

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.023>

УДК 548.4:082.2 (477)

Д.К. Возняк, Г.О. Кульчицька, Д.С. Черниш, В.М. Бельський

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: dkvoznyak@ukr.net

НАУКА ПРО ФЛЮЇДНІ ВКЛЮЧЕННЯ У МІНЕРАЛАХ В УКРАЇНІ (до 100-річчя НАН України)

Наука про флюїдні включення у мінералах, яку часто називають термобарогеохімією, існує понад півтора століття. За тривалу історію розвитку періоди розквіту науки перемежовувалися з періодами застою. Суттєвий поштовх для її розвитку дали експериментальні роботи М.П. Єрмакова, започатковані у Львівському університеті усередині ХХ ст. Їх продовжили у стінах академічних наукових установ Львова і Києва. У 1950—1980-х роках Україна була провідним центром з дослідження включень не лише Радянського Союзу, а й зарубіжжя. Значну роль у цьому відіграли школи Володимира Калюжного і Олега Петриченка, збагативши науку новими методами дослідження включень і їх результатами. З 1972 року при відділі регіональної та генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук України існує лабораторія дослідження включень, заснована академіком Євгеном Лазаренком. За десятки років нечисленний колектив лабораторії розробив нові методичні прийоми використання результатів дослідження включень у мінералах для реконструкції складних процесів мінералоутворення. Зокрема, завдяки поєднанню діаграм стану мінеральної речовини і результатів вивчення флюїдів у включеннях визначили величину ерозійного зрізу камерних пегматитів, умови метасоматозу Li-мінералів і формування золоторудних родовищ. Сконструйована піролізна установка до серійного хроматографа дала змогу з однієї наважки визначати вміст усіх найпоширеніших летких компонентів у мінералі і виявляти їхню природу.

Ключові слова: В.А. Калюжний, О.Й. Петриченко, термобарогеохімія, флюїдні включення, методи дослідження.

Вступ. Флюїдні включення в кристалах — джерело достовірної й великої за обсягом інформації про процеси мінералоутворення, що сформували різні геологічні об'єкти в широкому діапазоні *PT*-параметрів. Вони охоплюють окремі мінерали, родовища корисних копалин і породні комплекси, що утворилися внаслідок ендегенних і екзогенних процесів. Інтерпретація інформації, яку надають включення, дуже складна, проте за ними можна відтворити багато параметрів мінералоутворювального середовища під час формування геологічних об'єктів: еволюцію температури, тиску, хіміч-

ного та фазового складу флюїдів. Отримана за включеннями генетична інформація стала важливим внеском у реконструкцію природних процесів, що відбуваються в земній корі та верхній мантії.

За достатньо тривалу історію розвитку наука про флюїдні включення спричиняла й підвищений інтерес, і зазнавала втрату уваги. Вона мала різні назви: геологічна термометрія за включеннями в мінералах, мінералогічна термобарометрія, вчення про мінералоутворювальні середовища тощо. Нині достатньо поширеною є назва "термобарогеохімія" [10], яку запропонував М.П. Єрмаков у 1968 р. Її було затверджено на нараді Комісії з рудоутворювальних флюїдів у включеннях (*COFFI-70*) у

© Д.К. ВОЗНЯК, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА, Д.С. ЧЕРНИШ,
В.М. БЕЛЬСЬКИЙ, 2019

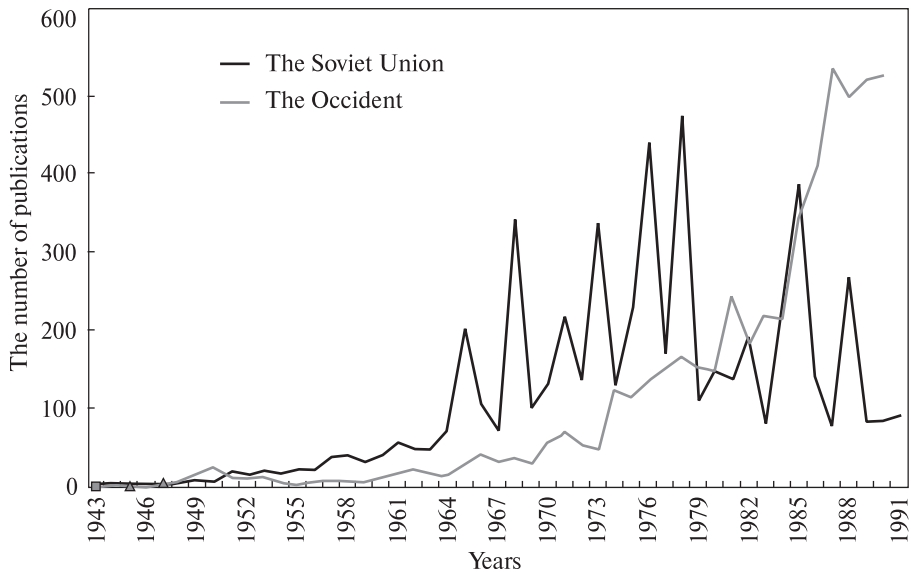


Рис. 1. Динаміка зростання числа публікацій про флюїдні включення у Радянському Союзі й зарубіжжі (за даними [19])

Fig. 1. The growth dynamic of the number of publications on fluid inclusions in the Soviet Union and abroad (according to [19])

м. Токіо [11]. На жаль, назва "термобарогеохімія" є невдалою, оскільки термін не відбиває суті нового мінералогічного напрямку. Зокрема, в назві не відображено головне: об'єктом вивчення науки є флюїди середовища мінералоутворення. Тому видається логічним поява нових її назв, складовою яких є термін "флюїд": мінералофлюїдологія [13], мікрофлюїдологія [17] і просто флюїдні включення (*Fluid inclusions*) [29].

Коротка історія розвитку науки. Ще в XI ст. вийшла друком "Мінералогія або Книга зведень для пізнання коштовностей" хорезмського придворного вченого Абу Алі Райхана Біруні (ал-Біруні)*, в якій знаходимо примітивні відомості про флюїдні включення. У кристалах смарагду, рубіну і гірського кристалу ал-Біруні виявив чужорідні домішки на кшталт пухирців повітря і крапель води, які вважав доказом "походження прозорих мінералів шляхом затвердіння рідин". Перші дослідження включень пов'язують із XIX ст. [28]. Серед робіт цього періоду вирізняється робота Генрі Кліфтона Сорбі "On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks" [30], появу якої часто вважають датою народження науки про флюїдні включення у мінералах.

