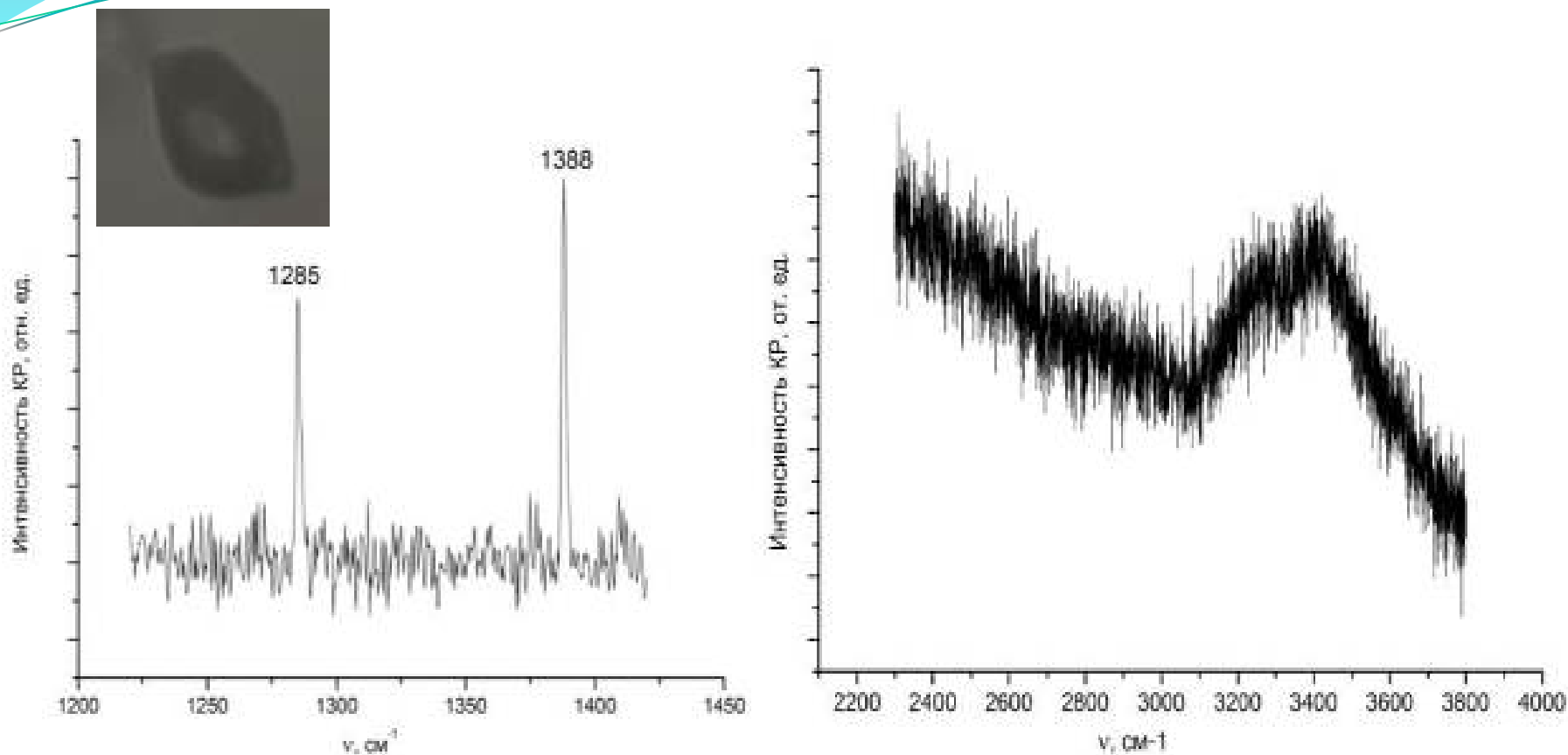
колебания воды, ОН – группы и газов лежат в диапазоне **2000-4000 см⁻¹**.

Характеристические линии наиболее распространенных компонентов

включений:

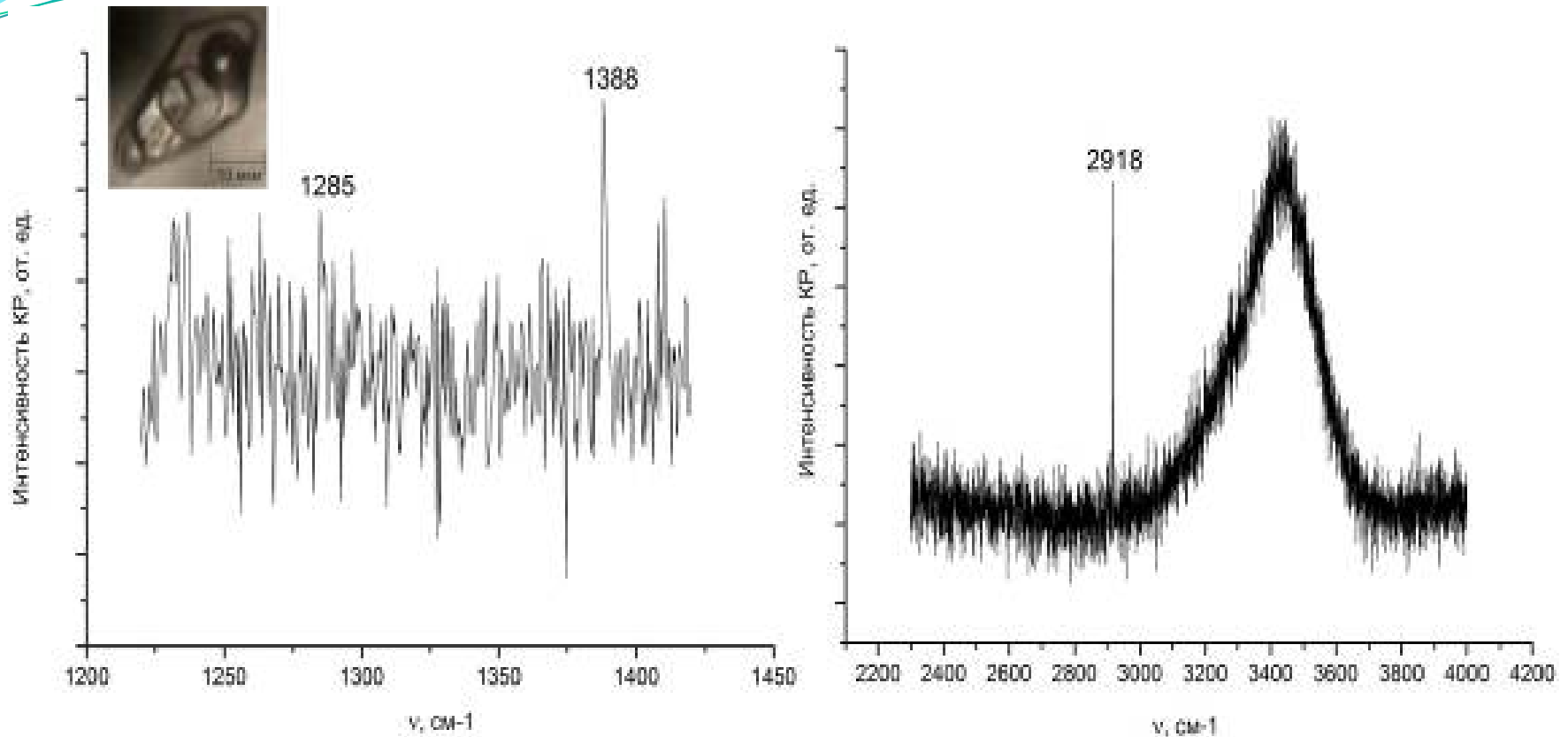
Соединение	Частота пика
SO ₄ ²⁻	983
SO ₂	1151
¹² CO ₂	1285; 1388
¹³ CO ₂	1285; 1370
O ₂	1555
CO	2143
N ₂	2331
HS ⁻	2574
H ₂ S ж	2580
H ₂ S г	2611
CH ₄	2917
H ₂ O ж	3219*
NH ₃	3336
H ₂ O г	3657*
H ₂	4156
* - (широкий пик в несколько сотен см-1)	

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений



КР- спектры включения с CO₂

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений



КР- спектры многофазового включения с CH_4 и CO_2

Методы определения состава включений

Состав кристаллических фаз

Инфракрасная спектроскопия (ИК и FTIR) (неразрушающий, точечный)

- Определение степени поглощения света в инфракрасном диапазоне частот, возникающего в результате взаимодействия фотонов с молекулярными орбиталями молекул и атомов в кристаллах и стеклах.

Качественный и полуколичественный

Определение содержаний H_2O и CO_2

Рамановская спектроскопия (неразрушающий, точечный)

- Определение смещения длины волны света, проходящего через стекло или кристалл (взаимодействие фотонов с молекулярными орбиталями атомов в решетках кристаллов и стекол)

Полуколичественный

Определение содержания H_2O

Анализ вскрытых включений методом электронной микроскопии (REM) (разрушающий)

- Определение содержаний хим.элементов от Na до U по характеристическому рентгеновскому излучению

- Валовый анализ всех фаз включения

Лазерная абляция (LA) (разрушающий)

- Вещество выжигается с поверхности образца лазером и отправляется в масс-спектрометр

- Возможность изотопного анализа!

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

Частоты колебаний, характерные для силикатных минералов лежат в диапазоне 200-1500 см⁻¹.

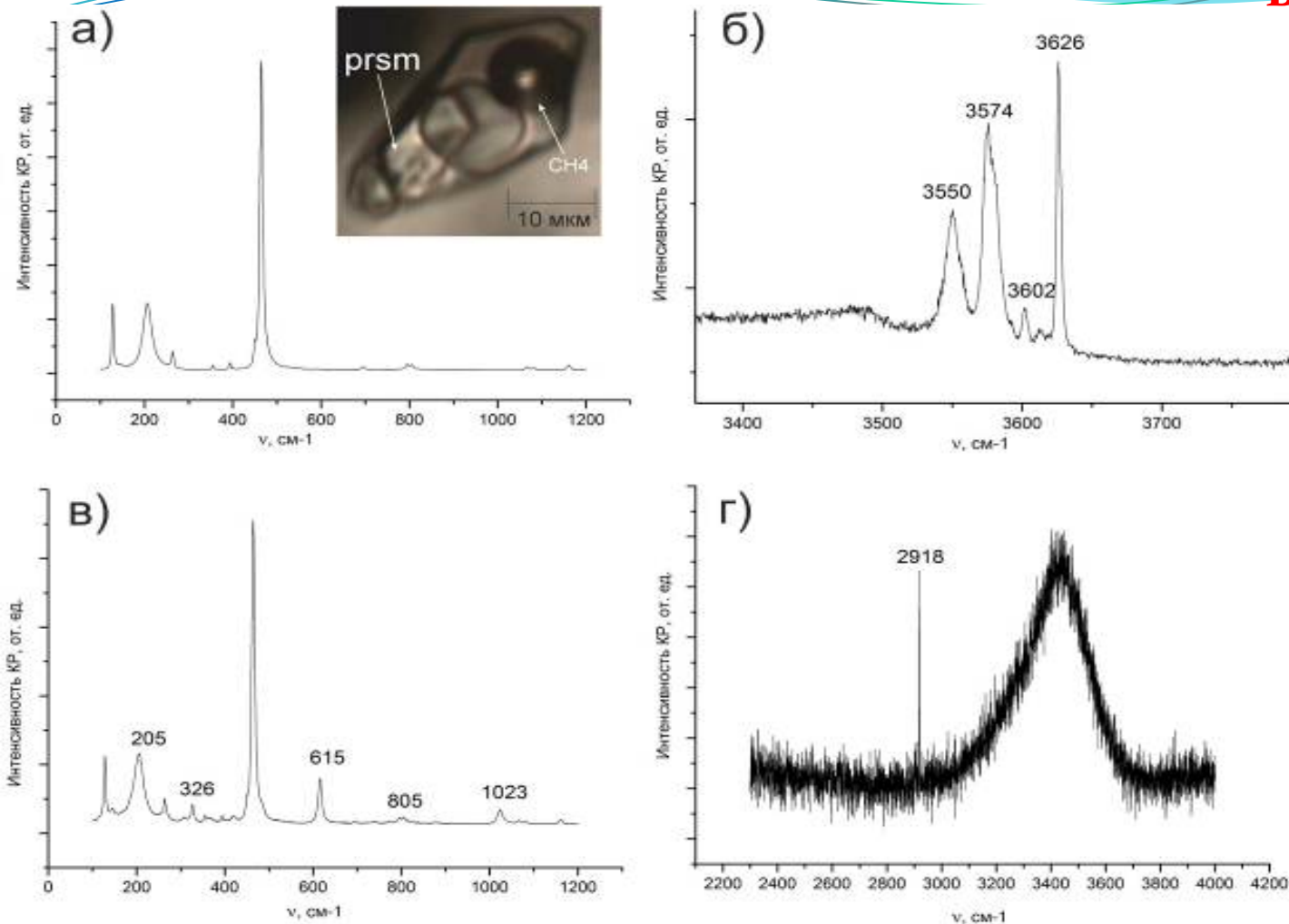
Частоты, характерные для рамановских спектров наиболее распространенных дочерних кристаллов флюидных включений

Минерал	Частоты					
Карбонаты						
Арагонит	152	209	710	1089		
Кальцит	156	283	711	1085		
Магнезит		329	738	1094		
Доломит	176	299	725	1097		
Нахколит			684	1046	1266	
Сульфаты						
Ангидрит		515	628	674	1 015	
Гипс	492	623	671	1006	3250	3500
Барит	460			988		
Фосфаты						
Апатит	966					

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

Рамановский спектр=> **колебания**, при которых меняется поляризуемость, при колебаниях связей в ионных кристаллах она меняется слабо, а у некоторых колебаний вообще не меняется, вследствие чего интенсивность рамановских линий слабая

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений



КР- спектры включения с дочерним кристаллом пиросмалита
а) минерала-хозяина (кварц); б) пиросмалита, ОН-группа; в) пиросмалита; г) газового пузырька с метаном

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

Геология и геофизика, 2000, т. 41, № 2, с. 194—206

УДК [550.41:553.2]:54

ПЕРВАЯ НАХОДКА САССОЛИНА (H_3VO_3) ВО ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В МИНЕРАЛАХ

С. З. Смирнов, И. С. Перетяжко*, В. Ю. Прокофьев*, В. Е. Загорский*, А. П. Шебанин

