

ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ В КОРДИЕРИТЕ И СОСУЩЕСТВУЮЩИХ С НИМ ТУРМАЛИНЕ И КВАРЦЕ ИЗ ПЕГМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУХИЛАЛ (Памир, Таджикистан)

К.И. Затолокина, А.А. Томиленко, Т.А. Бульбак, Г.Г. Лепезин

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

С применением методов беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), ИК- и КР-спектроскопии и микротермометрии изучены составы летучих компонентов в кордиерите, турмалине и кварце из пегматитов месторождения Кухилал; проведен их сравнительный анализ. Методом капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) определены компонентный состав и относительные концентрации (отн. %) летучих из разных зон кристаллов и фракций кордиерита. Установлено, что преобладающими среди них являются вода и углекислота. Из углеводов преимущественным распространением пользуются алифатические, циклические и кислородсодержащие. Зафиксированы также гетероциклические, азотсодержащие и серосодержащие соединения. В турмалине и кварце они присутствуют в газовой-жидких включениях, в кордиеритах летучие компоненты локализованы как в структурных полостях, так и в неструктурных позициях.

Пегматиты, кордиерит, турмалин, флюидные компоненты, беспиролизная газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), ИК- и КР-спектроскопия, месторождение Кухилал

VOLATILE COMPONENTS IN CORDIERITE AND COEXISTING TOURMALINE AND QUARTZ FROM PEGMATITES OF THE KUHILAL DEPOSIT (Pamir, Tajikistan)

K.I. Zatulokina, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak, G.G. Lepezin

The compositions of volatile components in cordierite, tourmaline, and quartz from pegmatites of the Kuhilal deposit were studied by pyrolysis-free gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), IR and Raman spectroscopy, and microthermometry, and their comparative analysis was performed. Capillary GC–MS was applied to determine the component composition and relative contents (rel. %) of volatiles from different zones of crystals and fractions of cordierite. It has been established that water and carbon dioxide prevail among them. Hydrocarbons are predominantly aliphatic, cyclic, and oxygenated. Heterocyclic, nitrogenated, and sulfonated compounds are present in gas–liquid inclusions in tourmaline and quartz, and volatile components are localized in both structural cavities and nonstructural positions in cordierites.

Pegmatites, cordierite, tourmaline, fluid components, pyrolysis-free gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), IR and Raman spectroscopy, Kuhilal deposit

ВВЕДЕНИЕ

Кордиерит устойчив в широком интервале температур и давлений. Он встречается в метаморфических породах, гранитах, роговиках, в ксенолитах вулканитов, в пирометаморфических породах, пегматитах и даже в метеоритах. В ассоциации с кварцем, гранатом и минералами Al_2SiO_5 его можно использовать в качестве геологического барометра. Он же относится к числу перспективных минералогических спидометров. Кроме того, обладая способностью захватывать летучие компоненты, он является хорошим пробоотборником минералообразующего флюида.

Основу структуры кордиерита составляет каркас Si–Al тетраэдров, которые в плоскости (x ; y) объединяются в шестерные кольца, а в направлении z образуют каналы с крупными полостями, радиус которых составляет соответственно ~ 1.4 и 2.2 \AA [Schreyer, 1985]. Именно в них в переменных количествах локализуются такие флюидные компоненты, как H_2O , CO_2 , N_2 , углеводороды, благородные газы, а также ионы щелочных металлов, трех- и двухвалентное железо, другие катионы.

Согласно [Лепезин и др., 1999; Majumdar, Mathew, 2015; Tropper et al., 2018], преобладающими флюидными компонентами в природных кордиеритах являются H_2O и CO_2 . Исследования с применением ИК-спектроскопии, нейтронографии, ЯМР и других методов показали, что молекулы воды находятся в канальных полостях. При этом выделяются два типа ориентировок протон-протонного вектора — па-

параллельно (I-тип) и перпендикулярно (II-тип) оси C [Sugiura, 1958; Goldman et al., 1977; Armbruster, Bloss, 1982; Carson et al., 1982; Лепезин, Меленевский, 1983; Aines, Rossman, 1984; Giampaolo, Putnis, 1989; Vry et al., 1990; Winkler et al., 1994a, b; Kolesov, Geiger, 2000; Majumdar, Mathew, 2015]. Вода второго типа появляется в присутствии ионов Na^+ , находящихся в центре шестичленного кольца (0;0;0). В идеализированном случае каждый внедренный в канал ион координирован двумя молекулами H_2O , расположенными в соседних полостях [Mirwald, 1983; Armbruster, 1986; Кноп, Mirwald, 2000; Mirwald, 2000; Tropsch et al., 2018]. Высокотемпературная ИК-спектроскопия показывает, что при $T \approx 400$ °C молекулы H_2O обоих типов переходят в несвязанное состояние, приобретают характеристики газа и далее при дегидратации покидают каналы [Aines, Rossman, 1984; Giampaolo, Putnis, 1989].

Вторым по распространенности флюидным компонентом в природных кордиеритах является CO_2 , впервые обнаруженный в образцах из метаморфических пород гранулитовой фации [Сукнев и др., 1971; Кицул и др., 1971]. В последующем кордиериты с повышенным содержанием CO_2 найдены во многих других регионах [Zimmermann, 1972, 1973, 1981; Schreyer et al., 1979; Hofmann et al., 1980; Armbruster et al., 1982; Lai et al., 1984; Курепин и др., 1986; Perreault, Martignole, 1986; Геверкьян, Курепин, 1987; Perreault, Martignole, 1988; Le Breton, 1989; Vry et al., 1990; Осоргин, 1991; Лепезин и др., 1999; Peck, Valley, 2000; Harley, Carrington, 2001; Harley et al., 2002].