* У доступі: http://www.gumer.info/bibliotek_Buks/Science/biruni/index.php

Важливий період становлення науки про флюїдні включення тісно пов'язаний з іменем М.П. Єрмакова, який протягом 1945–1952 рр. працював на геологічному факультеті Львівського університету [19]. Його монографія [9] дала новий поштовх розвитку науки. Довкола нього згуртувалися молоді науковці: Є.І. Вульчин, Ю.А. Долгов, В.А. Калюжний, Л.І. Колтун, В.Ф. Лесняк, Н.І. Мязь, Р.Ф. Сухорський, А.В. Пізнюр, переважно вчорашні й майбутні випускники геологічного факультету, учні й колеги. Ці прізвища невдовзі стали відомими серед дослідників включень усього Радянського Союзу, а м. Львів після Другої світової війни набуває у світі визнання як науковий центр дослідження включень. Визначальну роль у цьому відіграли класичні праці прискіпливого дослідника включень В.А. Калюжного [12, 13]. Інтенсивна колективна праця принесла плоди — львів'яни фактично стали монополістами серед дослідників флюїдних включень (рис. 1, 2). Успіхи львівських дослідників підштовхнули до створення наукових центрів вивчення включень у мінералах у різних регіонах Радянського Союзу (Москва, Новосибірськ, Київ, Ленінград, Владивосток, Улан-Уде, Алмата, Ростов-на-Дону тощо) і за рубезем.

Сформовано нові наукові центри й в Україні. У Львові В.А. Калюжний з 1955 р. започаткував дослідження включень в Інституті геології корисних копалин (з 1963 р. Інститут геології корисних копалин).

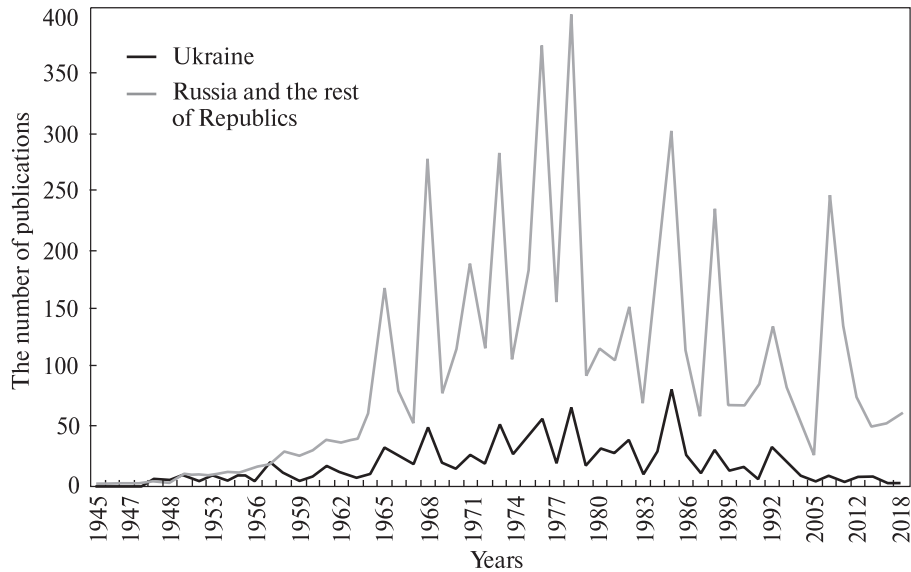


Рис. 2. Динаміка зростання числа публікацій про флюїдні включення в Україні і Радянському Союзі (за даними [19] і матеріалів нарад з термобарогеохімії)

Fig. 2. The growth dynamic of the number of publications on fluid inclusions in Ukraine and the Soviet Union (according to [19] and thermobarogeochemistry materials meetings)

логії і геохімії горючих копалин) АН УРСР, де організував відділ геохімії глибинних флюїдів (сучасна назва). Згодом у стінах цього інституту за керівництва О.Й. Петриченка у відділі соляних структур нафтогазоносних провінцій предметом дослідження стали включення у мінералах соляних відкладів, що тоді викликали певний скепсис щодо придатності їх для отримання даних про температуру, тиск та інші параметри мінералоутворення. Дві лабораторії з дослідження флюїдних включень було створено в київських академічних установах. Здобутки дослідників включень у НАН України, Львівському університеті та інших установах достатньо детально висвітлені у статтях [2, 22, 23] та монографії [24]. На тлі загальних здобутків виділяється внесок таких видатних експериментаторів як Володимир Калюжний і Олег Петриченко.

Внесок В.А. Калюжного (1922—2009) у розвиток вчення про флюїдні включення у мінералах. Ф.Г. Сміт разом з Г.Г. Леммлейном у конспективній формі не лише підбили підсумок тогочасного (перше післявоєнне десятиліття) стану вчення, але й дали достатньо повний нарис історії його розвитку [28]. Більшість праць, опублікованих до Другої світової війни, містили переважно загальну характеристику включень (наповнення, агрегатний стан, поведінка фаз під час нагрівання, температура гомогенізації, хімічний склад газової й рідкої складових

включень тощо). Що ж до відтворення *PT*-параметрів мінералоутворення за включеннями в мінералах, то таких праць було мало, і багато чого залишалося незрозумілим. У вирішенні цих проблем визначальний внесок належить В.А. Калюжному.

Наукова спадщина професора В.А. Калюжного [15] охоплює різні аспекти вивчення маточного мінералоутворювального середовища за включеннями в мінералах. Тут і методико-теоретичні напрацювання, і експериментальні дослідження, і реконструкція умов формування різних геологічних об'єктів.

Серед методичних напрацювань виділимо: метод переходу в координатах *VTX* від фізико-хімічного стану мінеральної макросистеми до її частини — мікросистеми флюїдних включень; обґрунтування тривалого кипіння включень водного розчину, густина яких близька до критичної; побудова наближеної *VTX*-діаграми системи $H_2O-NaCl$ і висновків щодо особливостей фазових змін у включеннях під час нагрівання до температури гомогенізації; побудова кривих гомогенізації включень H_2O ; визначення величини тиску і температури консервації включень H_2O , $H_2O + CO_2$, $H_2O + NaCl$ тощо гомо- й гетерогенного походження; визначення показників заломлення рідини у включеннях за допомогою столика Федорова; використання зміни форми включення у мінералах непостійного складу (топаз, берил)

для відтворення еволюції стану навколишнього середовища, у якому вони перебували; інтерпретація фактів розтріскування і перенаповнення флюїдних включень для реконструкції умов мінералоутворення тощо. *З експериментальних досліджень виділимо:* визначення хімічного складу газу у включеннях маспектрометричним методом і виявлення джерел водню у мінералах; визначення вмісту твердих фаз (NaCl, KCl) у сухому залишку розчину включень за допомогою електронографії, рН водного розчину включень мікроколориметричним методом; виявлення особливостей кипіння водного розчину в "постійно киплячих" включеннях тощо. Результати досліджень були використані для реконструкції умов мінералоутворення камерних пегматитів Волині, кришталеносних жил Донбасу, ефузивів Закарпаття, нафтоносних осадових порід Карпат, Донбасу та багатьох інших. В.А. Калюжний став всесвітньовідомим авторитетним дослідником флюїдних включень у мінералах. Значущість його досліджень із плином часу не знизилась, вони стали базовими у формуванні нового наукового напрямку в геології — вчення про мінералоутворювальні флюїди за включеннями в мінералах.

Нижче оцінимо внесок у реконструкцію умов мінералоутворення двох знакових інновацій В.А. Калюжного. Перша — використання явища перенаповнення включень для детального й достовірного відтворення складних умов становлення камерних пегматитів Волині, друга — обґрунтування як завгодно тривалого кипіння водного розчину, що проявилось в мікрооб'єктах ("киплячі" включення у кристалах топазу й кварцу) і макрооб'єктах (кристали топазу з первинними багатофазовими включеннями). На жаль, жодна зі знакових інновацій не знайшла ще належного застосування у практиці мінералогічних досліджень, хоча обидві заслуговують на увагу.