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

* Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

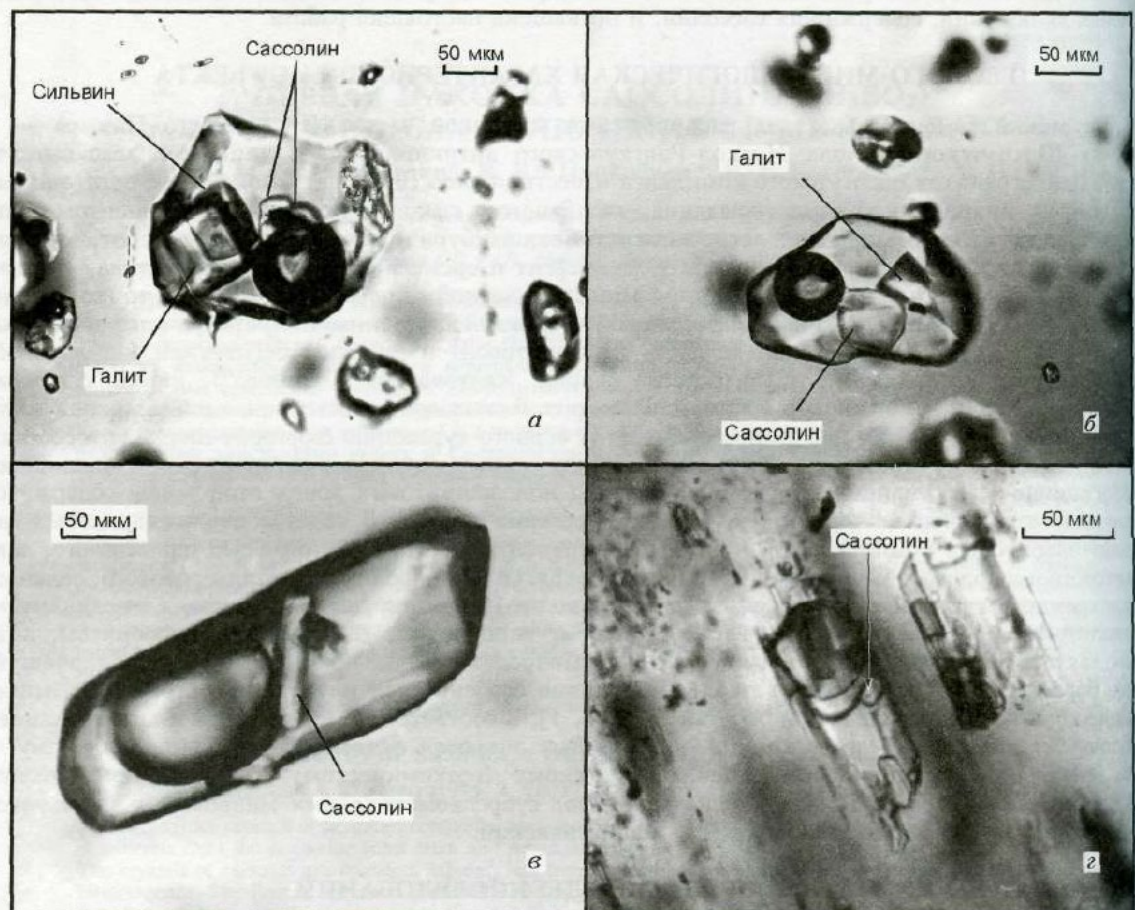


Рис. 1. Флюидные включения разных типов (пояснения в тексте), содержащие сассолин, минералах пегматитов жилы Мика и Амазонитовая.

КР-спектроскопия (рамановская) флюидных включений

Геология и геофизика, 2000, т. 41, № 2, с. 194—206

УДК [550.41:553.2]:54

ПЕРВАЯ НАХОДКА САССОЛИНА (H_3VO_3) ВО ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В МИНЕРАЛАХ

С. З. Смирнов, И. С. Перетяжко*, В. Ю. Прокофьев*, В. Е. Загорский*, А. П. Шебанин

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

* Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

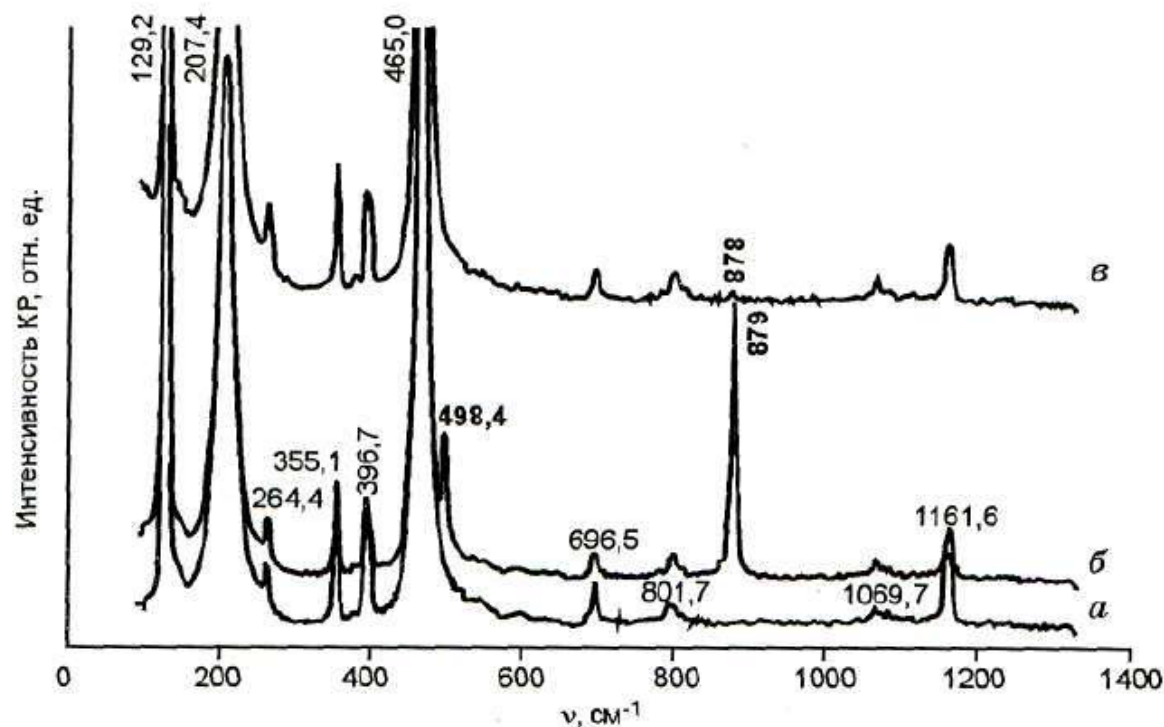
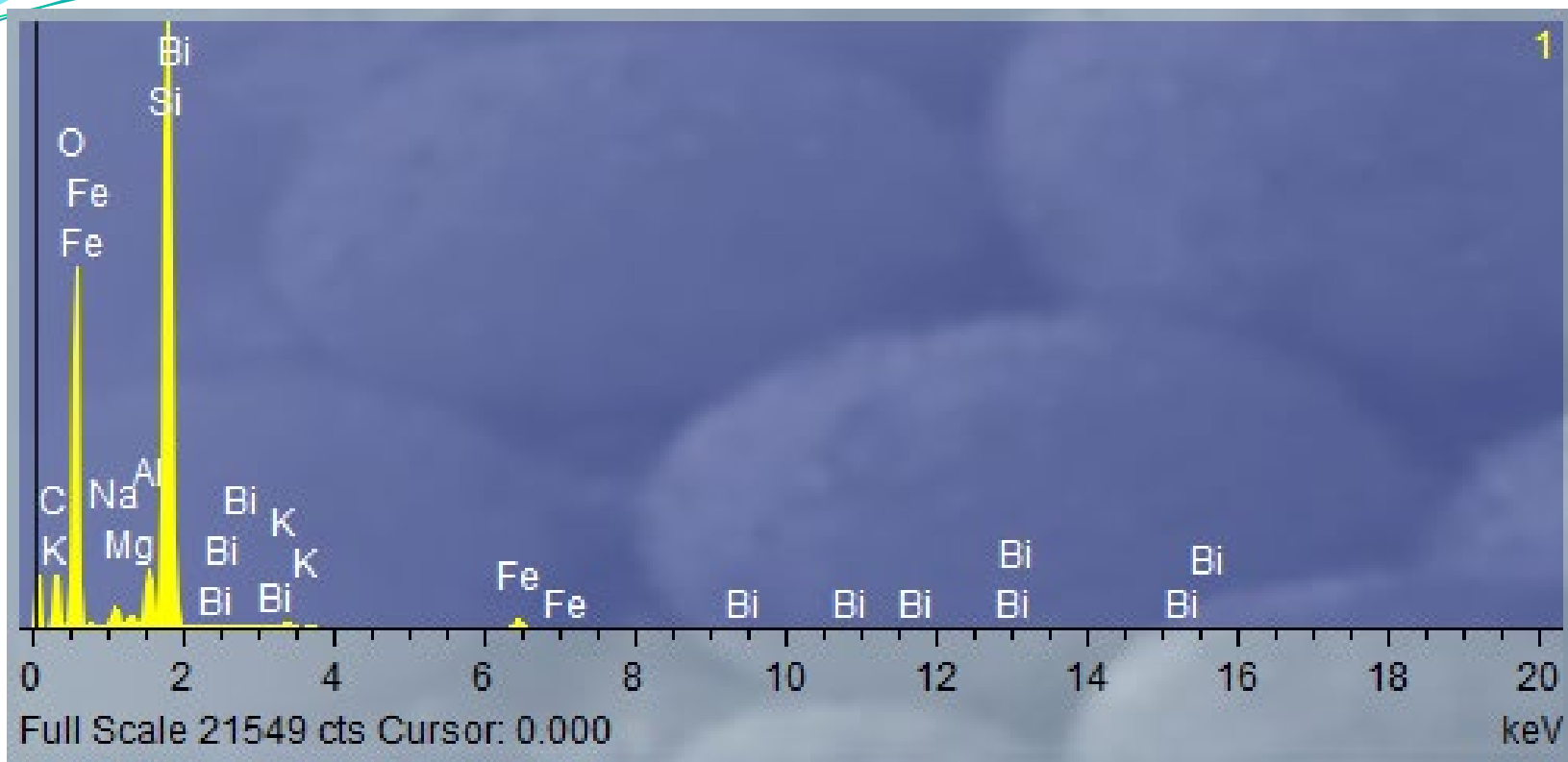
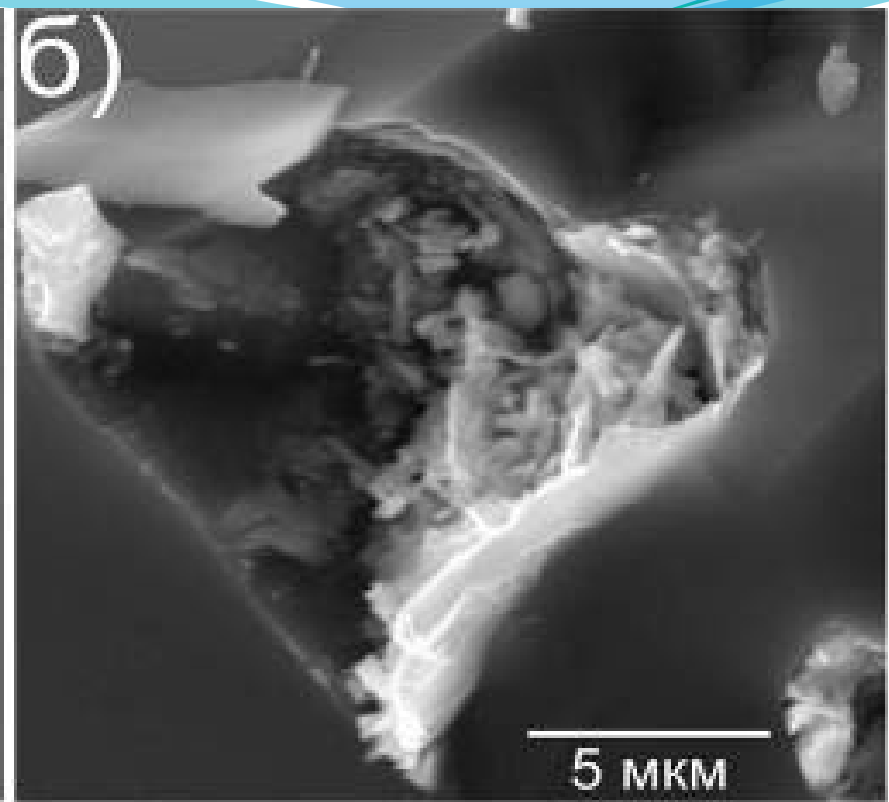
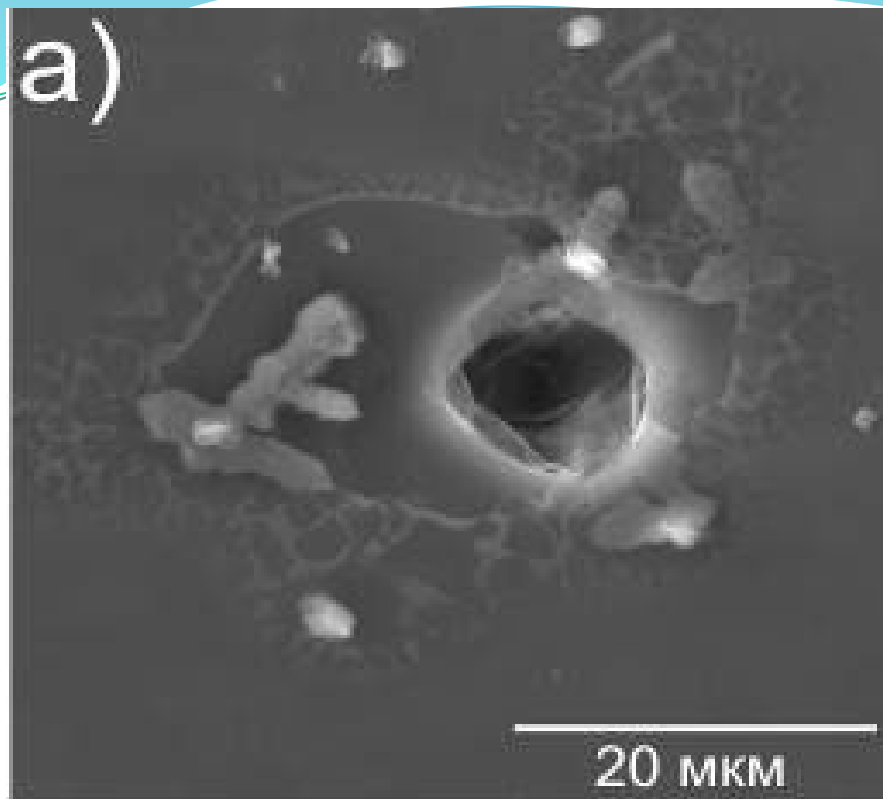


Рис. 3. КР-спектры минерала-хозяина, раствора и сассолина во включении из кварца КУК-14ПЛ.