Согласно современным представлениям, молекулы CO_2 входят в те же полости структурных каналов, что и H_2O [Armbruster, Bloss, 1980, 1982; Armbruster, 1985; Kaindl et al., 2006, 2011]. В. Фамер [Farmer, 1974], интерпретируя ранее снятые ИК-спектры [Farrell, Newnham, 1967], показал, что 80 % молекул углекислоты (тип А) ориентированы O-C-O вектором параллельно оси A и совершают около нее колебательные движения с углом осцилляции 25° . При этом ось C является ротационной. На тех же ИК-спектрах фиксируются молекулы CO_2 (тип С), ориентированные вдоль оси C и находящиеся в подчиненном количестве (≈ 20 %). Поведение CO_2 в кордиеритах исследовано экспериментально с меньшей детальностью, чем H_2O [Аранович и др., 1981; Johannes, Schreyer, 1981; Le Breton, Schreyer, 1993; Шведенков и др., 1995].

Помимо H_2O и CO_2 в природных кордиеритах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами при ступенчатом отжиге зафиксированы также H_2 , CO , N_2 , He , Ne , Ar , H_2S и углеводороды [Damon, Kulp, 1958; Wood, Nassau, 1967; Zimmermann, 1972, 1973, 1981; Beltrame et al., 1976; Mottana et al., 1983; Saito et al., 1984; Лепезин и др., 1999]. Углеводороды впервые зафиксированы в природных кордиеритах с использованием масс-спектрометрии [Zimmermann, 1972, 1973, 1981]. Р. Белтрам с соавторами [Beltrame et al., 1976] аналогичным способом установили метан в образцах с абсолютным возрастом в 1700 млн лет. Альпийские кордиериты, помимо H_2O и CO_2 , также содержат углеводороды алканового типа [Mottana et al., 1983].

Инкорпорация углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) в каналы кордиерита без перекристаллизации экспериментально исследована при 700 °C и давлений от 200 до 1000 МПа [Bul'bak et al., 2002]. Максимальные концентрации углеводородов, определенные с помощью газовой хроматографической анализа, составляют ($\times 10^{-3}$ мас. %): $CH_4 = 78.3$, $C_2H_6 = 134$, $C_2H_4 + C_2H_6 = 26$, $C_3H_8 = 28$, $C_4H_{10} = 32$, $C_5H_{12} = 23$ и $C_6H_{14} = 7$. При увеличении давления от 200 до 1000 МПа общее содержание структурных углеводородов увеличивается почти вдвое. Специальные опыты по насыщению кордиерита бинарными смесями углеводородов с водой показали, что низкое содержание углеводородов в природных кордиеритах соответствует их большим концентрациям во флюиде [Шведенков и др., 1995; Лепезин и др., 1999; Bul'bak et al., 2002; Bul'bak, Shvedenkov 2005].

Благородные газы (He , Ar , Xe) также были установлены в природных кордиеритах [Damon, Kulp, 1958; Beltrame et al., 1976]. В статье [Smith, Schreyer, 1962] был описан аргонсодержащий магнезиальный кордиерит, полученный путем насыщения исходного синтетического образца в атмосфере аргона при $P = 10$ кбар, $T = 900$ °C и $t = 5$ ч ($Ar = 2-3$ мас. %). Кроме того, было экспериментально осуществлено насыщение Ar и N_2 предварительно отожденного природного кордиерита при 6-7 кбар, $T = 700$ °C и $t = 14$ дней [Armbruster, 1985].

Целью предлагаемой работы является оценка флюидного состава и его эволюции кордиеритосодержащих пегматитов месторождения Кухилал (Таджикистан). Впервые представлены результаты исследования особенностей химического состава летучих компонентов в кордиерите и сосуществующих с ним турмалине и кварце, полученные с помощью беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии с ударным разрушением образца [Бульбак и др., 2020], ИК- и КР-спектроскопии и микротермометрии.

ОБРАЗЦЫ

Месторождение благородной шпинели Кухилал расположено на Юго-Восточном Памире в Республике Таджикистан. Пегматитовая жила «Музейная», из которой отбирали кордиерит, турмалин и кварц, находится в районе месторождения благородной шпинели [Россовский, 1963; Россовский, Моро-

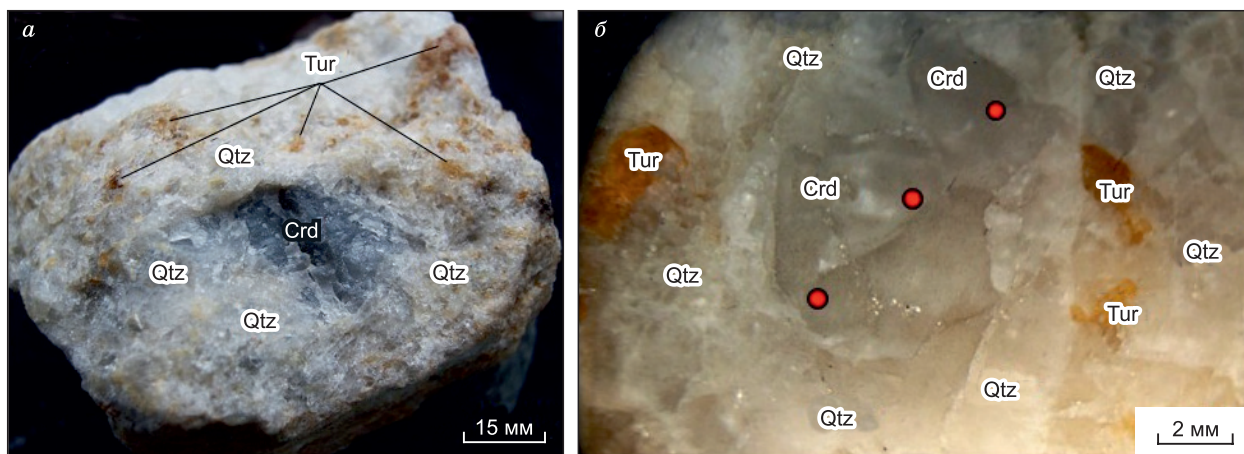


Рис. 1. *a* — микрофотография образца с кордиеритом, турмалином и кварцем из пегматитов месторождения Кухилал (Таджикистан); *б* — микрофотография полированной с двух сторон пластинки, изготовленной из образца (*a*) с местами отбора (красные кружки) в кордиерите для хромато-масс-спектрометрических, КР- и ИК-спектроскопических исследований.

Crd — кордиерит; Qtz — кварц; Tur — турмалин (дравит).