Метод перенаповнення флюїдних включень. Г.Г. Леммлейн вперше, ще у 1956 р., зазначив, що за перетинами тріщин із вторинними включеннями між собою можна визначити їхній відносний вік, тобто відтворити ті процеси, що відбувалися в навколишньому середовищі після утворення кристала [20]. В.А. Калюжний увів цей спосіб визначення відносного віку включень у практику мінералогічних досліджень і назвав його методом перенаповнення включень. Він розглянув механізм змін у вклю-

ченнях, використав їх для відтворення фізико-хімічних умов формування камерних пегматитів Волині [16]. Численні спостереження засвідчили [14], що в разі розкриття включення молодшою тріщиною, воно заповнюється тим флюїдом, що залікував молодшу тріщину. Трапляються випадки збереження у перенаповненому включенні твердих фаз із первісного включення. Вони відповідають мінералам-супутникам, що не розчинилися у молодшому водному розчині. Окрім того, за перенаповненими включеннями можна обґрунтовано визначати час прояву ще однієї зміни включень — їх розтріскування внаслідок надходження в камери пегматитів високотемпературних флюїдів [5—7, 16]. Саме таким чином було доведено дворазове підвищення температури під час пегматитоутворення: перше — у разі досягнення на центральних ділянках родовища температури 320—350 °С, друге — після надходження більш високотемпературних потоків CO₂-флюїду під час утворення пізнього кварцу регенерації.

Підкреслимо, що завдяки методу перенаповнення включень, який В.А. Калюжний розвивав і наполегливо впроваджував у практику мінералогічних досліджень, вдалося зібрати унікальні факти, які не можна отримати іншим чином, створити цілісну картину утворення кристалів кварцу (рис. 3), топазу та інших мінералів заноришових пегматитів, достовірно й, що важливо, з великою детальністю відтворити фізико-хімічні умови формування камерних пегматитів Волині. Пегматити, в утворенні яких брали участь і магматичний, і постмагматичний процеси, належать, як вважають [25], до найскладніших і найсуперечливіших ендеогенних утворень земної кори. З постмагматичним процесом пов'язана кристалізація в камерах вільного росту (заноришах) головної кристалооптичної й ювелірної сировини пегматитів — кристалів кварцу, топазу, берилу тощо.

Кипіння водного розчину. Воно виявляється лише за умови, коли *PT*-параметри водного розчину відповідають одній із точок на кривій двофазової рівноваги рідина — пара (кривій кипіння). Короткотривале причленування системою мінералоутворення вільного об'єму (скидування тиску) супроводжується короткочасним його кипінням, яке може тривати довше лише за умови постійного відведення парової фази. Унаслідок такого процесу зростає сольова концентрація розчину, оскільки він

втрачає розчинник (воду). Таким способом у процесі формування камерних пегматитів Волині виникли концентровані водно-сольові розчини, що утворилися в результаті згущення більш ранніх, приблизно до критичної густини (орієнтовно $0,3\text{--}0,4\text{ г/см}^3$). У кварці й топазі ці розчини зафіксовані вторинними включеннями гетерогенного походження: водного розчину з мінералами-в'язнями NaCl і газовими з 5—10 % рідини. Температура їхньої консервації часто складає $320\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$.

В.А. Калюжний уперше виявив і описав ще один випадок кипіння з бурхливим перемішуванням водного розчину в закритій системі включення. Характерно, що воно може тривати як завгодно довго за постійної температури, якщо під включенням, що знаходиться в термокамері, існує термоградієнтне поле. "Киплячі" включення були виявлені ще 1950 р., дослід з ними повторені пізніше [13, с. 177—183]. В.А. Калюжний розрахував величину зародка пухирця пари, за якого відбувається кипіння води, й показав, що в разі постійного напруження теплового поля енергії для утворення зародкових пухирців недостатньо, якщо температура низька. Їхнє зародження стає можливим із підвищенням температури. Тобто стає зрозумілим виявлений ще раніше факт, що водний розчин у "киплячих" включеннях має близьку до критичної густину. Температурний діапазон кипіння тим ширший, чим більша нерівномірність обігріву включення в субкритичній області. Газовий пухирець у включенні виникає в більш нагрітій частині, де відбувається випаровування розчину. У менш нагрітій частині включення має місце його конденсація. Оскільки кипіння відбувається у закритій системі включення, то сольова концентрація водного розчину не змінюється. Своєрідне кипіння водного розчину виявлене для включень у кристалах топазу й кварцу з камерних пегматитів Волині.

Своєрідне кипіння зафіксоване також у макромасштабі — під час утворення кристалів топазу. На кипіння вказують первинні включення водного розчину, що переповнені великою кількістю мінеральних фаз. Об'єм таких фаз часто складає близько 70 %, решту — водний розчин і газова фаза, майже з постійним співвідношенням. Такі включення утворилися внаслідок осідання мінеральних фаз на грані кристалів топазу зі скаламученого кипінням водного розчину. Якщо кристал у камері вільного

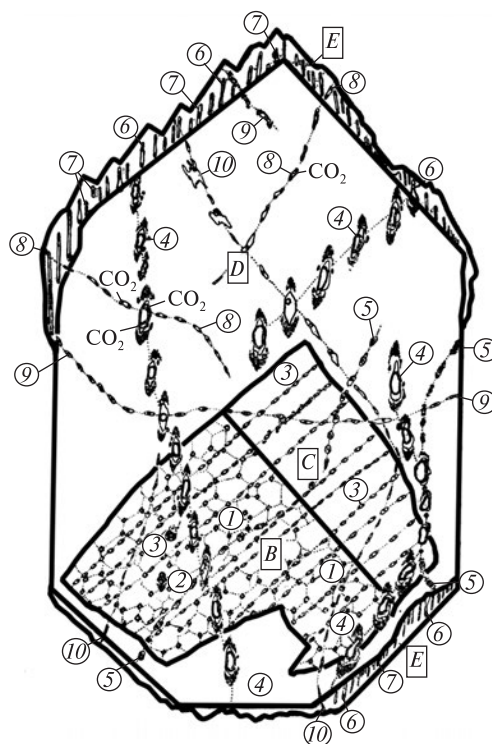


Рис. 3. Схема розміщення флюїдних включень у зональному кристалі кварцу з камерних пегматитів Волині. Різновиди кварцу: *B* — стільниковий; *C* — смугастий; *D* — гірський кришталь, димчастий, моріон; *E* — кварц пізньої генерації; 1—10 — типи флюїдних включень, послідовно від старших до молодших. На перетині різновікових залікованих тріщин утворилися переповнені включення [3]

Fig. 3. Fluid inclusions layout in a zonal crystal of quartz from Volyn chamber pegmatites. Quartz varieties: *B* — honeycomb; *C* — striped; *D* — rhinestone, smoky, morion; *E* — late generation quartz; 1—10 — types of fluid inclusions, consistently from the older to the younger ones. Overfilled inclusions formed at the intersection of different ages healed cracks [3]

росту був розташований горизонтально, то численні зони з первинними включеннями утворилися в пірамідах росту граней $\langle 110 \rangle$, якщо вертикально — то в $\langle 011 \rangle$, рідко — $\langle 001 \rangle$ [16]. Переповнені мінеральними фазами включення виявлені поки що лише в топазі камерних пегматитів Волині, що вказує на рідкісність прояву такого типу кипіння в природі. Зауважимо, що існує інша думка [21] щодо генезису цих характерних включень: вони утворилися із магматичного розплаву за великих значень *PT*-параметрів (орієнтовно $700\text{ }^\circ\text{C}$ і кілька сотень МПа). Оскільки співвідношення між мінеральними фазами (хоча б деякими) у включеннях непостійне [1], то тверді фази не можуть бути дочірніми мінералами. Це міне-

рали-супутники. Отже, топаз із камер вільного росту кристалів пегматитів Волині не належить до магматичних мінералів.