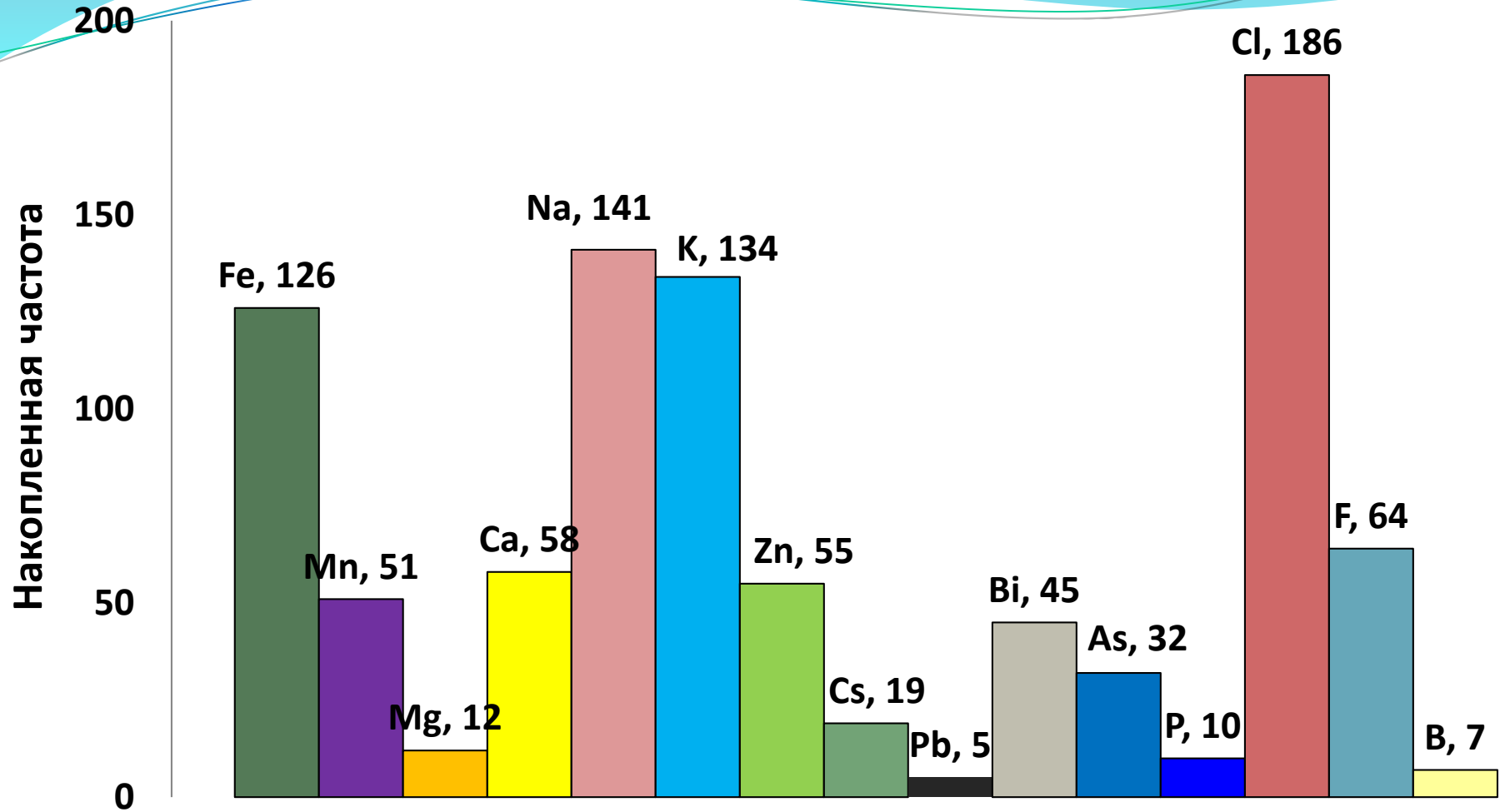
а — спектр кварца вблизи включения; б — спектр дочернего сассолина, в — спектр раствора включения (многоканальный спектрометр Triplemate Spex). Жирным шрифтом выделены волновые числа линий ортоборной кислоты.

Анализ вскрытых включений

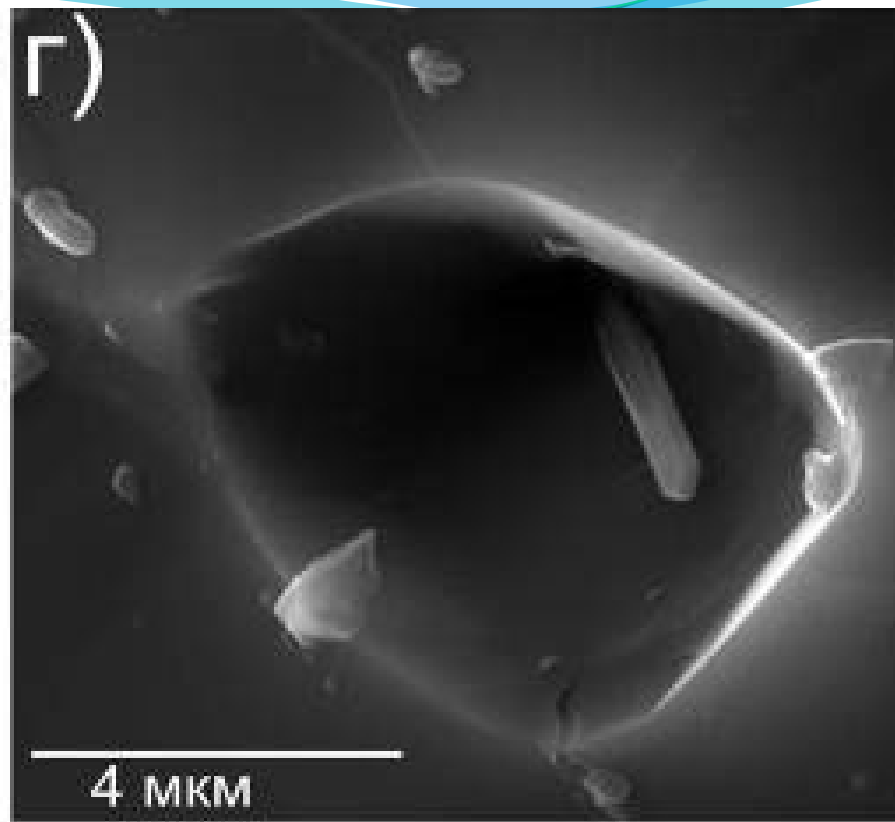
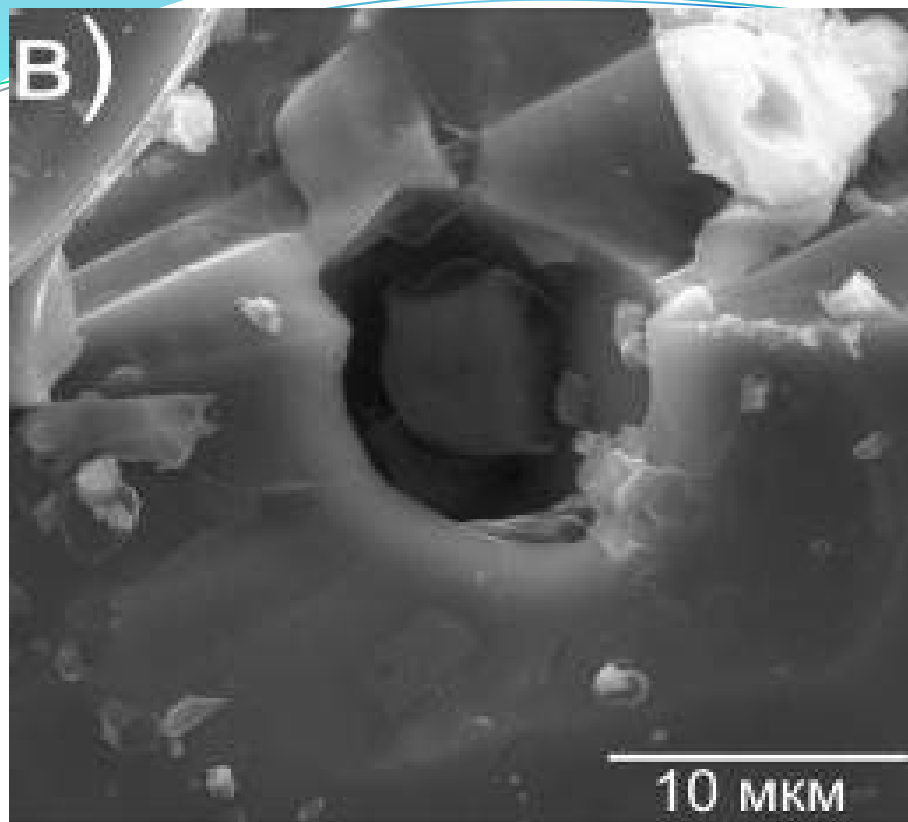




а) разлив вокруг включения, содержащий соли, выпавшие из раствора включения при его вскрытии; б) скелетные кристаллы хлоридов As, Th и Bi, кристаллизовавшиеся после вскрытия включения

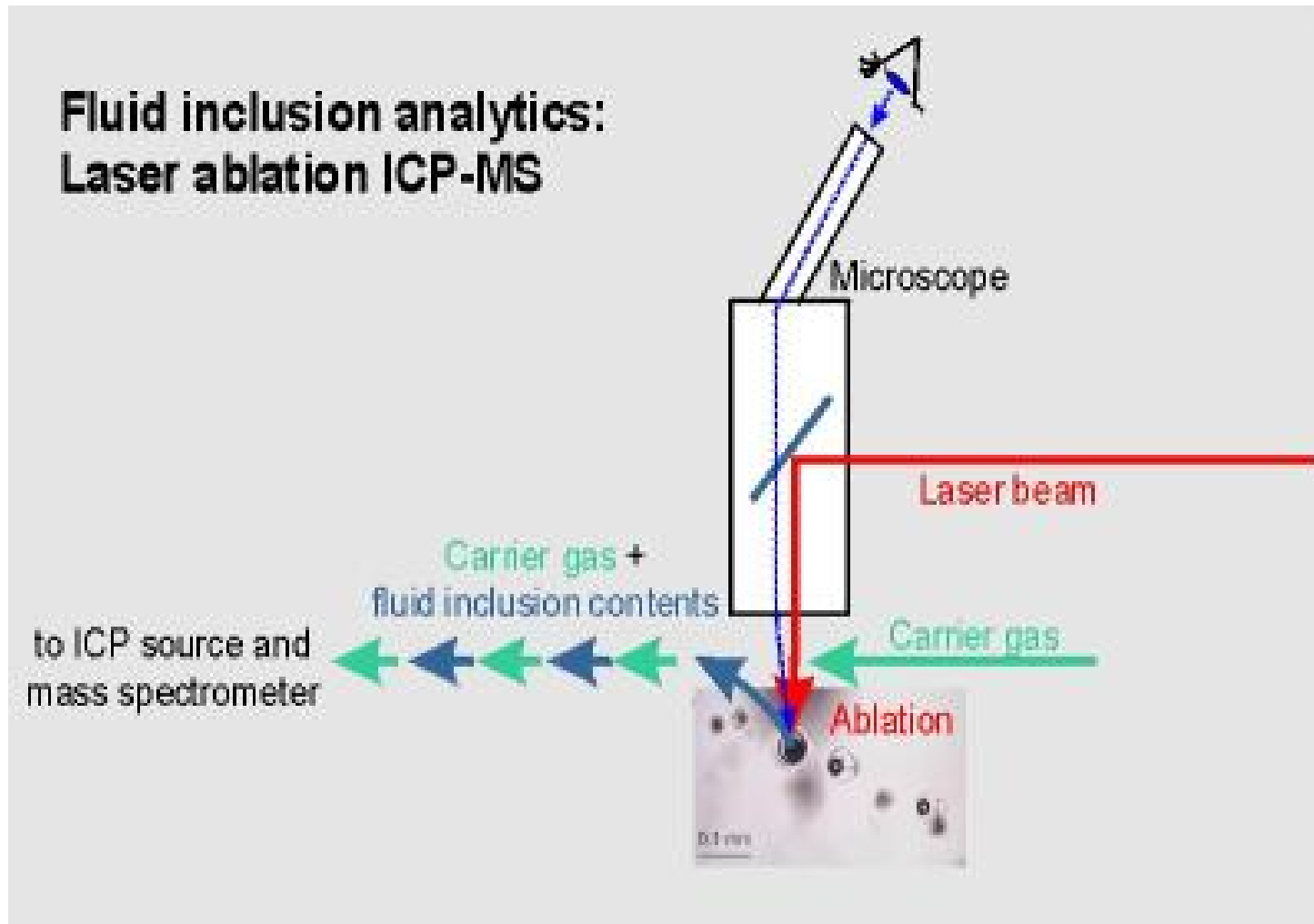


Компоненты растворов, обнаруженные во вскрытых включениях кварца цвиттеров (приведены абсолютные частоты встречаемости компонентов). Изучено около 200 вскрытых включений.



в) дочерний кристалл хлорида Fe во включении; г) топаз, захваченный включением в процессе роста

Определение состава включений методом лазерной абляции (LA)



Лазером выжигается кратер диаметром 5-100 мкм, затем материал включения отправляется в масс-спектрометр.

* Возможность изотопного анализа

Определение состава включений методом лазерной абляции (LA)

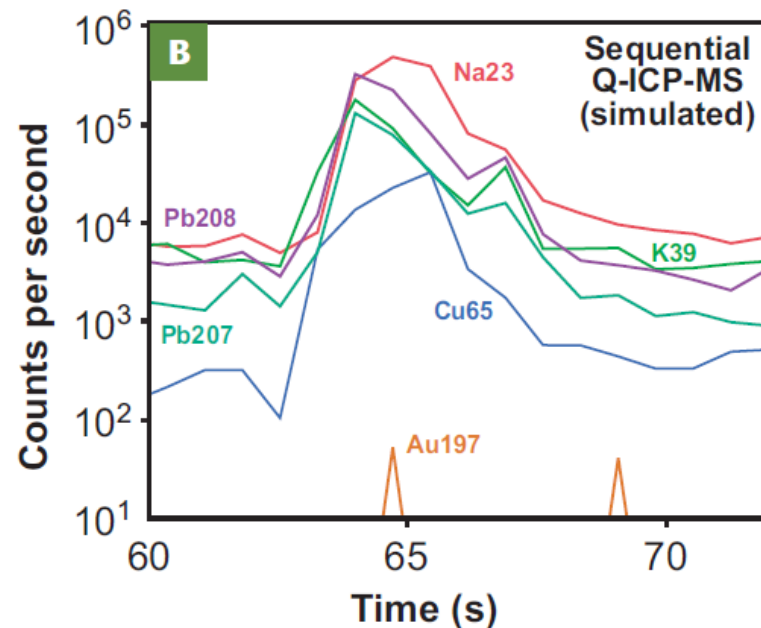
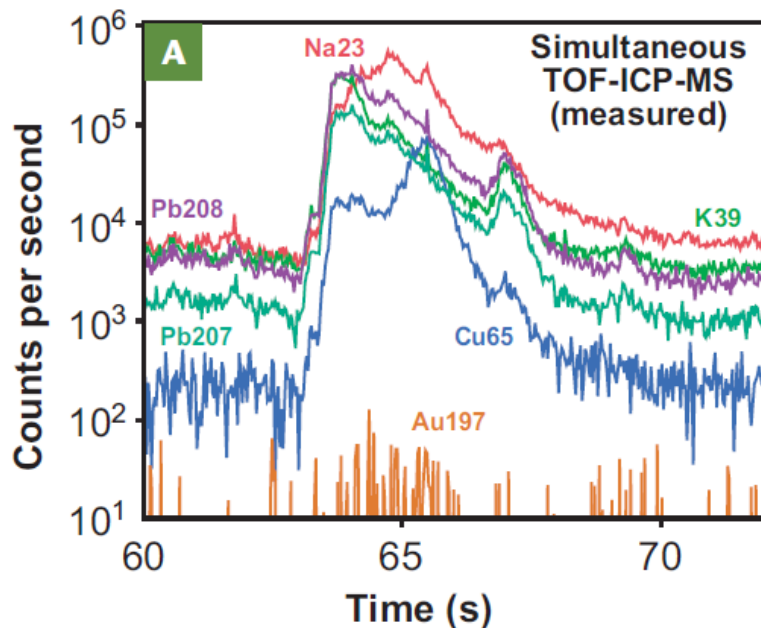


FIGURE 1 Time-resolved transient LA-ICP-MS signals of a single fluid inclusion, comparing (A) selected data collected simultaneously for all masses between ^{23}Na and ^{238}U using the new time-of-flight (TOF) ICP-MS of TOFWERK GmbH (Thun, Switzerland) with (B) a synthetic signal simulating the acquisition of all 24 elements detected in this fluid inclusion by TOF.