зов, 1991]. Пегматиты образуют небольшие линзовидные тела длиной до 20—25 м и мощностью до 3 м, залегают они в магнезиальных мраморах. Месторождение известно с VIII века н.э. и разрабатывается по настоящее время. Пегматиты сложены кварцем, олигоклазом и калиевым полевым шпатом. Из других минералов присутствуют дравит, кордиерит, андалузит, мусковит, апатит, магноколумбит (рис. 1).

Дравит образует короткостолбчатые, призматические, конусовидные кристаллы до 35 см в длину, а также радиально-лучистые агрегаты прозрачных и полупрозрачных кристаллов. Цвет кристаллов — медово-желтый, коричневый, реже встречаются бесцветные и полихромные разновидности. Пегматиты окружены широкими (до 5 м) оторочками скарнового типа, главным минералом которых являются флогопит, тальк, тремолит, энстатит, кордиерит, шпинель, форстерит.

МЕТОДЫ

Из имеющейся коллекции образцов пород были изготовлены шлифы и пластинки для петрографических наблюдений, микротермометрического изучения флюидных включений и проведения ИК- и КР-спектроскопических исследований (см. рис. 1). Содержание главных элементов в кордиеритах определялось на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 (с 5-волновыми спектрометрами) методом ВДС в центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда от 50 до 250 нА (в зависимости от измеряемого минерала и поставленной задачи), времени набора сигнала 60—120 с на пике сигнала и 30—60 с на измерение фона, размере зонда — 2 мкм. Для мониторинга стабильности и дрейфа прибора использовались внутренние стандарты, близкие по составу исследуемым образцам. Эти стандарты определялись через каждые 30—40 измерений и затем, при необходимости, вводилась коррекция.

ИК-спектроскопия. Аналитическим методом, надежно фиксирующим формы нахождения, структурную позицию и ориентировку молекул флюидных компонентов в алюмосиликатном каркасе, является ИК-спектроскопия [Сукнев и др., 1971; Le Breton, 1989; Kolesov, Geiger, 2000; Колесов, 2006; Majumdar, Mathew, 2015]. Тесты были выполнены на пластинках природного кордиерита высокого качества обр. Кух-1 (5.5 × 5.0 × 1.1 мм). Исследования включали ИК-сканирование в неполяризованном излучении ориентированных как параллельно, так и перпендикулярно оси *C* пластинок в режиме пропускания. ИК-спектры пропускания природного кордиерита были сняты без кюветы при вакуумировании камеры спектрометра до 10⁻¹ тор в интервале 1000—4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 фирмы «Bruker» с приставкой диффузного отражения и ИК-микроскопом HYPERION 2000.

КР-спектроскопия. Состав газовой фазы в каналах кордиерита и индивидуальных флюидных включений в турмалине и кварце были исследованы методом КР-спектроскопии [Dubessy et al., 1989; Kaindl et al., 2006, 2011; Колесов, 2006; Frezzotti et al., 2012] на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800. Возбуждение проводилось твердотельным Nd YAG лазером с длиной волны 532 нм и мощностью

75 мВт. Регистрация спектра производилась полупроводниковым детектором Endor, охлаждаемым по методу Пелтье. Для локализации точки в анализируемом образце использована конфокальная система спектрометра на базе микроскопа OLYMPUS BX-41 с объективом 100x с большой числовой апертурой. Анализ проводился в геометрии обратного рассеяния. Время накопления сигнала и размер конфокальной диафрагмы варьировали в зависимости от размеров анализируемой фазы. Минимальный размер конфокального отверстия 30 нм (для объектов размером 5—10 мкм), максимальный размер — 300 нм (для объектов больше 100 мкм). Спектры получены в диапазоне 100—4200 см⁻¹. Время накопления сигнала изменялось от 25 с/спектр. окно для крупных объектов до 400 с/спектр. окно для мелких объектов.

Беспиролизная газовая хромато-масс-спектрометрия. Валовой состав газовой составляющей флюидов из структурных каналов кордиерита и флюидных включений в турмалине и кварце был определен методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC [Tomilenko et al., 2015; Sokol et al., 2017 a,b; Sobolev et al., 2019].

Свежесколотый образец объемом до 0.06 см³ помещали пинцетом в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой, затем он прогревался при $T = 140\text{—}160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 133 мин в токе газа-носителя — гелия (чистота 99.9999 %, начальное давление 45 кПа). Разделение газовой смеси на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND (неподвижная фаза — 100 % дивинилбензол, длина — 30 м, внутренний диаметр — 0.32 мм, толщина неподвижной фазы — 10 мкм). Газовую смесь вводили через термостатируемый (270 °C) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку, скорость постоянного потока He составляла 1.7 мл·мин⁻¹, температура ГХ/МС соединительной линии — 300 °C; колонка выдерживалась 2 мин при $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, затем нагревалась со скоростью 25 °C·мин⁻¹ до температуры 150 °C, а далее со скоростью 5 °C·мин⁻¹ до 290 °C и удерживалась при этой температуре 100 мин.

Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Масс-спектральные условия: энергия электронов — 70 эВ, ток эмиссии — 100 мкА, температура в источнике ионов — 200 °C, напряжение усилителя — 1350 В, полярность регистрируемых ионов — положительная, диапазон сканирования масс — 5—500 а. е. м., скорость сканирования — один скан в секунду. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца. Все газовые тракты хроматографа, по которым перемещалась газовая смесь, в том числе инжектор, кран и капилляры, имели сульфидинертное покрытие.

Ввод газовой смеси, извлеченной из образца при его одноактном ударном разрушении, осуществлялся в онлайн режиме в токе гелия без концентрирования, включая криофокусировку. Следует заметить, что в этом методе образец не подвергался пиролизу, а прогревался только для перевода воды в газовую фазу и удаления сорбированных поверхностью образца и прибора компонентов атмосферы. Поэтому анализировалась неизменная газовая смесь, а не пиролизат, содержащий более окисленные соединения (H₂O, CO, CO₂ и т.д.), вследствие протекания реакций между компонентами газовой смеси, газовой смесью и поверхностью накопителя, соединениями в газовой фазе и образцом. Перед «рабочим» анализом и после него проводились холостые онлайн анализы. Предшествующий анализ позволял контролировать выделение сорбированных поверхностью образца газов, в том числе и атмосферных компонентов, а по окончании этого процесса записывать бланк системы (вся аналитическая процедура без разрушения образца). По результатам последующего анализа определялась степень и полнота элюирования (последовательность выхода компонентов) тяжелых углеводородов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с аналитической колонки при программировании температуры в термостате хроматографа. При необходимости аналитическая колонка термокондиционировалась до достижения необходимого бланка.