Внесок О.Й. Петриченка (1930—2010) у розвиток учення про флюїдні включення у мінералах. О.Й. Петриченко розвинув новий напрям у вченні про флюїдні включення, спрямований на реконструкцію фізико-хімічних умов формування галогенних відкладів. Він відомий як засновник наукової школи, базою для якої став очолюваний ним з 1984 р. відділ соляних структур нафтогазоносних провінцій (сучасна назва — відділ геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій) [27]. Визначальну роль у наукових здобутках ученого відіграв розроблений ним метод ультрамікрохімічного аналізу розсолів індивідуальних включень у мінералах солей, мінімальний розмір яких становив близько 40 мкм [26]. Вчений запропонував класифікацію включень у солях на основі їхнього агрегатного стану, хімічного складу й генезису. Широкомасштабне застосування нового методу принесло вагомні результати у вивченні соленосних відкладів України. Хімічний склад розсолів включень у седиментаційному галіті було використано для оцінки перспективності галогенних відкладів щодо калійних солей. Вміст калію до 15—30 г/л у розсолах включень засвідчує можливість кристалізації мінералів калію, а концентрація понад 30—35 г/л — наявність прошарків калійних солей у галогенних відкладах. За даними хімічного складу включень можна було з достатньо високою вірогідністю передбачити мінеральний склад калійних руд, оскільки він безпосередньо пов'язаний із вмістом калію і магнею в ропі солеродного басейну на стадії осадження галіту.

Для седиментаційного галіту також було виявлено істотну відмінність хімічного складу розсолів у первинних включеннях залежно від віку солей. Такі відмінності дали змогу розшифрувати будову деяких так званих двох-сольових структур у розрізі Дніпровсько-Донецької западини, де діапіри девонської солі проривають пермські соленосні породи. О.Й. Петриченко обґрунтував періодичну зміну складу розсолів морських солеродних басейнів від хлоридного хлоркальцієвого до сульфатного, близького за складом до згущеної випарюванням сучасної океанічної води. Існування неповних циклів галогенезу було виявлено для неогенових солеродних басейнів

Карпатського регіону, юрських у Переддобруджі тощо. Учений виявив і обґрунтував зв'язок хімічного та мінерального складу калійних солей із їхнім віковим розподілом у галогенних відкладах. Довів, що сульфатні калійні солі слід шукати серед евапоритів лише пермського та неогенового періодів, а хлоридного типу — серед усіх інших періодів фанерозою. На підставі отриманих результатів зроблено більш загальний висновок про існування зв'язку між віком осадових басейнів і розташованими в осадових породах корисними копалинами. Він показав, що родовища самородної сірки пов'язані з евапоритами сульфатного типу, а парагенезис вуглеводнів та фосфоритів характеризує осадові відклади, сформовані на етапі хлоридного галогенезу.

Інноваційні розробки у відділі регіональної та генетичної мінералогії. З 1972 р. у нинішньому Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України існує лабораторія дослідження включень при відділі регіональної та генетичної мінералогії. Її створено з ініціативи і підтримки академіка Євгена Лазаренка, тодішнього завідувача відділу. Розпочавши з порожнього місця, за майже піввіковий період свого існування лабораторія здобула слави одного з найкраще обладнаних центрів дослідження флюїдних включень у мінералах, головню завдяки оригінальним приладам, конструювання і виготовлення яких відбувалися у стінах Інституту. Результати не забарилися, що знайшло відображення у близько тисячі наукових публікацій, які стосуються генезису окремих мінералів і породних комплексів України, і не тільки. Іноді включення надавали лише однобічну інформацію про один із параметрів мінералоутворення. Щоб відтворити цілісну картину генезису мінералу доводилося залучати дані фізичної хімії, термодинаміки, ІЧ-спектроскопії, електронного парамагнітного резонансу тощо, збільшуючи обсяг вихідної інформації. Таким чином виник ряд методичних інновацій, які дають змогу отримувати набагато повніші знання щодо генезису мінералу, ніж зазвичай.

Використання стільникового кварцу як мінералогічного термобарометра. Стільниковий кварц — параморфоза низькотемпературної α -модифікації по високотемпературній β -модифікації — типовий мінерал камерних пегматитів, зокрема, Володарськ-Волинського пегматитового поля. Він отримав власну назву

завдяки рівномірній густій сітці залікованих тріщин, що за формою нагадують бджолині стільники (рис. 3). Вважалося [8], що інверсійна тріщинуватість виникає як результат швидкого $\beta \rightarrow \alpha$ переходу мінералу внаслідок різкого охолодження мінералоутворювального середовища, спричиненого адіабатичним приєднанням об'єму. Завдяки поєднанню фізико-хімічних параметрів включень і особливостей поліморфного переходу, було обґрунтовано, що тріщинуватість — це результат метастабільної $\beta \rightarrow \alpha$ інверсії кварцу, яка відбувається з великою швидкістю, на тлі еволюційної зміни PT -параметрів мінералоутворення [3]. Заліковані флюїдом за таких умов тріщини надають факти для точного визначення температури й тиску утворення стільникового кварцу. Суть запропонованого методу полягає у тому, що PT -параметри точки перетину ізохори водного розчину, законсервованого у стільникових включеннях, з лінією залежності температури $\beta \rightarrow \alpha$ інверсії кварцу від тиску відповідають умовам заліковування стільникових інверсійних тріщин, тобто PT -параметрам поліморфного переходу мінералу й умовам утворення стільникового кварцу. Потрібно зазначити, що оскільки поліморфний перехід $\beta \rightarrow \alpha$ здійснюється з метастабільного стану, то отримані значення будуть дещо перевищувати дійсні. Величина гістерезису, ймовірно, не перевищує 1–2 °С. На цій підставі отримано залежність PT -параметрів заліковування інверсійної тріщинуватості кварцу (T_f, P_f) від температури гомогенізації (T_h) стільникових включень води (рис. 4).

Природні стільникові включення кварцу заповнені водним розчином, в якому розчинені солі та газові компоненти (переважно CO_2). Вплив зазначених домішок можна врахувати і оцінити PT -параметри консервації стільникових включень. За цим методом можна визначити не лише відносну глибину формування пегматитових тіл, тобто рівень їхнього ерозійного зрізу, але й розмах пегматитоутворення в родовищі [3].