Plot B shows the typical time resolution of sequential scanning by quadrupole ICP-MS. To achieve quantifiable signals by laser ablation quadrupole ICP-MS, inclusion analysts are forced to restrict acquisition from 6 to 12 elements only. The TOF-ICP-MS signal shows much better time resolution and detection of element present in low concentrations, such as Au.

Методы определения состава включений

Состав водного раствора

Метод водных вытяжек (валовый, разрушающий)

определение веществ, растворенных в дистиллированной воде, при растирании в ней зерен, содержащих включения

Полуколичественный

Элементы: K, Na, Cl, SO_4 , CO_3 , РЗЭ, некоторые рудные металлы

Масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы (ICP-MS)

разрушающий)

- Определение элементного состава плазмы (валовый и точечный (лазерная абляция))

Полуколичественный

Элементы: от Li до U, сложности с определением легких элементов

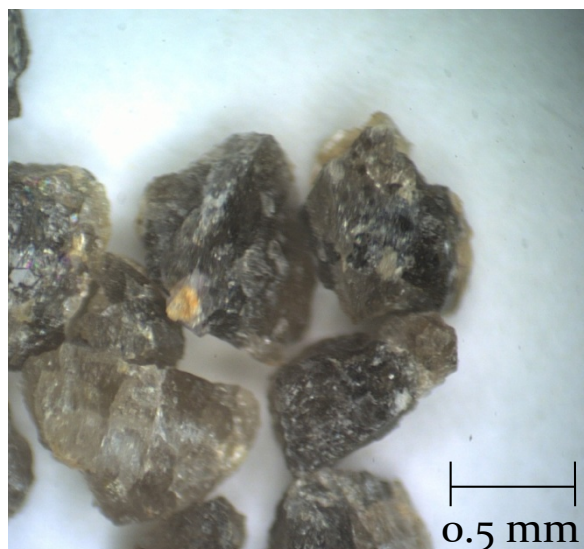
Рамановская спектроскопия (неразрушающий)

- Определение смещения длины волны света, проходящего через ионный раствор (взаимодействие фотонов с молекулярными орбиталями комплексных ионов)

Качественный анализ, определение только комплексных ионов с существенной долей ковалентности связей



Кварц 1 генерации



Кварц 2 генерации

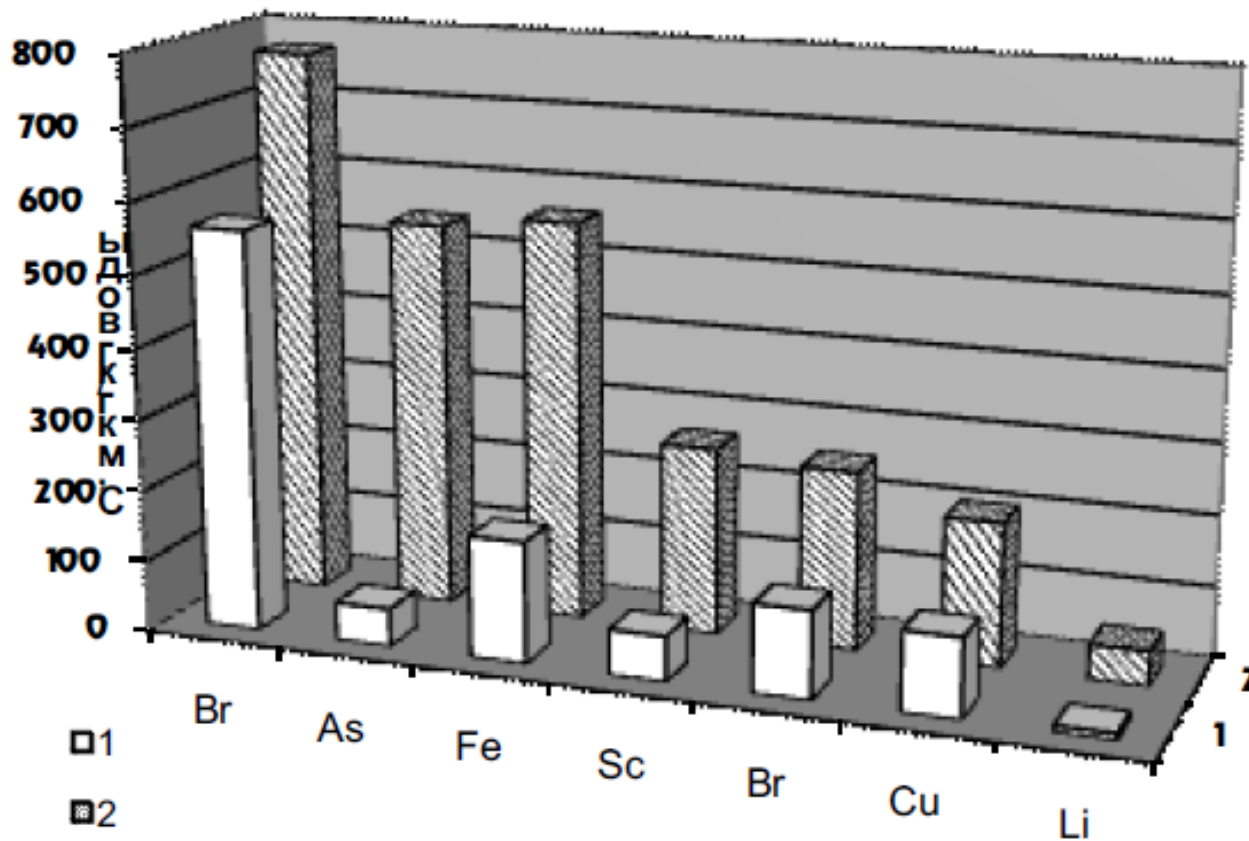


Нарастание кварца 2 на
кварц 1

Монофракции кварца, использованные для анализа водных вытяжек

Главные компоненты водных вытяжек

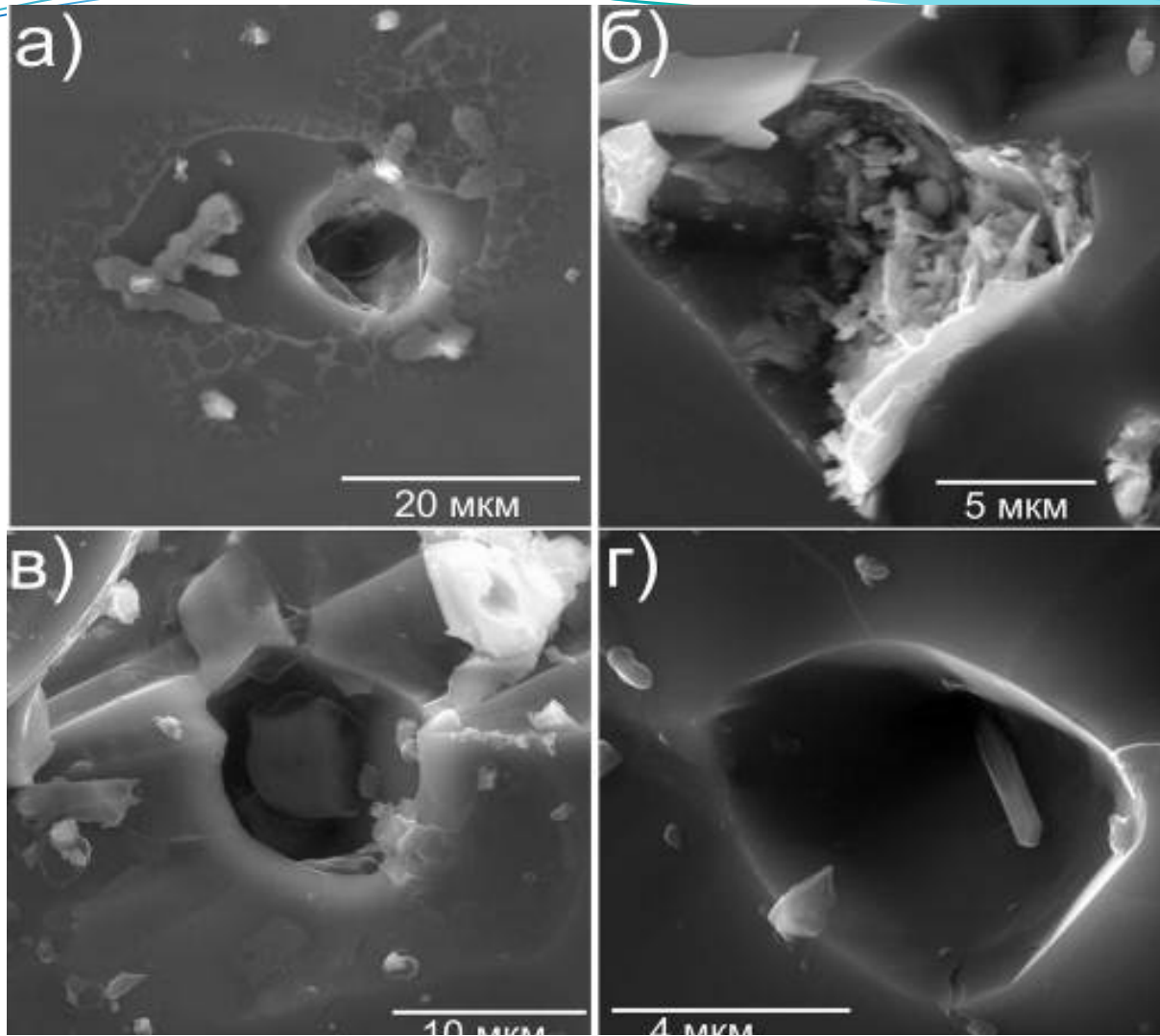
Главные компоненты водных вытяжек, г/кг H ₂ O	Образец 2999		Образец 3279		Образец 3647	
	Кварц-1	Кварц-2	Кварц-1	Кварц-2	Кварц-1	Кварц-2
CO ₂	9,4	12,2	6,9	4,4	7,5	6,8
CH ₄	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0
Cl	17,5	16,8	20,4	8,9	36,2	34,4
SO ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HCO ₃	84,9	78,5	83,1	88,8	126,8	116,0
Na	37,0	37,2	39,4	32,0	64,6	60,6
K	8,8	5,4	7,5	12,4	7,6	7,4
Ca	0,3	-	0,6	-	1,7	0,8
Mg	0,46	0,14	0,12	-	0,28	0,26



Повышенные давления и высокие концентрации Li, Rb, В – свидетельства глубинного источника флюида и его связи с гранитоидным магматизмом

Рис. 3. Диаграмма концентраций некоторых элементов в растворе включений в кварце разного типа: незолотоносный кварц (1) и золотоносный кварц (2).

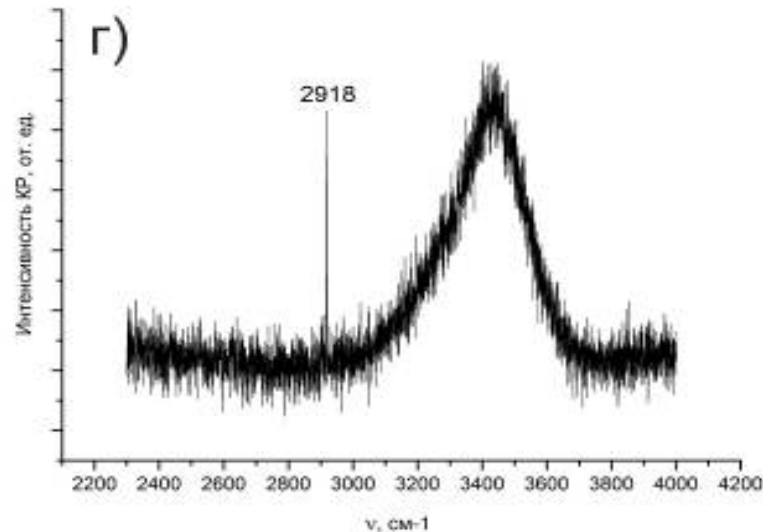
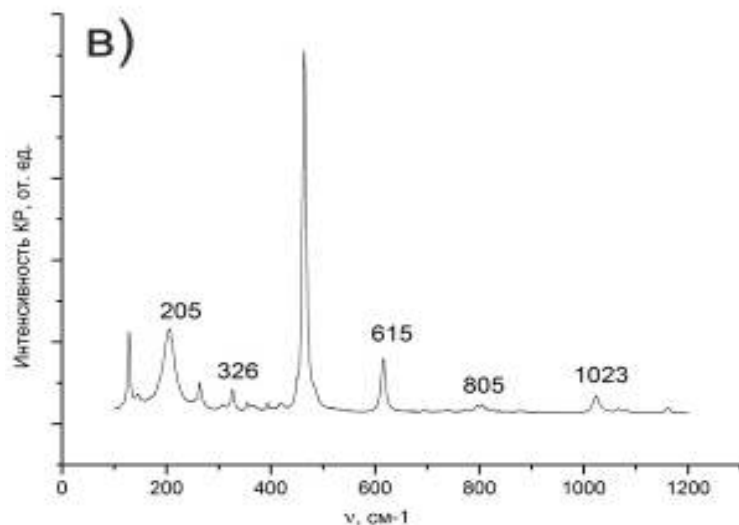
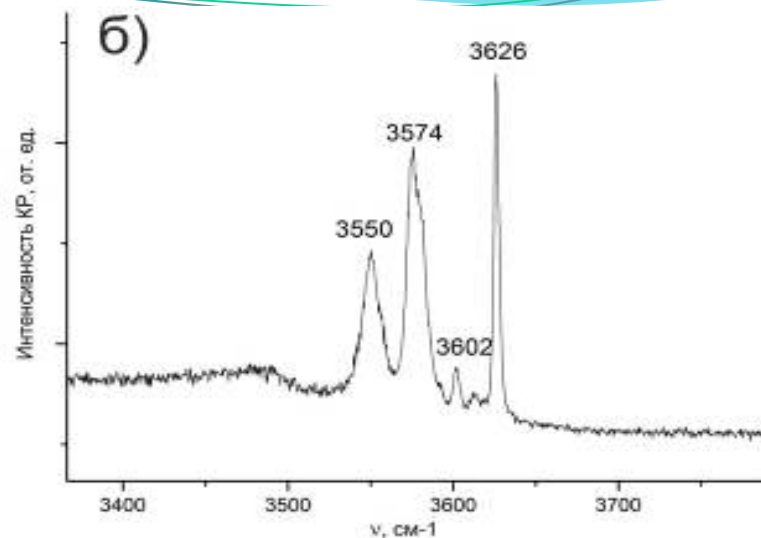
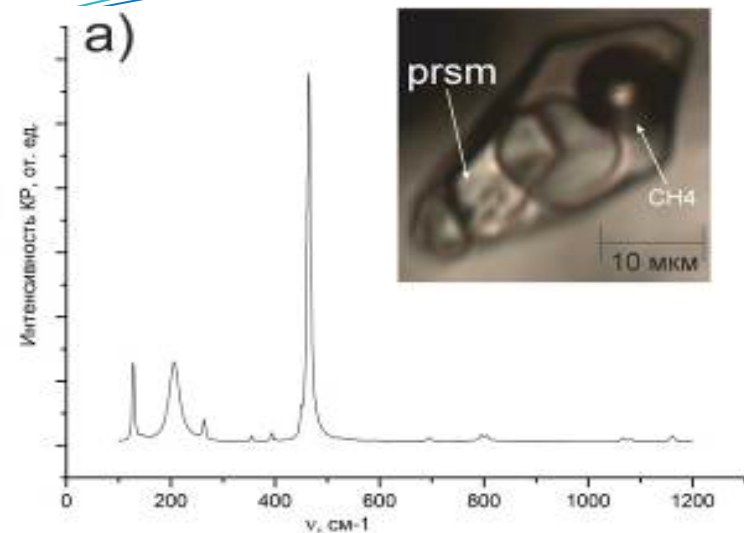
Электронная микроскопия флюидных включений