Использованный для определения состава летучих компонентов ГХ-МС анализ объединяет достоинства двух независимых количественных аналитических методов идентификации индивидуальных соединений в газовой смеси. Хроматография посредством разделения газовой смеси на компоненты позволила для каждого из них определить специфичные времена удержания аналитической колонкой. Площадь пика в хроматограмме пропорциональна концентрации соответствующего вещества в газовой смеси. Масс-спектрометрия предоставила набор масс-спектров для каждого соединения и информацию о его ионных и диагностических фрагментах. Идентификация каждого соединения выполнена путем интеграции обоих методов. Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12 с помощью программы NIST MS Search версии 2.4, параметры поиска стандартные.

Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормировки: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнива-

лась 100 %, а по величине площади отдельного компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Данная методика пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компонентов уже от десятков фемтограмм (10^{-15} г).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кордиерит. Кордиериты месторождения Кухилал, несмотря на предельно простой состав, почти никогда не бывают прозрачными и всегда мутные. Для кордиеритов кроме флюидных включений [Hermes, Schenk, 1992; Santosh et al., 1993; Cesare et al., 2007] более характерны иные дефекты и неоднородности, порождающие это «замутнение». Так, в частности, блочное строение кристаллов кордиерита, в том числе и ювелирного качества, было доказано методом ЭПР для серии природных образцов, включая образец Mg-кордиерита из Музейной жилы месторождения Кухилал [Истомин и др., 1997]. В них межблочные границы выступают в кордиеритах местами «сброса» избыточных примесей. Для природных кордиеритов широкого спектра составов были установлены фазовая гетерогенность и наличие системы разориентированных блоков. Границы между блоками подобно двойниковым швам, весьма характерным для кордиеритов, являются естественными дефектами (или элементами реальных кристаллов) и имеют иной состав, в отличие от ограниченных ими областей с регулярным построением решетки. Для кордиеритов также характерны так называемые «модулированные структуры», развивающиеся при их охлаждении и фиксируемые только методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). К числу факторов, ухудшающих ювелирное качество кордиерита, следует отнести сеть микротрещин, ограничивающих размер моноблоков, а также продукты разложения по краям зерен, трещинам и плоскостям спайности, представленный мелкочешуйчатым тальк-мусковит-хлоритовым агрегатом.

Химические анализы кордиерита, отобранные в разных частях образца, представлены в табл. 1. Они имеют статистически незначимые различия, в кристаллохимической формуле фиксируется небольшой избыток кремния, дефицит алюминия и суммы двухвалентных металлов.

Таблица 1. Химический состав кордиеритов из пегматитов месторождения Кухилал (по данным микрозондового анализа)

Компонент	Кордиерит						
SiO ₂	50.19	50.25	50.30	50.32	50.39	50.25	50.05
TiO ₂	0.0	0.01	0.0	0.0	0.01	0.01	0.0
Al ₂ O ₃	32.83	32.79	32.89	32.94	32.97	32.86	33.20
FeO	0.46	0.49	0.47	0.47	0.39	0.54	0.59
MnO	0.07	0.08	0.08	0.08	0.12	0.07	0.10
MgO	12.78	12.77	12.84	12.69	12.66	13.03	12.98
CaO	0.0	0.0	0.01	0.0	0.01	0.01	0.0
Na ₂ O	0.87	0.79	0.76	0.84	0.95	0.68	0.62
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01
Σ	97.20	97.18	97.35	97.34	97.50	97.45	97.55
Si	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06	5.05	5.02
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	3.89	3.89	3.89	3.9	3.9	3.89	3.92
Fe	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	1.92	1.92	1.92	1.9	1.9	1.95	1.94
Ca	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na	0.169	0.154	0.148	0.164	0.184	0.132	0.121
K	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ	11.089	11.074	11.068	11.074	11.084	11.082	11.061
X _{Mg}	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97
H ₂ O _{II}	0.36	0.33	0.32	0.35	0.39	0.28	0.26

Примечание. H₂O_{II} = (2.11·Na) + 4.72·10⁻³ (Г.Г. Лепезин, неопубликованные данные). Na — содержание натрия в кордиерите в формульных единицах.