Розтріскані включення золота у кварці як мінералогічний термобарометр. З порівняння коефіцієнтів теплового об'ємного розширення кварцу й золота впливає специфічна особливість розтріскування включень золота у кварці: воно можливе лише значно вище від 880 °С, тому що в інтервалі 20–880 °С коефіцієнт об'ємного розширення золота менший, ніж

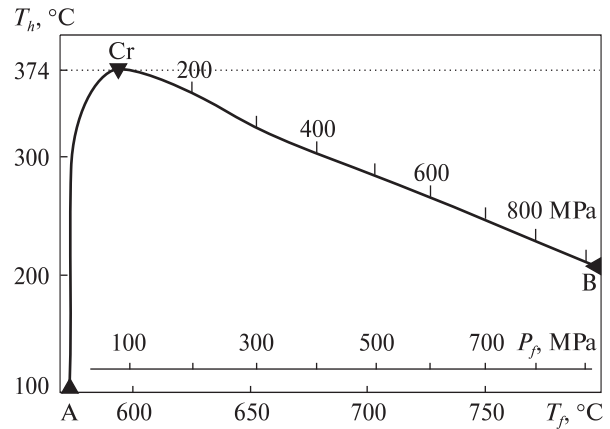


Рис. 4. Залежність PT -параметрів заліковування інверсійної тріщинуватості кварцу (T_f, P_f) від температури гомогенізації (T_h) стільникових включень води. А — Сг — гомогенізація в газову фазу, Сг — В — у рідку (за даними [3])

Fig. 4. The PT -parameters of healing the inversion fracturing of quartz (T_f, P_f) dependence of the honeycomb water inclusions homogenization temperature (T_h). А — Сг — homogenization in gas phase, Сг — В — in liquid (according to [3])

кварцу. Вище 880 °С включення золота спричиняють у кварці динамічні напруження, розрядка яких у результаті призводить до утворення тріщин, в які витісняється розплавлене золото з утворенням дочірніх включень.

Коли у кварці поряд із дочірніми включеннями золота в залікованих тріщинах трапляються включення CO_2 -флюїду, то в такому разі PT -параметри точок перетину кривої залежності температури плавлення золота від тиску ($T_{пл} \text{ Au}$) з ізохорою CO_2 включень відповідатимуть мінімальним значенням формування розтрісканих включень золота [3] (рис. 5).

Відтворення PTX -параметрів метасоматозу за флюїдними включеннями. Рідкіснометалеві пегматити Шполянсько-Ташлицького рудного поля західної частини Кіровоградського блоку зазнали метасоматичних змін, унаслідок яких петаліт замінив первинний сподумен. Флюїдні включення, що контактують у кварці з петалітом, дали можливість отримати значення густини CO_2 -флюїду, за участі якого відбулося заміщення. Шляхом суміщення PT -діаграми системи "Лі мінерали + кварц" з PT -діаграмою системи CO_2 (рис. 6) в точці перетину відповідної ізохори CO_2 з лінією фазової рівноваги сподумен-петаліт отримано значення фізико-хімічних умов заміщення сподумену петалітом [3]. Заміщення первісного сподумену петалітом відбувалося під дією потоків CO_2 -флюїду

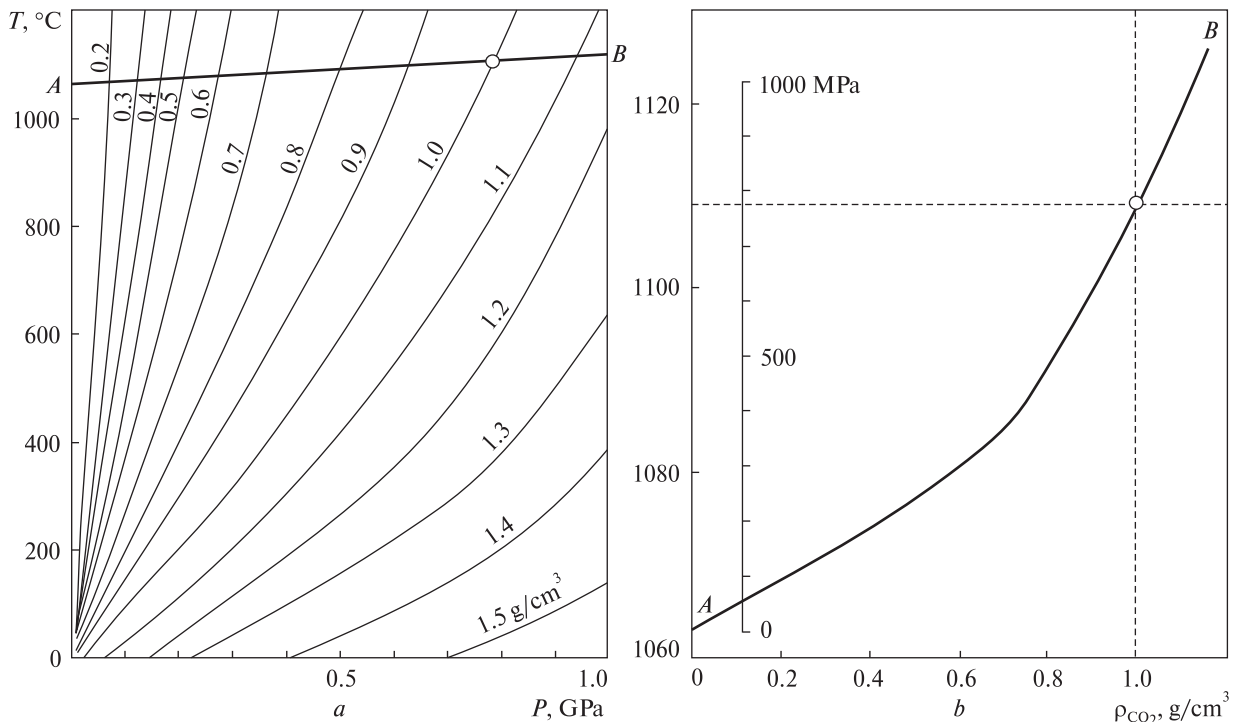


Рис. 5. *PT*-діаграма системи CO₂ з ізохорами, суміщена з лінією залежності температури плавлення золота від тиску (*AB*) (*a*); залежність *PT*-параметрів плавлення золота від густини співіснуючого CO₂-флюїду (*b*). Параметри точок перетину ізохор з лінією *AB* відповідають мінімальним значенням *T* і *P* CO₂-розчину, що спричинив розтріскування включень золота (за даними [3])

Fig. 5. *PT*-diagram of CO₂ system with isochors, combined with a line showing the dependence of the gold melting temperature of pressure (*AB*) (*a*); the gold melting *PT*-parameters dependence of the coexisting CO₂-fluid density (*b*). The parameters of the isochors points intersection with the line *AB* correspond to the minimum values of *T* and *P* of the CO₂-solution, which caused the cracking of gold inclusions (according to [3])

густиною ~0,90 г/см³, орієнтовно за 680 °С і 410 МПа. Принципово заміщення сподумену петалітом, згідно з діаграмою системи "мінерали Li + кварц", можливе в межах 200–680 °С і до 410 МПа.