Типы веществ во вскрытых включениях:

- а) разлив вокруг включения, содержащий соли, выпавшие из раствора включения при его вскрытии;
- б) скелетные кристаллы хлоридов As, Th и Bi, кристаллизовавшиеся после вскрытия включения;
- в) дочерний кристалл хлорида Fe во включении;

КР-спектроскопия флюидных включений



КР- спектры включения с дочерним кристаллом пиромалита
а) минерала-хозяина (кварц); б) пиромалита, ОН-группа; в) пиромалита; г) газового пузырька с метаном

Применение флюидных включений в геологических науках

Изучение флюидных включений реконструкция физико-химических условий минералообразования

- ✓ Поиск и разведка месторождений полезных ископаемых
- ✓ Определение источников сноса осадочных пород
- ✓ Палеоклиматические реконструкции
- ✓ Геммология
- ✓ Внеземные процессы минералообразования (включения в метеоритах)

Применение флюидных включений в геологических науках. Условия формирования месторождений полезных ископаемых.

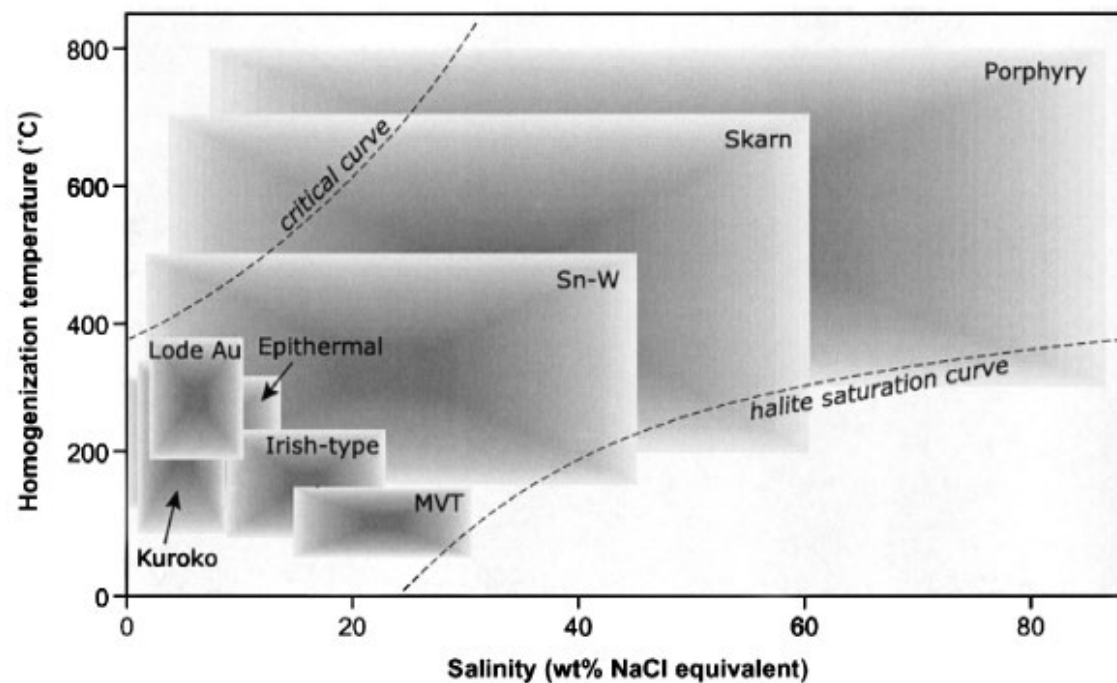


Fig. 5. Summary homogenization temperature–salinity diagram illustrating typical ranges for inclusions from different deposit types. Note that fields should not be considered definitive and compositions exist outside the ranges shown.

MVT (Mississippi Valley Type) - Стратиформные месторождения свинца и цинка

Применение флюидных включений в геологических науках. Условия формирования месторождений полезных ископаемых.

Таблица 1. Сводные данные микротермокриометрического изучения флюидных включений

Типы включений	Состав включений	T_h , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_{mi} , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_e , $^{\circ}\text{C}$	Масс. % экв. NaCl	T_{mc} , $^{\circ}\text{C}$ (n)	T_{hc} , $^{\circ}\text{C}$ (n)
Чистые водные и слабоми- нерализованные водные Водно-солевые (рассоль- ные)	$\text{H}_2\text{O} + \text{соль}$	126–402 (89)	0/–10 (26)	–	0–13.9	–	–
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$	150–400	–10/–28	–50	>15	–	–
	$\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$	(36)	(12)	–32/–33			
	$\text{H}_2\text{O}+\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2+$ (KCl, NaCl, NaHCO_3)			–53(–40/–46)			
Водно-углекислые	$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	260 (3)	0/–1 (3)	–	0–1	–56.6/–57 (3)	18–22 (3)
Существенно углекислот- ные	CO_2 (+ CH_4 , N_2)	–	–	–	–	–56.6/–61.7 (12)	4–28 (12)
Углеводородно-азотные	CH_4-N_2	–	<–150 (4)	–	–	–	–

Примечание. T_h – температура общей гомогенизации включений; T_{mi} – температура конца плавления льда; T_e – температура эвтектики; масс. % экв. NaCl – концентрация солей, выраженная через масс. % NaCl эквивалента; T_{mc} – температура плавления углекислоты; T_{hc} – температура гомогенизации углекислоты; n – количество наблюдений.

ЛИТОСФЕРА, 2013, № 2, с. 120–134

УДК 553.22+553.682(470.5)

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ МАГНЕЗИТОВОГО МЕТАСОМАТОЗА НА САТКИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЮЖНО-УРАЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ (ТЕРМОКРИОМЕТРИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

© 2012 г. М. Т. Крупенин*, А. А. Гараева*, Ю. И. Клюкин*,
Ш. К. Балтыбаев**, А. Б. Кузнецов**

Применение флюидных включений в геологических науках. Условия формирования месторождений полезных ископаемых.

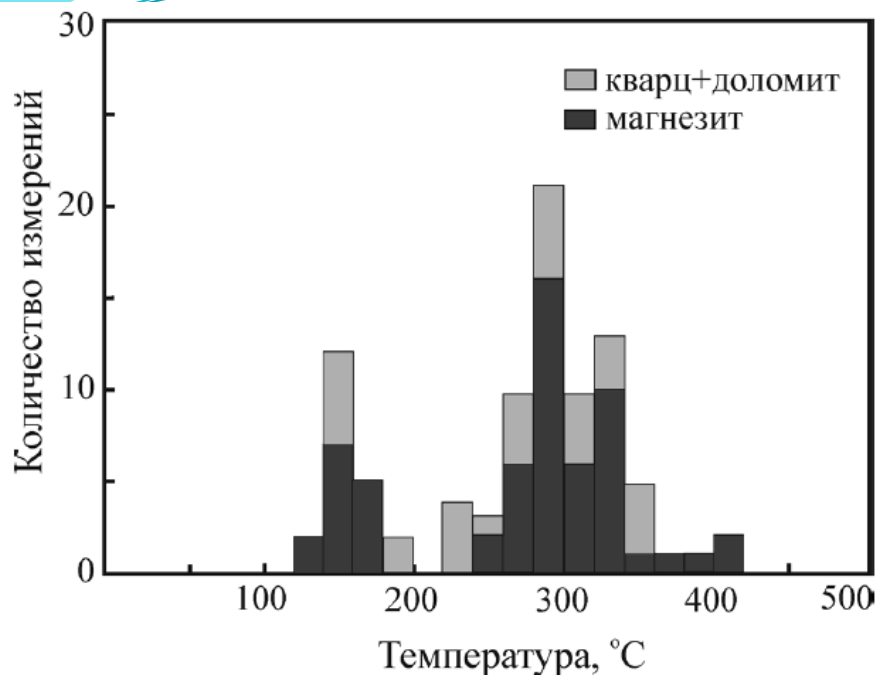


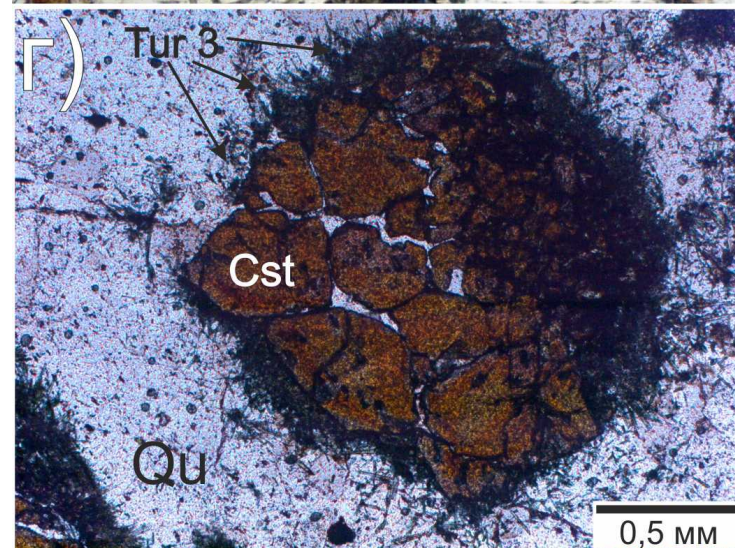
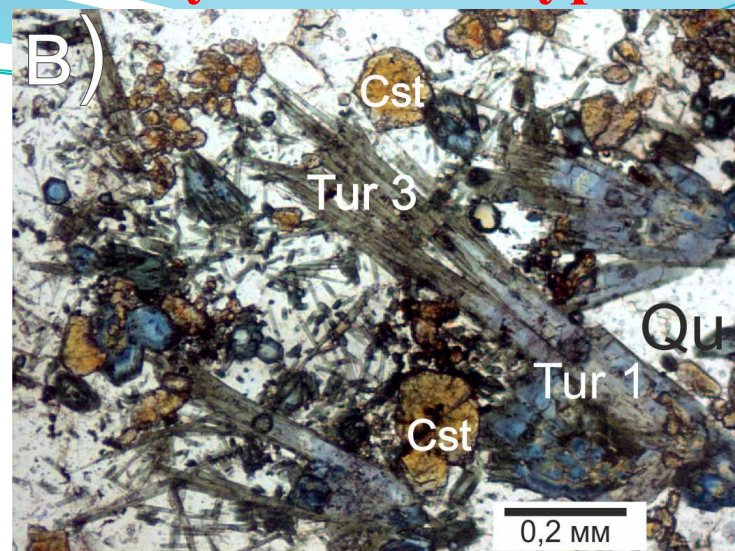
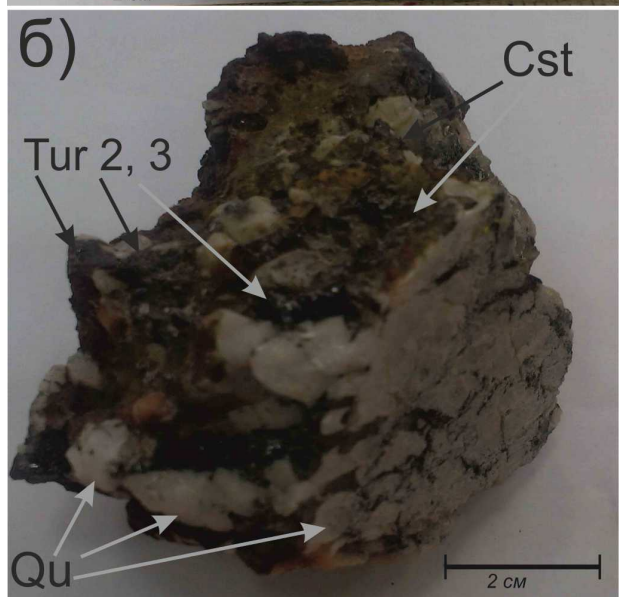
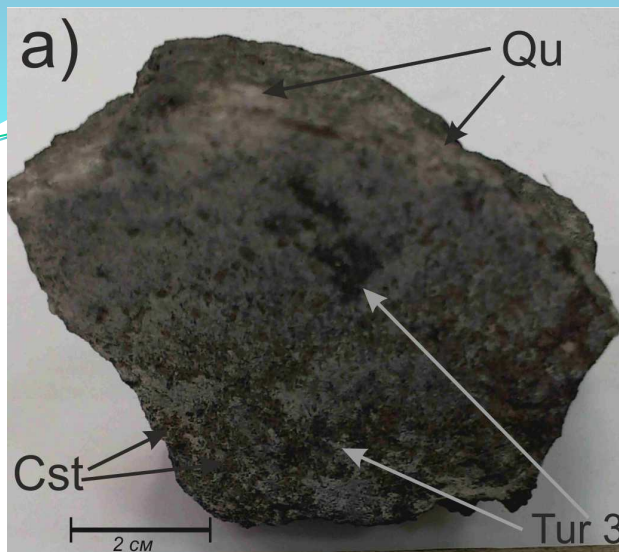
Рис. 2. Температуры гомогенизации двухфазных газовой-жидких включений в магнезите, крупнокристаллическом доломите и синрудном кварце из карагайской пачки саткинской свиты (Карагайский карьер).