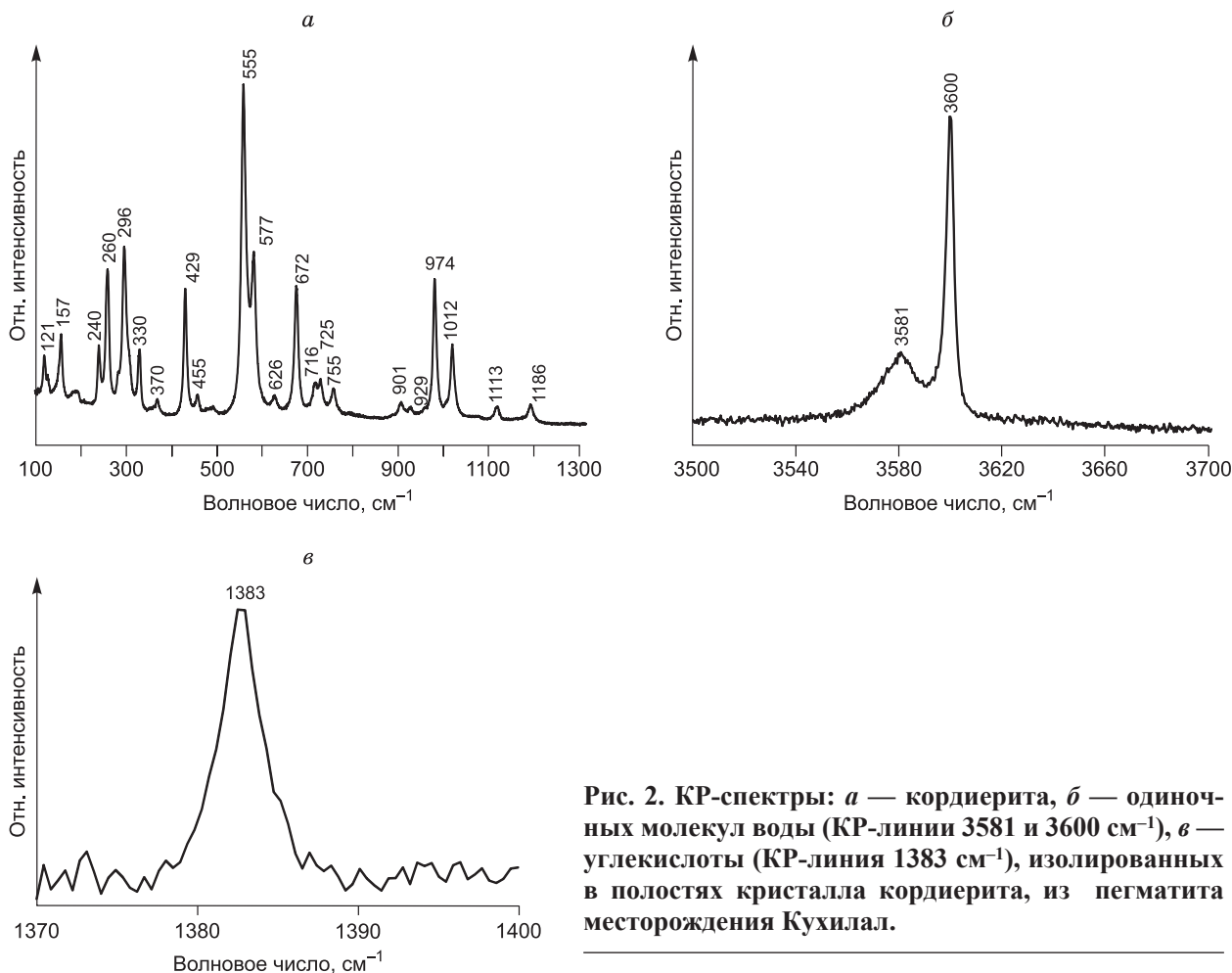


Рис. 2. КР-спектры: *а* — кордиерита, *б* — одиночных молекул воды (КР-линии 3581 и 3600 см^{-1}), *в* — углекислоты (КР-линия 1383 см^{-1}), изолированных в полостях кристалла кордиерита, из пегматита месторождения Кухилал.

Кордиерит ($\text{Na}_{0.15}(\text{Mg}_{1.92}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.01})_{1.97}\text{Al}_{3.90}\text{Si}_{5.05}\text{O}_{18}$) имеет предельно магниальный состав ($X_{\text{Mg}} = 0.97\text{--}0.98$). При детальном изучении кордиерита под оптическим микроскопом флюидные и расплавленные включения в нем не обнаружены. Для изучения кордиерита различными аналитическими методами особо тщательно отбирались прозрачные фрагменты и сколы без признаков изменения.

По данным КР-спектроскопии, в кордиерите установлены КР-линии 3581 и 3600 см^{-1} колебания, свидетельствующие о наличии в нем молекулярной воды (КР-линии 3581 и 3600 см^{-1}) и углекислоты (КР-линия 1383 см^{-1}) (рис. 2) [Kolesov, Geiger, 2000; Колесов, 2006].

Результаты ИК-спектроскопических исследований приведены на рис. 3. Полученные данные так же, как и КР-спектроскопические, показали наличие двух типов молекулярной воды и углекислоты в полостях изученных кордиеритов.

На рисунках 4, 5 в табл. 2, а также в дополнительных материалах (<https://sibran.ru/upload/medialibrary/a80/a804413e7c05764d995fb9584b9583f8.pdf>) в таблицах S1 и S2 приведены результаты хромато-масс-спектрометрических анализов из разных частей образца кордиерита (см. рис. 1).

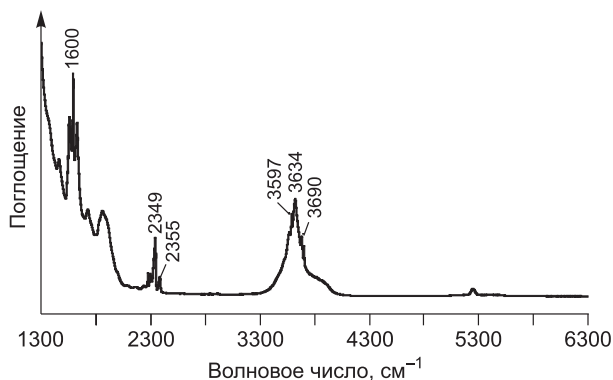


Рис. 3. ИК-спектр кристалла кордиерита из пегматита месторождения Кухилал.

Полосы поглощения с частотами 1600 (II тип), 3597 (II тип), 3634 (II тип) и 3690 см^{-1} (I тип) соответствуют валентным колебаниям молекул воды I и II типов в каналах кордиерита; полосы поглощения с частотами 2349 (А-тип) и 2355 см^{-1} (С-тип) соответствуют колебанию молекул углекислоты [Bul'bak et al., 2002].