Включення з "шапочкою" — новий індикаторний тип вторинних флюїдних включень. Такі включення відзначаються специфічними будовою й умовами формування [4]: їхні вершини (головки) завжди покриті "шапочками" — мінералами, що не просвічують у прохідному світлі; форма й розмір "шапочки" точно відповідають формі поперечного перетину і розміру включень. Якщо в процесі формування включення втрачається частина "шапочки", то в подальшому поперечний перетин включення змінюється й зменшується відповідно до нової форми й розмірів "шапочки". Такі включення виявлені у кварці з рудопроявів на Українському шиті (Майське золоторудне родовище, сподумен-петалітове родовище Надія, *U-Th-REE* рудопрояв Діброва). Оскільки ці об'єкти сформувалися за участі високотермобаричних по-

токів CO₂-флюїду із дуже високими значеннями температури (іноді вище 1300 °С) і тиску (до 870 МПа), вони можуть слугувати індикаторами високбаричних умов мінералоутворення.

Склад продуктів піролізу мінералів — індикатор умов мінералоутворення. Відповідне експериментальне дослідження стало можливим унаслідок удосконалення піролізної приставки до серійного хроматографа. Використання кріопастки для продуктів піролізу дало змогу визначати з однієї наважки весь спектр найпоширеніших летких компонентів мінералів, установлювати їхню масову частку в мінералі, а не відносні співвідношення між компонентами. Завдяки ступінчастому нагріванню і поетапному опробуванню можна отримувати характеристичні піролітичні спектри мінералу, на яких джерела летких компонентів у ньому розмежовані за температурою виділення (рис. 7). Окрім складу летких компонентів, за піролітичними спектрами можна отримати інформацію про відносну температуру і баричні умови утворення мінералу [18].

Рис. 6. PT-діаграма системи "мінерали Li + кварц" з нанесеними ізохорами CO₂. Pt – петаліт; Sp – сподумен; Euk – евкрипит; Vir – віргіліт; Qu – кварц; L – розплав (за даними [3])
Fig. 6. PT diagram of the system "minerals of Li + quartz" with plotted CO₂ isochores. Pt – petalite; Sp – spodumene; Euk – eucryptite; Vir – virgilite; Qu – quartz; L – melt (according to [3])

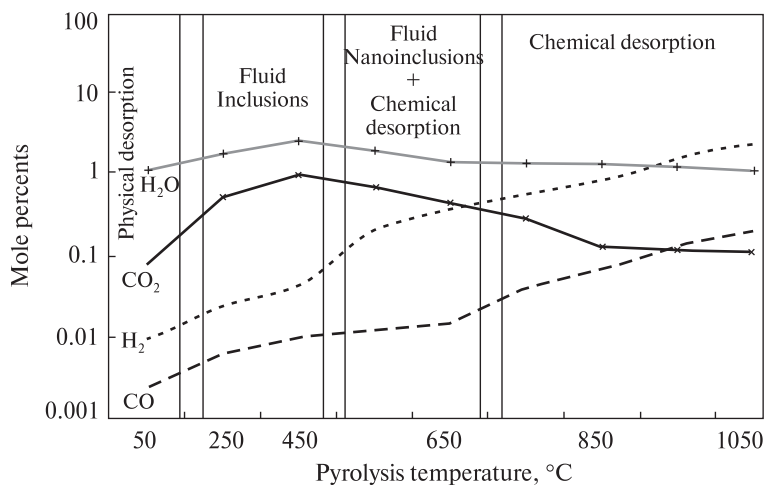
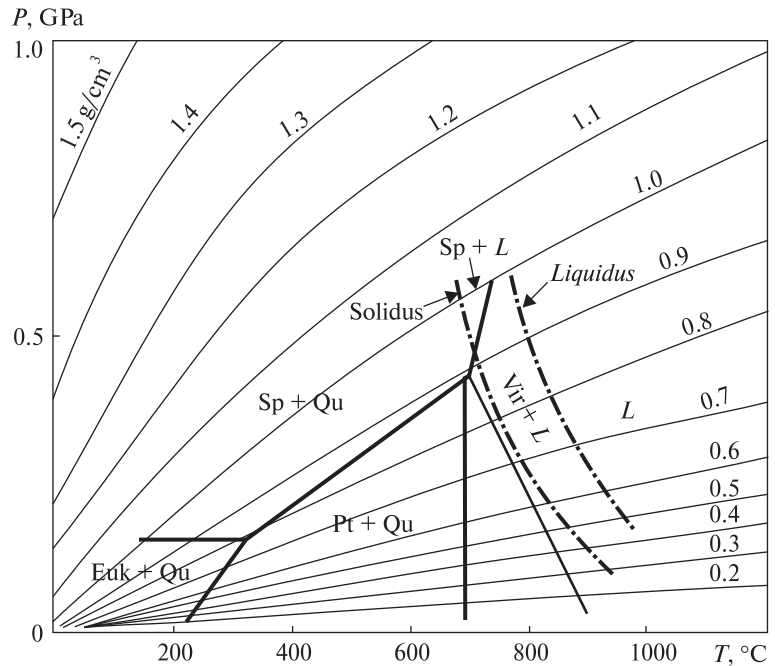


Рис. 7. Типовий газово-піролітичний спектр і температурні межі виділення легких компонентів з мінералу (за даними [18])
Fig. 7. Typical gas-pyrolytic spectrum and temperature limits for the volatile components extraction out of the mineral (according to [18])

Підсумки. Після розвалу СРСР через матеріальні та фінансові труднощі розвиток учення про флюїдні включення в мінералах загальмувався. Самоліквідувалося багато центрів дослідження включень, скоротилася чисельність співробітників у тих, що залишилися. Причин багато. У першу чергу, це руйнування геологічної галузі у державі. Якщо нема попиту на вивчення генезису відомих рудопроявів, визначення термобаричних критеріїв зруденіння, зацікавленості у пошуку подібних об'єктів, то нема й пропозицій. Фінансування науки відбувається за залишковим принципом. Відповідно виникає дефіцит спеціалістів, що призводить до відсутності конкуренції на науковій ниві, сприяє застою в науці.

Найболючіше місце — це забезпечення приладами. Якщо на перших порах становлення молодшої науки виготовлення приладів власної конструкції було вимушеним кроком, то нині ринок пішов назустріч дослідникам і пропонує різноманітні камери для нагрівання й охолодження включень. Ці прилади матеріало- і енергошадні, з програмним управлінням, оснащені фотокамерами, сертифіковані. Але навіть їхня відносно невелика ціна для українських учених поки що неприйнятна. Ситуація ще не стала критичною — допоки працюють термокамери конструкції Калюжного. До того ж деякі оригінальні удосконалення серійних приладів, виконані українськими дослідниками, досі не мають промислових аналогів. Піролізна газо-

хроматографічна установка, створена в стінах Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, може вирішувати найрізноманітніші завдання, пов'язані з вивченням вмісту і розміщення летких компонентів у мінералах, газонасичення кристалічних порід, продуктів дегазації вугілля і чорних сланців тощо, що не під силу одному серійному хроматографу або мас-спектрометру.