ЛИТОСФЕРА, 2013, № 2, с. 120–134

УДК 553.22+553.682(470.5)

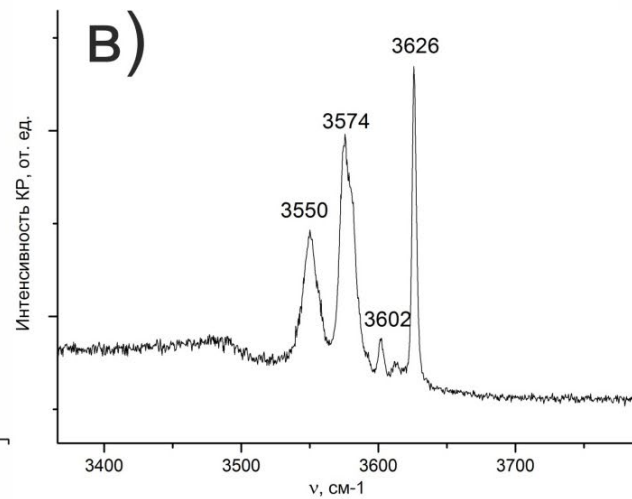
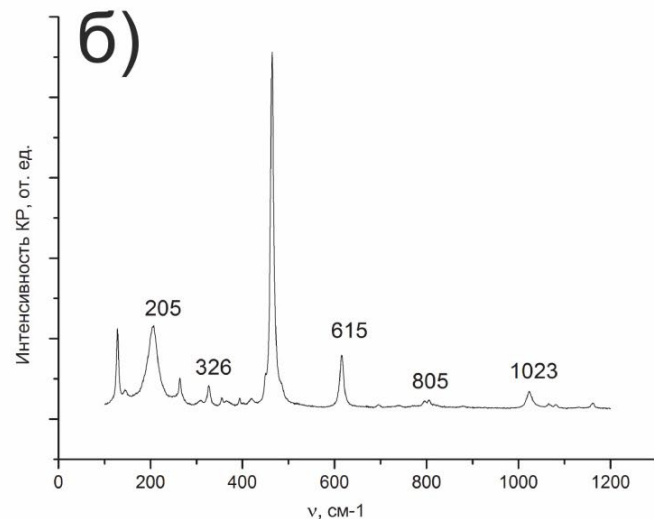
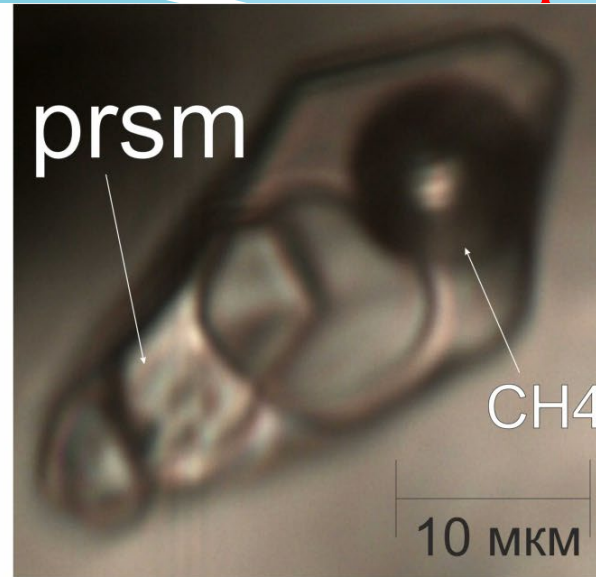
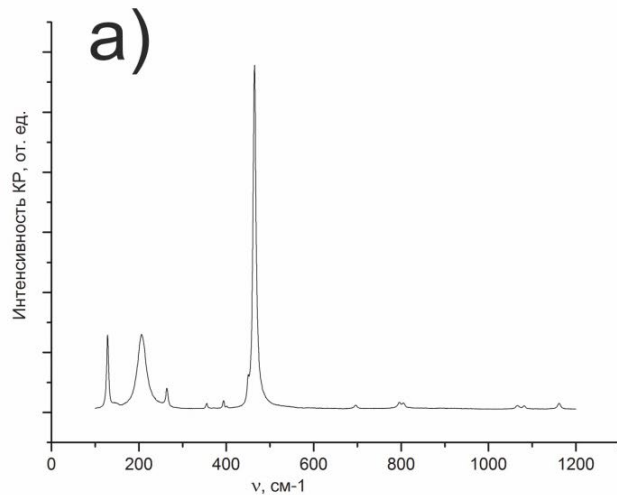
**ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ МАГНЕЗИТОВОГО МЕТАСОМАТОЗА
НА САТКИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЮЖНО-УРАЛЬСКОЙ
ПРОВИНЦИИ (ТЕРМОКРИОМЕТРИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)**

© 2012 г. М. Т. Крупенин*, А. А. Гараева*, Ю. И. Клюкин*,
Ш. К. Балтыбаев**, А. Б. Кузнецов**



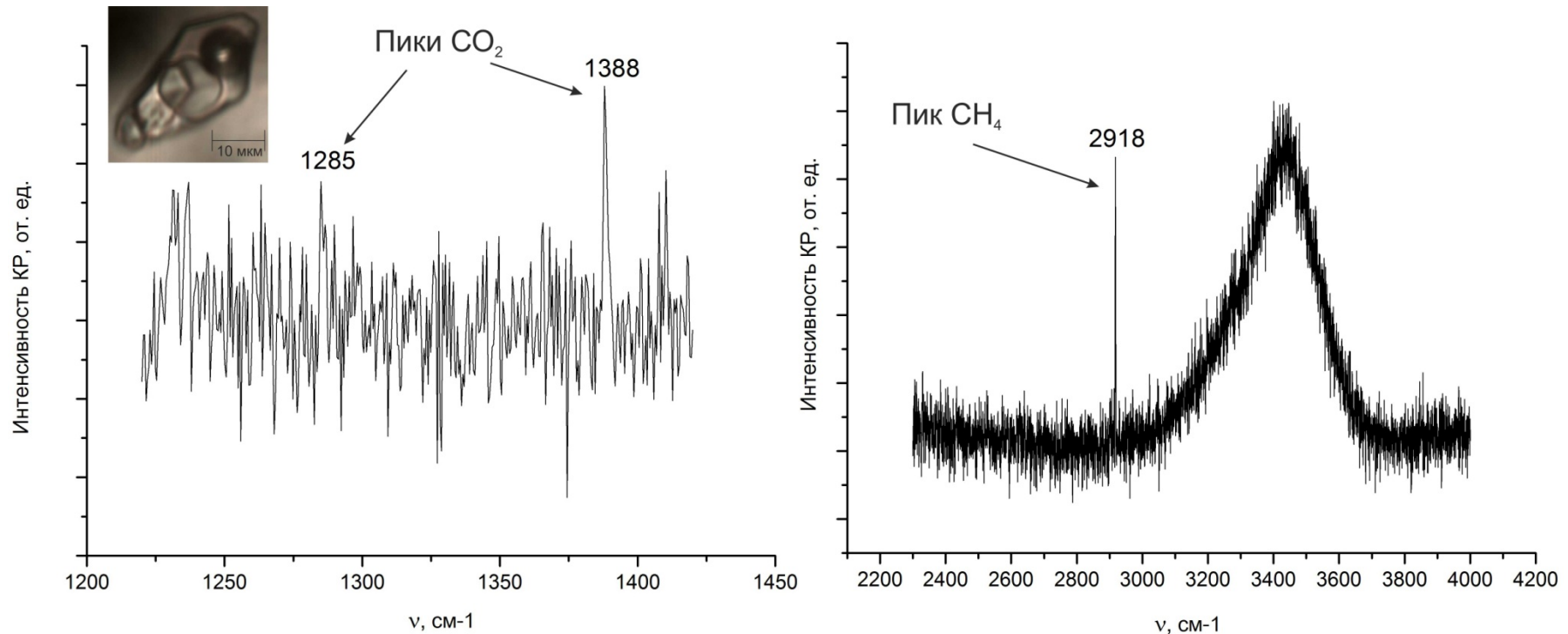
Турмалин-кварцевые жилы с касситеритом:
а) образец 2066,
б) образец 91

Микрофото оловоносных турмалинитов, фото без анализатора:
в) касситерит-турмалин-кварцевая жила 2406;
г) брекчированная турмалин-касситерит-кварцевая жила 92.



КР- спектры включения с пиросмалитом ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}$) $_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH}, \text{Cl})_{10}$:

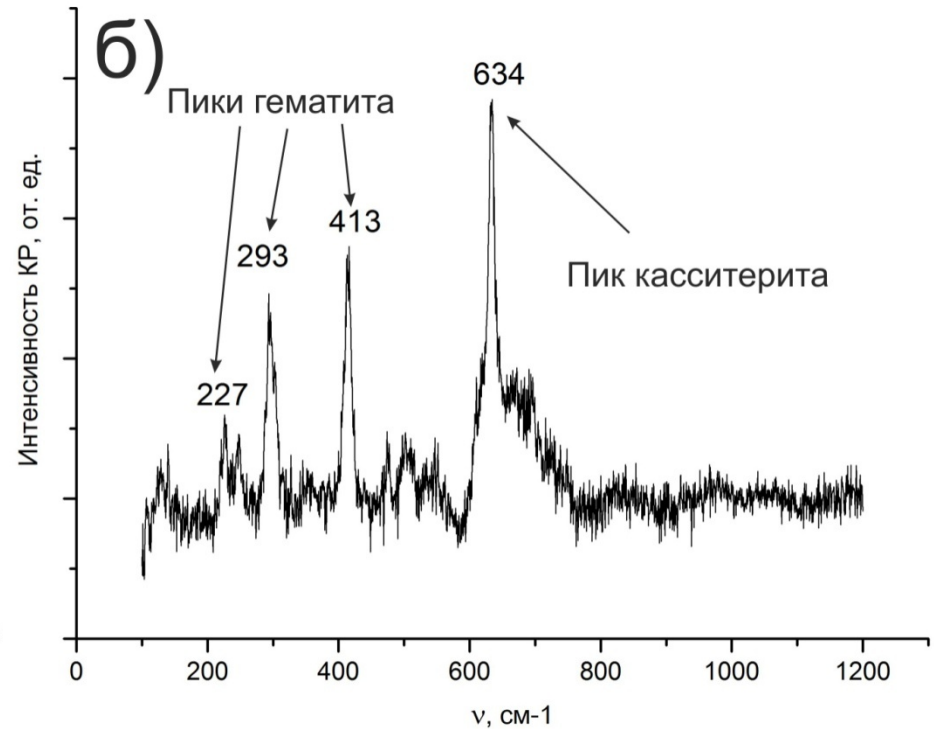
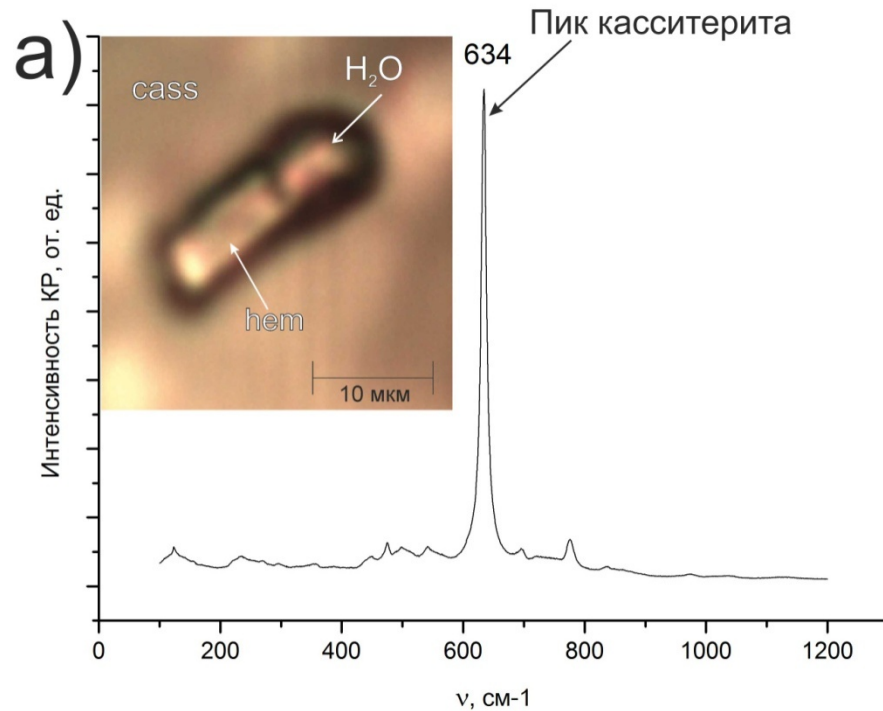
а) минерал-хозяин (кварц); б) включение с пиросмалитом;
в) включение с пиросмалитом, ОН-группа.



КР- спектры газового пузырька во включении с пиросмалитом:

а) спектр в диапазоне CO₂

б) спектр в диапазоне N₂, CH₄ и воды.



КР-спектры включения в касситерите:

а) минерал-хозяин (касситерит); б) спектр гематита во флюидном включении.

Формы переноса олова

В Cl и F – насыщенных флюидах характерны следующие формы переноса Sn (Duc-Tin, 2007):

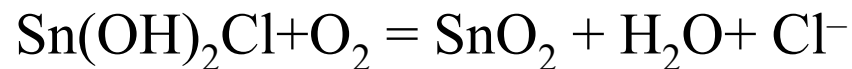
NaCl флюиды - $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$

HCl флюиды - $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ и SnCl_2

HF флюиды – SnF_2 .