Таблица 2. Содержание (отн. %) летучих компонентов в кордиерите, кварце и турмалине из пегматитов месторождения Кухилал (по данным ГХ-МС)

Наименование	<i>MW</i>	Кух-1ц	Кух-1к	Кв	Тур
Алифатические углеводороды:					
Парафины (C _n H _{2n+2})	16—268	1.27	3.44	8.20	2.05
Олефины (C _n H _{2n})	26—238	0.52	1.34	6.30	1.15
Олефины (C ₂ H ₂ —C ₁₇ H ₃₄)		0.75	2.10	1.90	0.90
Циклические углеводороды:					
Нафтенy (C ₆ H ₁₀ —C ₈ H ₁₄)	82—110	0.17	0.29	0.37	0.58
Арены (C ₆ H ₆ —C ₁₅ H ₂₄)	78—204	0.02	0.04	0.03	0.03
Арены (C ₆ H ₆ —C ₁₅ H ₂₄)	78—204	0.14	0.24	0.33	0.51
Полициклические ароматические углеводороды (C ₁₀ H ₈ —C ₁₁ H ₁₀)	128—142	0.01	0.01	0.01	0.04
Кислородсодержащие углеводороды:					
Спирты, эфиры (C _n H _{2n+2} O—C ₁₄ H ₁₈ O ₄)	32—250	3.70	6.68	4.70	2.73
Альдегиды (C ₂ H ₄ O—C ₁₅ H ₃₀ O)	44—226	0.60	1.04	1.00	0.50
Кетоны (C ₃ H ₆ O—C ₁₅ H ₃₀ O)	58—226	2.22	3.75	1.20	0.83
Карбоновые кислоты (C ₂ H ₄ O ₂ —C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	60—214	0.32	0.89	0.60	0.64
Карбоновые кислоты (C ₂ H ₄ O ₂ —C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	60—214	0.56	1.00	1.90	0.76
Гетероциклические соединения:					
Диоксаны (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.03	0.05	0.06	0.04
Фураны (C ₄ H ₄ O—C ₁₅ H ₂₆ O)	68—222	0.01	0.01	0.01	0.01
Фураны (C ₄ H ₄ O—C ₁₅ H ₂₆ O)	68—222	0.02	0.04	0.05	0.03
Азотсодержащие соединения (N ₂ —C ₁₀ H ₁₁ NO ₄)					
Азотсодержащие соединения (N ₂ —C ₁₀ H ₁₁ NO ₄)	28—209	0.11	0.40	0.33	2.1
Серосодержащие соединения (H ₂ S—C ₁₀ H ₁₆ S)					
Серосодержащие соединения (H ₂ S—C ₁₀ H ₁₆ S)	34—168	0.02	0.04	2.34	2.0
CO ₂	44	5.5	23.50	8.0	72.5
H ₂ O	18	89.2	65.60	76.0	18.0
Общее количество компонентов		166	170	186	173

Примечание. Кух-1ц — центр кристалла кордиерита; Кух-1к — край кристалла кордиерита; Кв — кварц; Тур — турмалин (шерл); *MW* — номинальная масса.

Видовое разнообразие летучих компонентов варьируется от 166 до 170 соединений. Согласно данным беспиролизных хромато-масс-спектрометрических исследований, содержание воды в центральной зоне зерна кордиерита составляет 89.2 отн. %, углекислоты — 5.5 отн. %, а в краевой части количество воды уменьшается до 65.7 отн. % (см. рис. 1; табл. 2, S1, S2). Напротив, концентрация углекислоты возрастает до 23.5 отн. %. Доля других компонентов составляет от 5.3 до 10.9 отн. % (см. табл. 2, S1, S2). Среди них установлены алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды. Содержание алифатических углеводородов (парафинов и олефинов) существенно возрастает в краевой зоне кристалла по сравнению с центральной зоной от 1.27 до 3.44 отн. % соответственно.

Циклические углеводороды (нафтенy, арены, ПАУ) составляют от 0.17 отн. % в центре кристалла до 0.29 отн. % на краю.

Обнаруженные кислородсодержащие углеводороды подразделяются на спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Их содержание так же, как и алифатических углеводородов, существенно возрастает от центра кристалла к краю от 3.7 до 6.68 отн. %. Эти углеводороды являются преобладающими.

Предельные углеводороды представлены легкими (C₁—C₄) 0.15—0.25 отн. % (метан, этан, пропан, изобутан и бутан), средними (C₅—C₁₂) 0.24—0.59 отн. % (пентан, гексан, гептан, 3-метилгептан, октан, нонан, декан, ундекан и додекан) и тяжелыми (C₁₃—C₁₉) парафинами. В центральной части кристалла количество тяжелых (C₁₃—C₁₉) углеводородов составляет 0.12 отн. %, а на краю — 0.49 отн. %. К ним относятся тридекан, тетрадекан, 5-метилтетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан и др.

Кислородсодержащие углеводороды представлены преимущественно альдегидами (ацетальдегид, пропаналь, гептаналь и др.), количество которых колеблется от 2.2 в центре до 3.8 отн. % на краю кристалла. Доля карбоновых кислот (от уксусной кислоты C₂H₄O₂ до тридекановой кислоты C₁₃H₂₆O₂) составляет 0.6—1.0 отн. %. Концентрация кетонов (от 2-пропанона до 2-пентадеканона C₁₅H₃₀O) варьирует от 0.3 до 0.9 отн. %, а содержание спиртов, простых и сложных эфиров (от метанола CH₄O до дипропилфталата C₁₄H₁₈O₄) составляет в краевой зоне кристалла 1.0 отн. %, а в центральной 0.6 отн. %.

Азотсодержащие соединения (N₂—C₁₄H₂₇N) варьируют от 0.11 в центре до 0.40 отн. % на краю. Содержание серосодержащих соединений (H₂S—C₁₀H₁₆S) в кордиерите Кух-1ц предельно низкое, колеблется от 0.02 до 0.04 отн. % от центра к краю.