Півстоліття тому українські вчені були на передових позиціях молодого науки. Нині це да-

леко не так. Щоб устигнути за світовою наукою вже недостатньо нагрівальних чи охолоджувальних камер. Потрібні раман-спектрометри, електронні й іонні зонди, електронні мікроскопи і високочутливі мас-спектрометри тощо, які, вочевидь, ми матимемо не так скоро. Однак, попри всі складнощі, наука про включення у мінералах продовжує свій розвиток, а українські вчені спромоглися збагатити її вагомими здобутками й, зокрема, методичними розробками.

ЛІТЕРАТУРА

1. Возняк Д.К. К условиям образования топаза и сингенетических ему минералов в пегматитах Волини. *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов (9—15 сент. 1968 г.)*. М., 1968. С. 48—49.
2. Возняк Д.К. Розвиток в Україні вчення про флюїдні включення в мінералах. *Зап. Укр. мінерал. т-ва*. 2005. 2. С. 34—43.
3. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. Київ: Наук. думка, 2007. 280 с.
4. Возняк Д.К., Бельський В.М., Остапенко С.С. Індикаторне значення вторинних флюїдних включень з проміжною фазою. *Мінерал. журн.* 2012. 34, № 4. С. 34—40.
5. Возняк Д.К., Калюжний В.А. Использование растресканных включений для восстановления *PT*-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Волини). *Мінерал. сб. Львов. ун-та*. 1977. № 31. Вып. 2. С. 22—30.
6. Возняк Д.К., Павлишин В.І. Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит). *Мінерал. журн.* 2008. 30, № 1. С. 5—20.
7. Возняк Д.К., Хоменко В.М., Франц Г., Віденбек М. Фізико-хімічні умови завершального етапу становлення пегматитів Волині за даними термобарометрії та інфрачервоної спектроскопії берилу. *Мінерал. журн.* 2012. 34, № 2. С. 26—38.
8. Долгов Ю.А. Термодинамические особенности формирования гранитных пегматитов: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 1968. 64 с.
9. Ермаков Н.П. Исследование минералообразующих растворов (температуры и агрегатное состояние). Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1950. 460 с.
10. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М.: Недра, 1979. 272 с.
11. Ермаков Н.П. Термобарометрическая геохимия эндогенных процессов рудообразования. *Проблемы геологии на XXIII сессии Международ. геол. конгресса*. М., 1971. С. 118—127.
12. Калюжний В.А. Методи вивчення багатофазових включень у мінералах. Київ: Вид-во АН УРСР, 1960. 168 с.
13. Калюжний В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 240 с.
14. Калюжний В.А. Перенеполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение. *Мінерал. сб. Львов. ун-та*. 1971. № 25, вып. 2. С. 124—131.
15. Калюжний Володимир Антонович. До 80-річчя від дня народження. Львів: ІГГК НАН України, 2002. 34 с.
16. Калюжний В.А., Возняк Д.К., Гігашвілі Г.М., Калюжна К.М., Лазаренко О.Є., Булгаков В.С., Сорокін Ю.Г. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія). Київ: Наук. думка, 1971. 216 с.
17. Кигаї І.Н. О некоторых достижениях и просчетах микрофлюидологии (термобарогеохимии) второй половины XX века. *Тр. XI Междунар. конф. по термобарогеохимии (8—12 сент. 2003 г.)*. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 3—40.
18. Кульчицька Г. Піролітична газова хроматографія мінералів — новий метод генетичної мінералогії. *Мінерал. сб.* 2010, № 60. Вып. 1. С. 10—19.
19. Кульчицька Г., Возняк Д., Черниш Д. Феномен успіху термобарогеохімії Миколи Єрмакова (до 100-річчя від дня народження). *Мінерал. сб.* 2014. № 64, вып. 2. С. 214—226.
20. Леммлейн Г.Г. Исследования образования жидких включений в кристаллах. *Вопросы геохимии и минералогии*. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 139—141.
21. 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. С. 81—83.
22. Матковський О., Наумко І., Павлунь М. Термобарогеохімічна школа професора Миколи Єрмакова та її внесок у розвиток генетичної мінералогії й учіння про родовища корисних копалин. *Мінерал. сб.* 2017. № 67, вып. 1. С. 3—37.

23. Матковський О., Наумко І., Павлунь М. Етапи та періоди розвитку термобарогеохімічних досліджень в Україні. *Мінерал. зб.* 2018. № 68, вип. 1. С. 129–134.
24. Павлишин В., Матковський О., Довгий С. Здобутки мінералогії в Україні (до 100-річчя Геологічної служби України та Національної академії наук України). Київ: Ін-т обдарованої дитини НАПН України, 2018. 146 с.
25. Павлишин В.І., Матковський О.І., Довгий С.О. Генезис мінералів. Київ: ВПЦ Київ. ун-т, 2003. 656 с.
26. Петриченко О.Й. Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. Київ: Наук. думка, 1973. 92 с.
27. Петриченко Олег Йосипович: бібліографічний покажчик. Львів: ІГГК НАН України, 2010. 56 с.
28. Смит Ф.Г. Геологическая термометрия по включениям в минералах / Под ред. и с дополн. Г.Г. Леммлейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 166 с.
29. Roedder E. Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy. *Mineral. Soc. Amer.* (Virginia, 1984. Vol. 12). 644 p.
30. Sorby H.C. Powstawanie minerał w i skał w świetle badań mikroskopowych kryształów (Тлумачуь і opracował A. Łaskiewicz). *Prace Muzeum Ziemi.* 1970. No. 15, cz. 1. S. 35–73.