Механизмы осаждения олова

Согласно данным термодинамического моделирования, осаждение Sn из фтор- и хлор-комплексов, происходит в восстановительных условиях [Рыженко, 1998; Сущевская, 2002, 2010] вследствие увеличения летучести кислорода по реакции



Флюидные включения в кварце

Пиросмалит, Fe^{2+} и CH_4 – индикаторы восстановительных условий

Флюидные включения в касситерите

Гематит с Fe^{3+} - индикатор окислительных условий

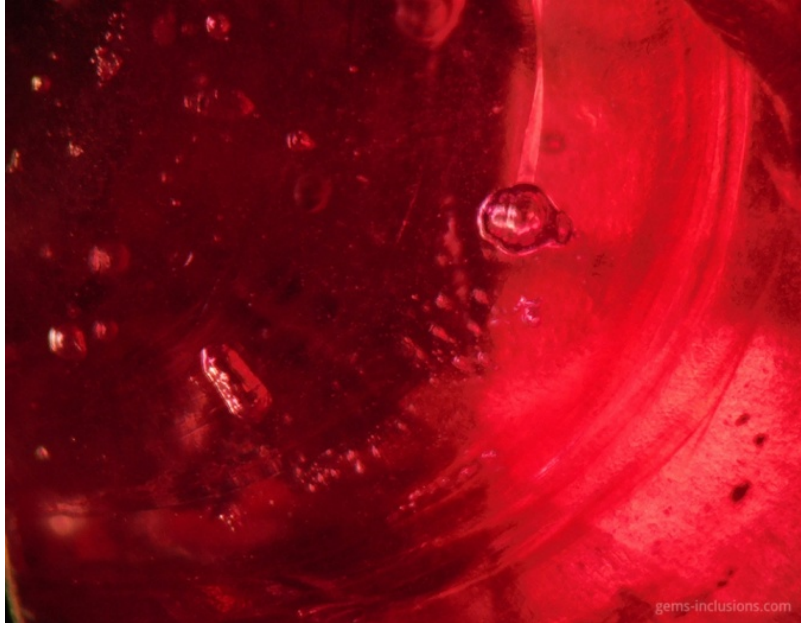
Вывод:

Состав включений в минералах турмалинитов свидетельствуют о смешении восстановительных (CH_4 и Fe^{2+} в пиросмалите, диагностированном во флюидных включениях в дорудном кварце) и окислительных (Fe^{3+} в гематите, определенном во включениях в касситерите) флюидов при формировании касситеритового оруденения.

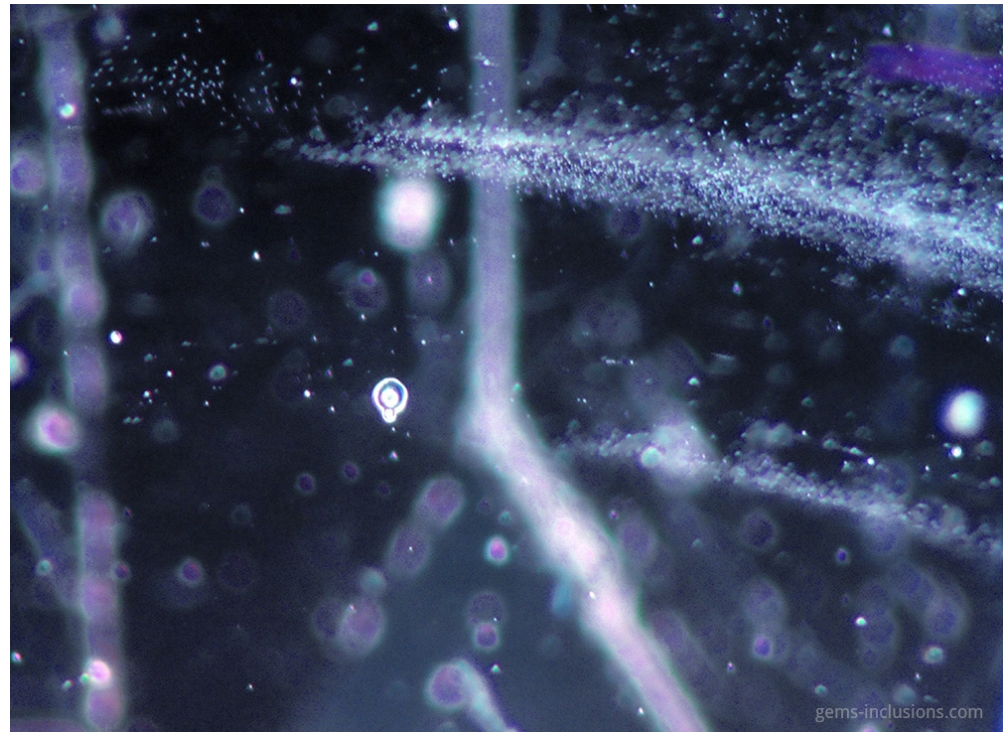
**Осаждение касситерита – следствие смешения
флюидов!**

Включения в синтетических минералах:

1. Кристаллы, выращенные методом Вернейля



Удлиненные газовые включения в рубине, выращенном методом Вернейля.
Поле зрения 3 мм.

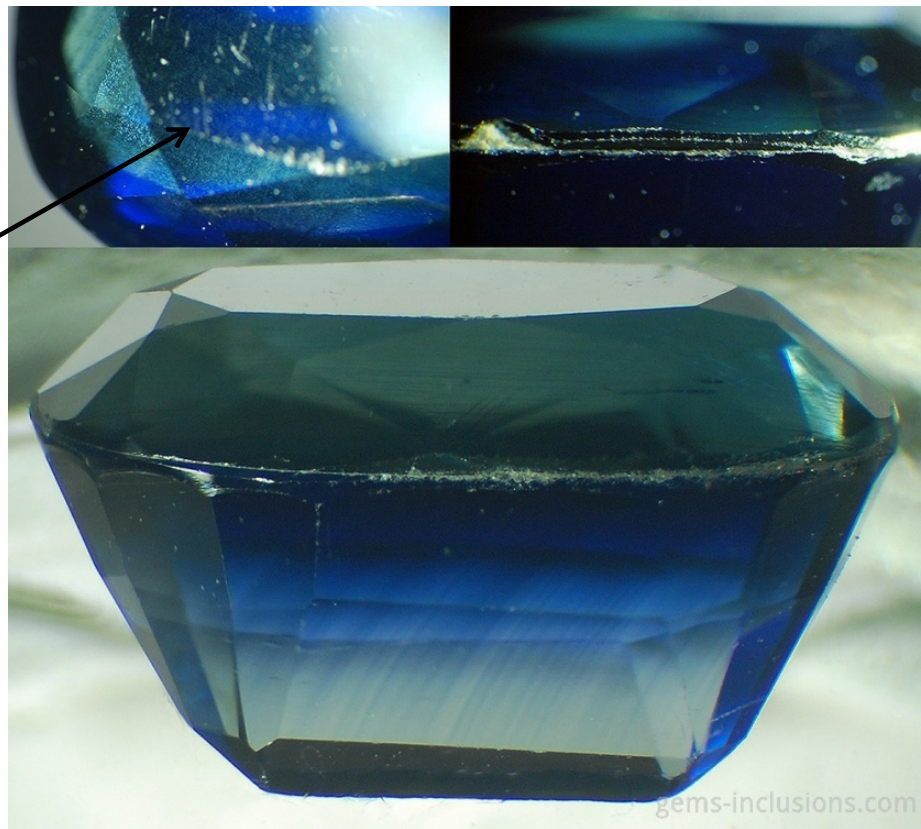


Пузырьки газа в сапфире, выращенном методом Вернейля.
Поле зрения 3 мм.

Включения в синтетических минералах:

1. Кристаллы, выращенные методом Вернейля

Иголки
рутила в
природном
сапфире

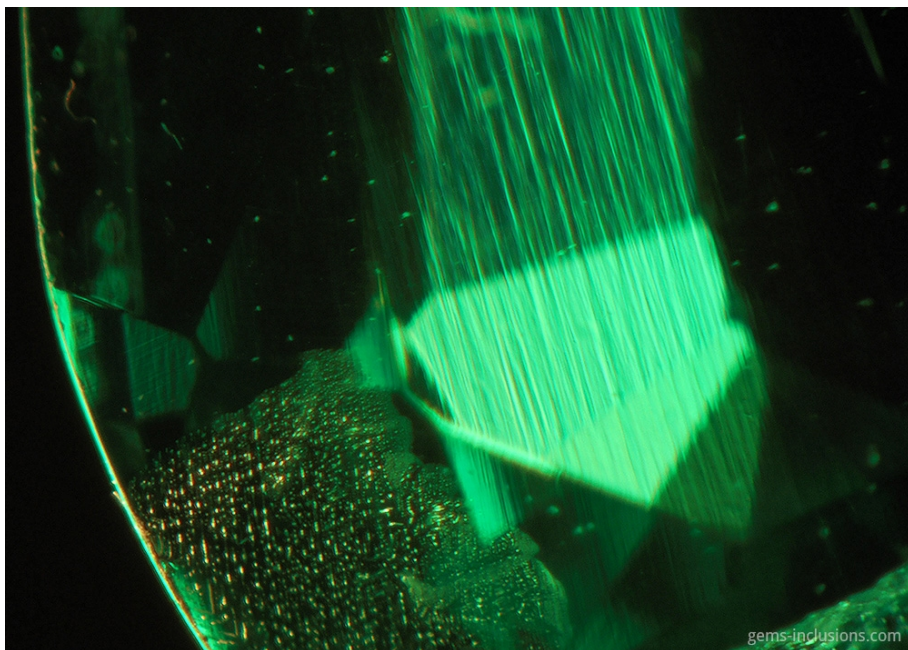


Верхняя часть – природный сапфир, павильон – сапфир, выращенные методом Вернейля. Видные включения рутила в природном сапфире и волнообразная цветовая зональность в синтетическом.

Размер 11 мм.

Включения в синтетических минералах:

2. Кристаллы, выращенные гидротермальным методом

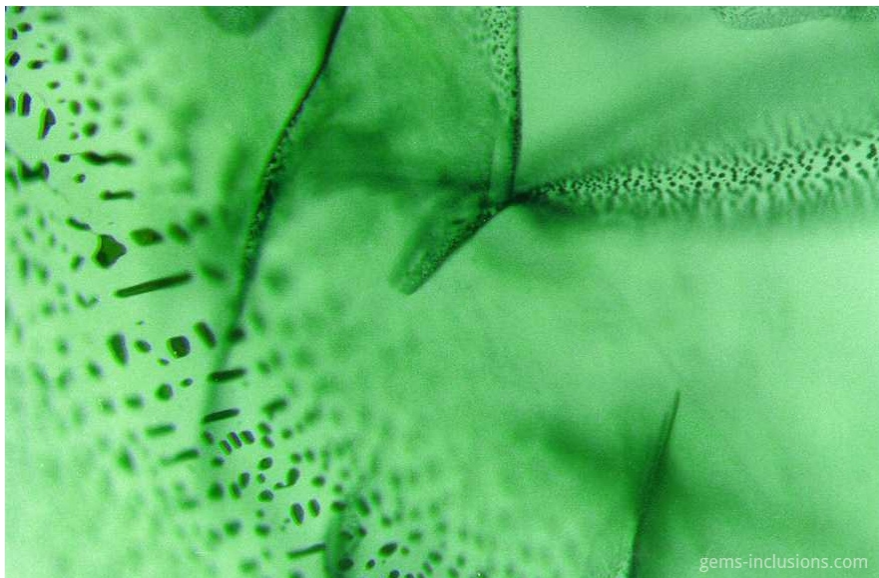


Неоднородная структура роста и вуали флюидных включений в изумруде, выращенном гидротермальным методом. Поле зрения 3 мм.

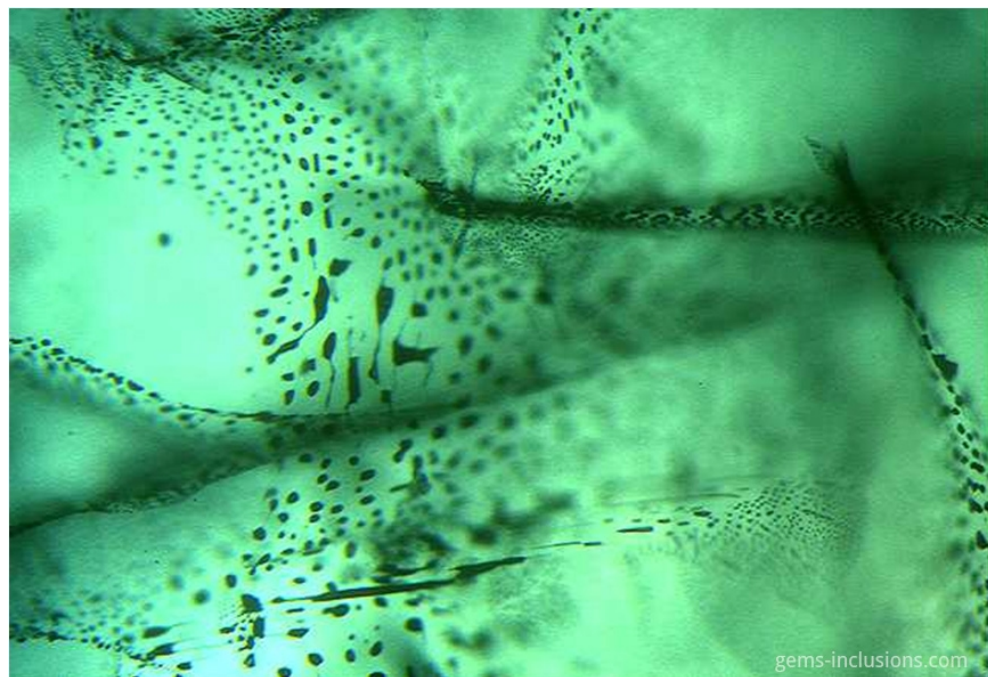
Неоднородная структура роста и распределения окраски в изумруде, выращенном гидротермальным методом. Поле зрения 0,5 мм.

Включения в синтетических минералах:

3. Кристаллы, выращенные флюсовым методом



Плеяда включений флюса в
синтетическом изумруде.
Поле зрения 1,2 мм.



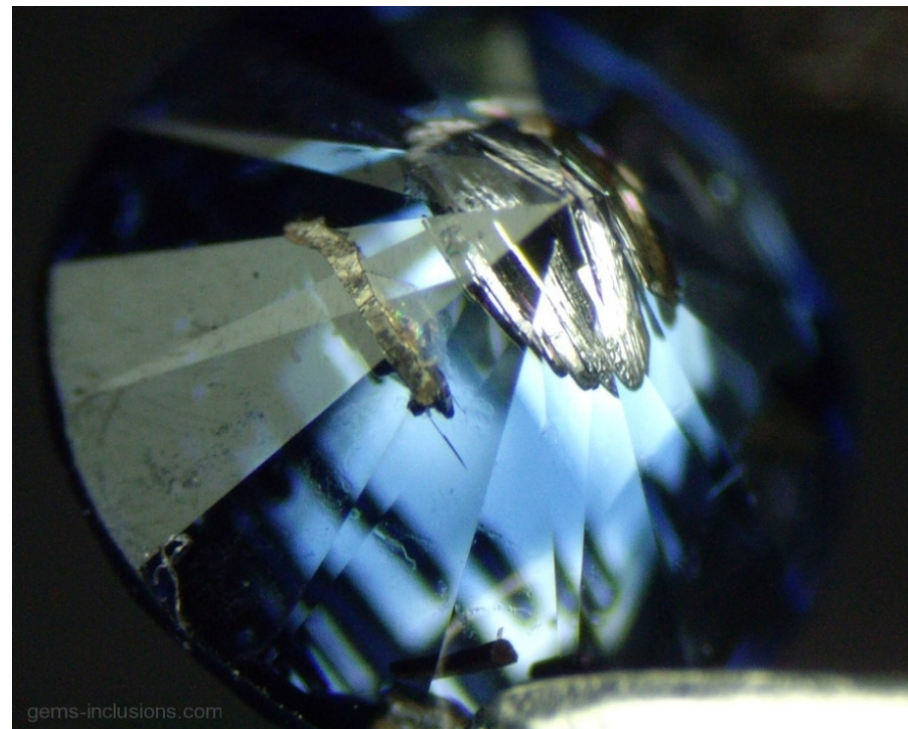
Плеяда включений флюса в
синтетическом изумруде.
Поле зрения 1,8 мм.