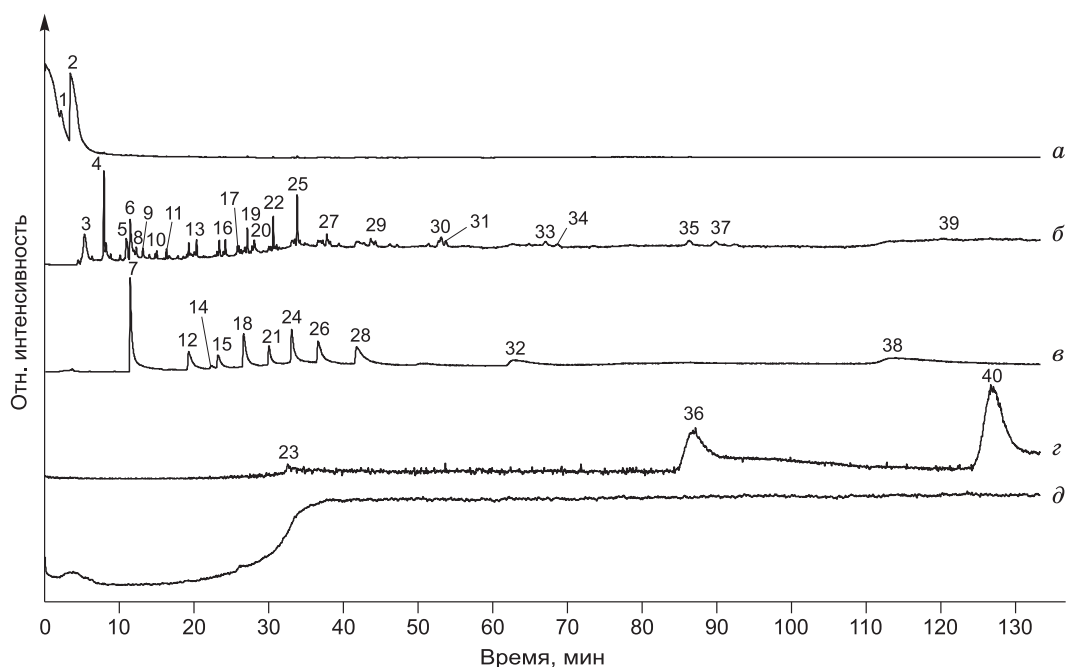


Рис. 4. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, извлеченных из структурных каналов (полостей) и неструктурных позиций в кордиерите (центр кристалла Кух-1ц) из пегматита месторождения Кухилал.

Хроматограмма (а) по полному ионному току (ТIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б — m/z (43+57+71+85), в — m/z 60, г — m/z 149; д — бланк (ТIC).

1. Углекислый газ (CO_2); 2. Вода (H_2O); 3. Ацетальдегид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$); 4. 2-пропанон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 5. 2-метилпропаналь ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$); 6. 2,3-бутандион ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$); 7. Уксусная кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); 8. Гексан (C_6H_{14}); 9. 1-бутанол ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$); 10. Пентаналь ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$); 11. 1-гептен (C_7H_{14}); 12. Бутановая кислота ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 13. Октан (C_8H_{18}); 14. 3-метилбутановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 15. Пентановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 16. Нонан (C_9H_{20}); 17. 2-этилгексаналь ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$); 18. Гексановая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$); 19. Октаналь ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$); 20. Декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$); 21. Гептановая кислота ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$); 22. Нонаналь ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$); 23. Нафталин (C_{10}H_8); 24. Октановая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$); 25. Деканаль ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$); 26. Нонановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$); 27. Ундеканаль ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$); 28. Декановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$); 29. Додеканаль ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$); 30. 1-пентадецен ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$); 31. Пентадекан ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$); 32. Ундекановая кислота ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$); 33. Тетрадеканаль ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$); 34. Гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$); 35. 2-пентадеканон ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$); 36. 2,4,6-триметилминдальная кислота ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$); 37. Пентадеканаль ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$); 38. Тридекановая кислота ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$); 39. 1-хлоргексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$); 40. Дипропилфталат ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$).

Таким образом, преобладающими летучими компонентами в кордиерите из пегматита (Кух-1ц, Кух-1к) являются вода и углекислота, на их долю приходится до 90 отн. %.

Кварц. В кварце обнаружено несколько генераций флюидных включений (рис. 6—8). Наиболее ранние из них существенно водно-солевые (см. рис. 6, а—г), а однофазные, расположенные в залеченных трещинах существенно газовые (см. рис. 6, а, б).

По данным КР-спектроскопии, состав водно-солевых включений представлен в основном водой (КР-линия 3444 см^{-1} , см. рис. 6, е) и малоплотной углекислотой (КР-линии 1285 и 1388 см^{-1}). Кроме того, в некоторых из них может присутствовать кристаллическая фаза, которую не удалось идентифицировать с помощью КР-спектроскопии.

Согласно полученным данным, однофазные газовые включения (см. рис. 7, в—е) представлены углекислотой (КР-линии 1285 и 1388 см^{-1} , см. рис. 7, в), метаном (КР-линия 2917 см^{-1} , см. рис. 7, г), углеводородами, более тяжелыми, чем метан (КР-линии 2852 , 2883 , 2920 см^{-1} , см. рис. 7, д) и сероводородом (КР-линия 2612 см^{-1} , см. рис. 7, е).

Флюидные включения поздней генерации (рис. 8, а, б) преимущественно углекислотные (КР-линии 1282 и 1386 см^{-1} , см. рис. 8, в), в них также обнаружены метан (КР-линия 2914 см^{-1} , см. рис. 8, г) и более тяжелые, чем метан, углеводороды (КР-линии 2852 , 2883 , 2920 см^{-1} , см. рис. 8, д).

Результаты беспиролизного хромато-масс-спектрометрического анализа флюидных включений из исследуемого кварца представлены на рис. 9, таблицах 2 и S3. Видовое разнообразие летучих компонентов — 186 соединений. Согласно хромато-масс-спектрометрическим данным, преобладающим летучим компонентом флюидных включений в кварце из пегматита является вода, содержание которой составляет 76 отн. % (см. табл. 2).