Надійшла 05.01.2019

REFERENCES

1. Voznyak, D.K. (1968), *Tez. dokl. III Vsesoyuz. soveshh. po mineralogicheskoy termobarometrii i geohimii glubinykh mineraloobrazujushchih rastvorov*, 9-15 sent. 1968, Moskva, RU, pp. 48-49.
2. Voznyak, D.K. (2005), *Zapysky Ukr. mineral. tov-va*, Vol. 2, Kyiv, UA, pp. 34-43.
3. Voznyak, D.K. (2007), *Mikrovklyuchennya ta rekonstrukciya umov endogennoho mineraloutvorennya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 280 p.
4. Voznyak, D.K., Belskyi, V.M. and Ostapenko, S.S. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 4, Kyiv, UA, pp. 34-40.
5. Voznyak, D.K. and Kalyuzhnyi, V.A. (1977), *Mineral. sb. Lvov. un-ta*, No. 31, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 22-30.
6. Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 1, Kyiv, UA, pp. 5-20.
7. Voznyak, D.K., Khomenko, V.M., Franz, G. and Wiedenbeck, M. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 2, Kyiv, UA, pp. 26-38.
8. Dolgov, Yu.A. (1968), *Termodinamicheskie osobennosti formirovaniya granitnyh pegmatitov*, Abstr. of D.Sc. geol.-mineral. dis., Moscow, RU, 64 p.
9. Ermakov, N.P. (1950), *Issledovanie mineraloobrazujushchih rastvorov*, Kharkov. Univ., Kharkov, UA, 460 p.
10. Ermakov, N.P. and Dolgov, Yu.A. (1979), *Termobarogeohimija*, Nedra, Moscow, RU, 272 p.
11. Ermakov, N.P. (1971), *Problemy geologii na XXIII sessii Mezhdunar. geol. kongr.*, Moscow, RU, pp. 118-127.
12. Kalyuzhnyi, V.A. (1960), *Metody vyvchennya bagatofazovyh vklyuchen u mineralah*, Vyd-vo AN Ukr. RSR, Kyiv, UA, 168 p.
13. Kalyuzhnyi, V.A. (1982), *Osnovy uchenija o mineraloobrazujushchih fljuidah*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 240 p.
14. Kalyuzhnyi, V.A. (1971), *Mineral. sb. Lvov. Univ.*, No. 25, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 124-131.
15. (2002), *Kalyuzhnyi Volodymyr Antonovych. Do 80-richchya vid dnya narodzhennya*, IGGGK NAN Ukrayiny, Lviv, UA, 34 p.
16. Kalyuzhnyi, V.A., Voznyak, D.K., Gigashvili, G.M., Kalyuzhna, K.M., Lazarenko, O.Ye., Bulgakov, V.S. and Sorokin, Yu.G. (1971), *Mineraloutvoryuyuchi flyuyidy ta paragenезysy mineraliv pegmatytiv zanoryshevogo typu Ukrayiny (ridki vklyuchennya, termobarometriya, geokhimiya)*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 216 p.
17. Kigaj, I.N. (2003), *Trudy XI Mezhdunarodnoj konferencii po termobarogeohimii*, Aleksandrov, 8-12 sentjabrja 2003, Alexandrov, VNIISIMS, RU, pp. 3-40.
18. Kulchytska, H. (2010), *Mineral. zb.*, No. 60, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 10-19.
19. Kulchytska, H., Voznyak, D. and Chernysh, D. (2014), *Mineral. zb.*, No. 64, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 214-226.
20. Lemmlein, G.G. (1956), *Voprosy geokhimii i mineralologii*, Izd-vo AN SSSR, Moscow, RU, pp. 139-140.
21. Lemmlein, G.G., Kliia, M.O. and Ostrovskiy, I.A. (1962), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 142, No. 1, RU, pp. 81-83.
22. Matkovskiy, O., Naumko, I. and Pavlun, M. (2017), *Mineral. zb.*, No. 67, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 3-37.
23. Matkovskiy, O., Naumko, I. and Pavlun, M. (2018), *Mineral. zb.*, No. 68, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 129-134.
24. Pavlyshyn, V., Matkovskiy, O. and Dovgy, S. (2018), *Zdobutky mineralogiyi v Ukrayini (Do 100-richchya Geologichnoyi sluzhby Ukrayiny ta Nacionalnoyi akademiyi nauk Ukrayiny)*, Instytut obdarovanoyi dytyny NAPN Ukrayiny, Kyiv, UA, 146 p.
25. Pavlyshyn, V.I., Matkovskiy, O.I. and Dovgy, S.O. (2003), *Genезys mineraliv*, Vydavn.-Poligraf. Centr Kyiv Univ., Kyiv, UA, 656 p.
26. Petrychenko, O.Y. (1973), *Metody doslidzhennya vklyuchen u mineralah galogenykh porid*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 92 p.
27. (2010), *Petrychenko Oleg Yosypovych: bibliografichnyj pokazhchyk*, IGGGK NAN Ukrayiny, Lviv, UA, 56 p.
28. Smith, F.G. (1956), *Geological thermometry on inclusions in minerals*, in Lemmlein, G.G. (ed.), *Izd-vo Inostr. Lit.*, Moscow, RU, 166 p.
29. Roedder, E. (1984), *Fluid Inclusions. Reviews in mineralogy*, Vol. 12, 644 p.
30. Sorby, H.C. (1970), *Prace Muzeum Ziemi*, No. 15, cz. 1, S. 35-73.

Received 05.01.2019

Д.К. Возняк, А.А. Кульчицкая, Д.С. Черныш, В.Н. Бельский

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: dkvoznyak@ukr.net

**НАУКА О ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ
В МИНЕРАЛАХ В УКРАИНЕ (к 100-летию НАН Украины)**

Наука о флюидных включениях в минералах, которую часто называют термобарогеохимия, существует более полутора сотен лет. За длительную историю развития периоды расцвета науки перемежались с периодами застоя. Существенный толчок для ее развития дали экспериментальные работы Н.П. Ермакова, начатые во Львовском университете в середине XX века. Их продолжили в стенах академических научных учреждений Львова и Киева. В 1950—1980-х годах Украина была ведущим центром по исследованию включений не только Советского Союза, но и зарубежья. Значительная роль в этом принадлежит ученикам школы Владимира Калюжного и Олега Петриченко, которые обогатили науку новыми методами исследования включений и их результатами. С 1972 г. при отделе региональной и генетической минералогии Института геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семененко НАН Украины (Киев) существует лаборатория исследования включений, основанная академиком Евгением Лазаренко. За десятки лет малочисленный коллектив лаборатории разработал новые методические приемы использования результатов исследования включений в минералах для реконструкции сложных процессов минералообразования. В частности, благодаря сочетанию диаграмм состояния минерального вещества и результатов исследования флюидов во включениях, определена величина эрозионного среза камерных пегматитов, условия метасоматоза Li-минералов и формирования золоторудных месторождений. Сконструированная пиролизная установка к серийному хроматографу дала возможность из одной навески определять содержание всех распространенных летучих компонентов в минерале и выявлять их природу.

Ключевые слова: Владимир Калюжный, Олег Петриченко, термобарогеохимия, флюидные включения, методы исследования.

D.K. Voznyak, H.O. Kulchytska, D.S. Chernysh, V.M. Belskyi

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: dkvoznyak@ukr.net

**THE SCIENCE ON FLUID INCLUSIONS IN MINERALS
IN UKRAINE (on the 100th Anniversary of the NAS of Ukraine)**

The science on fluid inclusions in minerals, often called as thermobarogeochemistry, has existed for over one and a half century. The heyday alternated with stagnation during the long period of science development. Experimental work carried by M.P. Yermakov at the Lviv University in the middle of the last century gave a significant impetus to its development. This work was continued in the academic scientific institutions in Lviv and Kyiv. In the 1950-1980s Ukraine was the leading inclusions research center not only in the Soviet Union, but abroad as well. This is largely due to the scientific schools of Volodymyr Kalyuzhnyi and Oleg Petrychenko, which enriched the science with the new research methods of inclusions as well as with their results. In 1972 the Inclusions Research Laboratory was founded by the Academician Euvhen Lazarenko at the Department of the Regional and Genetic Mineralogy of the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine. For decades, the small laboratory team has developed new methods of using inclusions in minerals to reconstruct the complex mineralization processes. In particular, by combining the mineral substance state diagrams with the results of the fluids in the inclusions research, the magnitude of the erosional section of chamber pegmatites, the conditions of Li-mineral metasomatism, and the formation of gold deposits were determined. The pyrolysis device to the serial chromatograph was constructed which enabled to determine the content of all the most widespread volatile components in the mineral using one sample and to reveal their nature as well.

Keywords: Volodymyr Kalyuzhnyi, Oleg Petrychenko, thermobarogeochemistry, fluid inclusions, research methods.