Включения в искусственных минералах:

4. Искусственные алмазы, метод HPHT



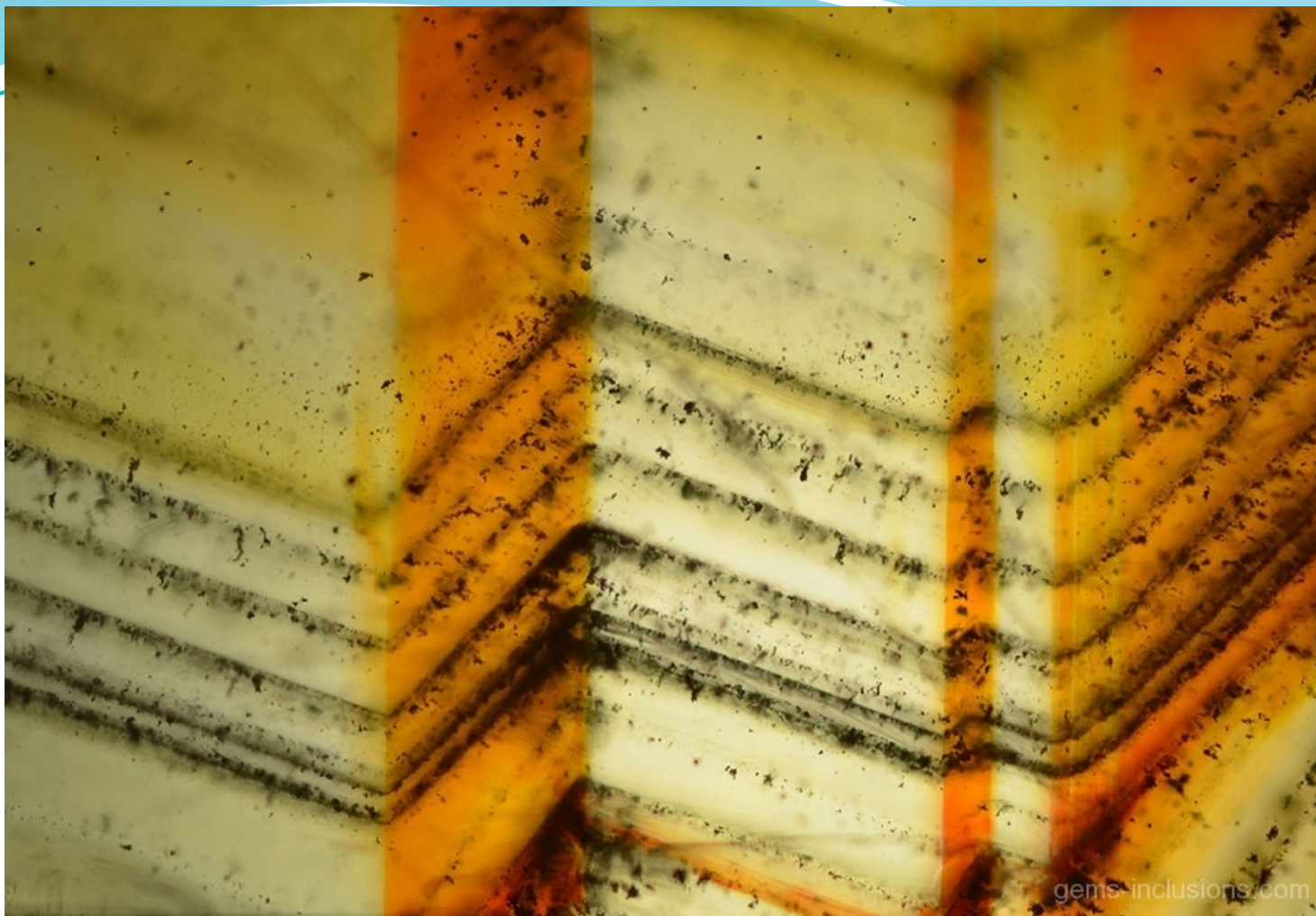
Включения металла в синтетическом алмазе, выращенном методом HPHT. Поле зрения 5 мм.



Включения металла и цветовая зональность в голубом синтетическом алмазе, выращенном методом HPHT. Поле зрения 3,5 мм.



Природный и синтетический аметрин, отличие в распределении окраски: секториальность природного минерала и зональность синтетического

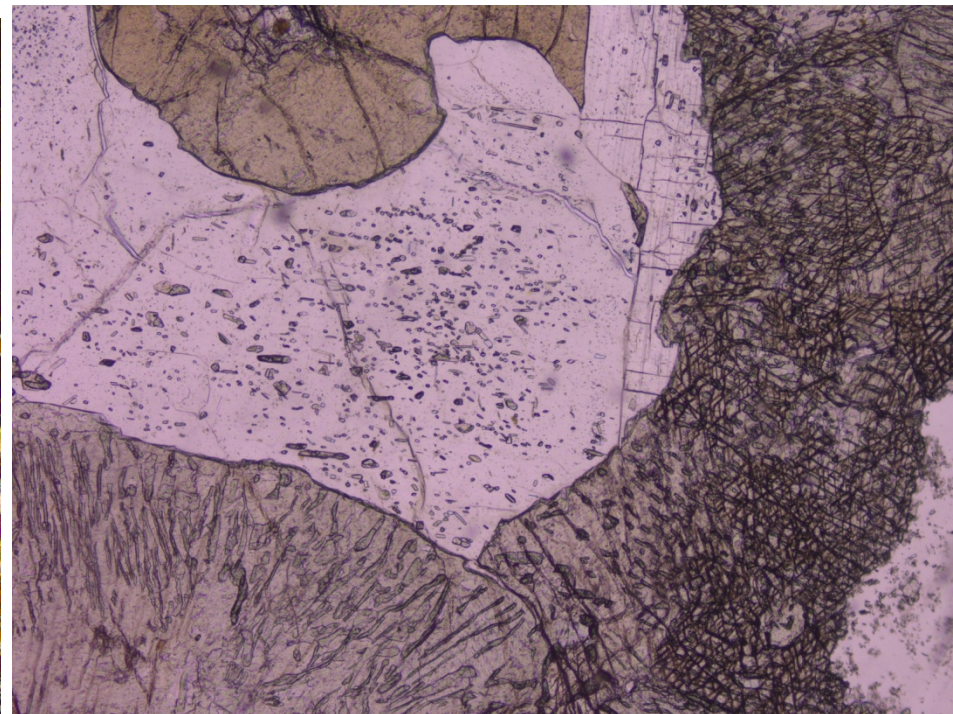
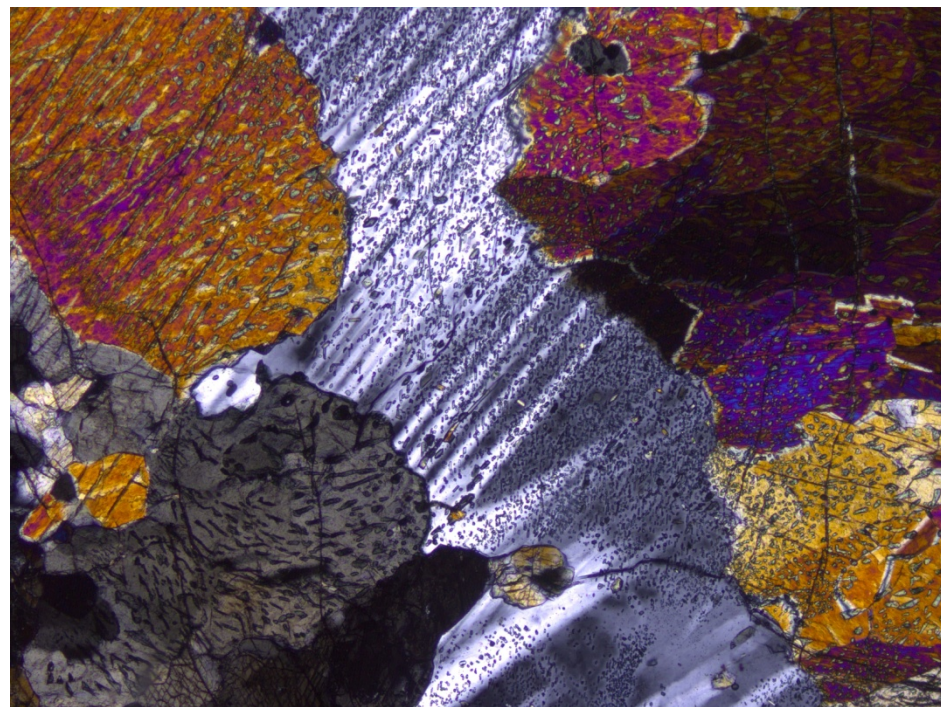


Сфалерит из Испании.

Распределение окраски отвечает различным секторам роста сдвойникового кристалла. В то же время, серия включений галенита маркирует процесс роста всего кристалла.

Поле зрения 8,4 мм.

Мир флюидных включений



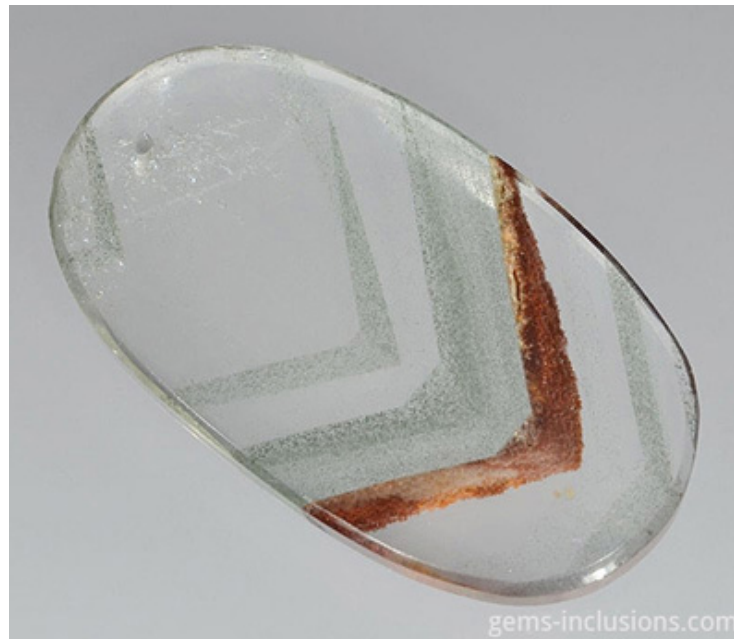


Кварц с включениями углеводородов,
Пакистан

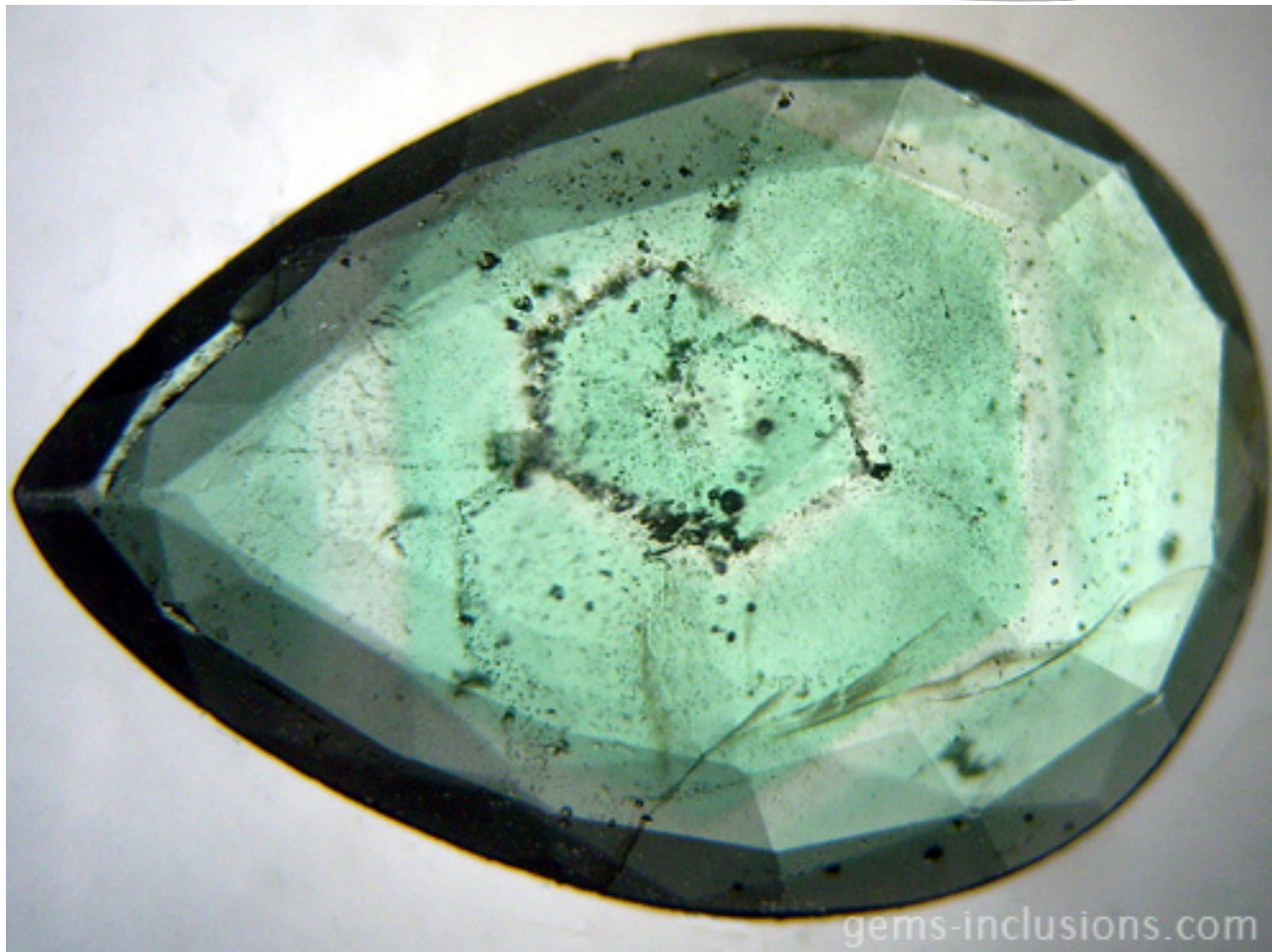




Включения пирита в кварце



Хлорит и мусковит в кварце



*Цветовая зональность и первичные включения, в изумруде
распиленном перпендикулярно оси С. Поле зрения 3 мм*



Пироп а алмазе, отраженный 88 раз на гранях бриллианта после огранки.
Размер кристалла 3,5 мм