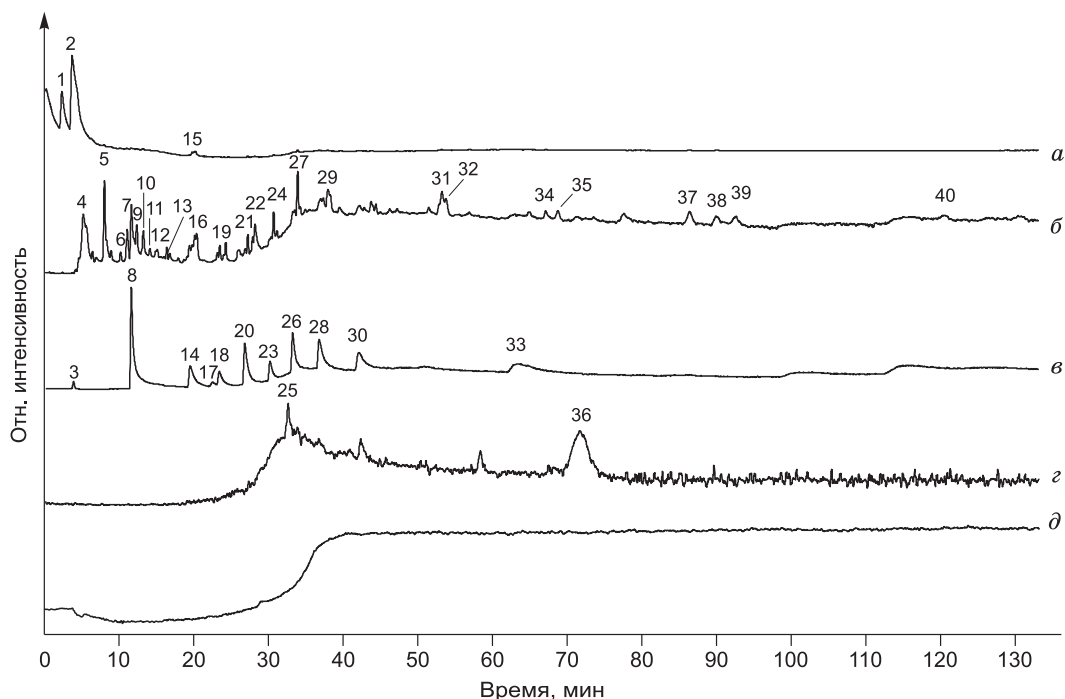


Рис. 5. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, извлеченных из структурных каналов (полостей) и неструктурных позиций в кордиерите (край кристалла Кух-1к) из пегматита месторождения Кухилал.

Хромотограмма (а) по полному ионному току (ТІС) и реконструированные ионные хромотограммы по току ионов: б — m/z (43+57+71+85), в — m/z 60, г — m/z 149; д — бланк (ТІС).

1. Углекислый газ (CO_2); 2. Вода (H_2O); 3. Карбонилсульфид (COS); 4. Ацетальдегид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$); 5. 2-пропанон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 6. 2-метилпропаналь ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); 7. 2-бутанон ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 8. Уксусная кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); 9. Гексан (C_6H_{14}); 10. 1-бутанол ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$); 11. 3-метилбутаналь ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$); 12. Пентаналь ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$); 13. Гептан (C_7H_{16}); 14. Бутановая кислота ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 15. (E)-3-октен (C_8H_{16}); 16. (Z)-3-октен (C_8H_{16}); 17. 3-метилбутановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 18. Пентановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 19. Нонан (C_9H_{20}); 20. Гексановая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$); 21. Октаналь ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$); 22. 2-этил-1-гексанол ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$); 23. Гептановая кислота ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$); 24. Нонаналь ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$); 25. Нафталин (C_{10}H_8); 26. Октановая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$); 27. Деканаль ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$); 28. Нонановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$); 29. 1-тридецен ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}$); 30. Декановая кислота ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$); 31. 1-пентадецен ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$); 32. Пентадекан ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$); 33. Ундекановая кислота ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$); 34. Тетрадеканаль ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$); 35. Гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$); 36. 2-ундецилфуран ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$); 37. 2-пентадеканон ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$); 38. Пентадеканаль ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$); 39. 2,6,10,14-тетраметилпентадекан ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$); 40. 1-хлоргексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$).

При этом количество углекислоты во флюидных включениях в кварце составляет 8 отн. %. На долю остальных компонентов (углеводороды, азотсодержащие и серосодержащие соединения) приходится 16 отн. %. Углеводороды и их производные (13.3 отн. %) представлены алифатическими, циклическими и кислородсодержащими органическими классами. Алифатические углеводороды — парафины (6.3 отн. %) и олефины (1.9 отн. %). Среди гомологического класса алканов обнаружены соединения от метана до гептадекана. Циклические органические соединения — нафены (0.03 отн. %), арены (0.33 отн. %) и ПАУ (0.01 отн. %).

На долю кислородсодержащих углеводородов (спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот) в сумме приходится 4.7 отн. %.

Концентрация легких парафинов не превышает 2.8 отн. %. Содержание средних парафинов достигает 0.46 отн. %. Преобладающими являются тяжелые углеводороды (от тридекана до 3-метилгептадекана) — 3.05 отн. %.

Доля карбоновых кислот (от уксусной до тридекановой кислот) не превышает 1.9 отн. %. Концентрация альдегидов (ацетальдегид, пропаналь, гептаналь и др.) достигает 1.2 отн. %. Содержание спиртов, простых и сложных эфиров (от метанола до дипропилфталата) составляет 1.0 отн. %, а содержание кетонов (от 2-пропанона до 2-пентадеканона) не превышает 0.6 отн. %. Таким образом, среди кислородсодержащих углеводородов преобладают карбоновые кислоты.

Количество азотсодержащих соединений (N_2 - $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$) не превышает 0.33 отн. %. Серосодержащих соединений (H_2S - $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$) в кварце значительно больше, чем в кордиерите, их содержание составляет 2.34 отн. %.

Турмалин. Турмалин (дравит) имеет призматическую форму кристаллов и медово-желтый цвет. При исследовании под микроскопом в нем установлены многочисленные флюидные включения, имеющие в основном трубчатую форму (рис. 10, а—з).

Согласно данным КР-спектроскопии, во флюидных включениях обнаружена вода (КР-линия 3446 см⁻¹, см. рис. 10, з), углекислота (КР-линии 1285 и 1388 см⁻¹, см. рис. 10, д), сероводород (КР-линия 2611 см⁻¹, см. рис. 10, е) и метан (КР-линия 2917 см⁻¹, см. рис. 10, ж).

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа флюидных включений из исследуемого турмалина представлены на рис. 11, таблицах 2 и S4. Видовое разнообразие летучих компонентов — 173 соединения. По данным хромато-масс-спектрометрических исследований, преобладающим летучим компонентом флюидных включений в турмалине является углекислота, содержание которой достигает 72.5 отн. % (см. рис. 11; табл. 2). Количество воды составляет 18 отн. %. На долю остальных компонентов (углеводородов и их производных, азотсодержащих и серосодержащих соединений) приходится 9.5 отн. %.

Количество углеводородов во флюидных включениях в турмалине составляет 5.4 отн. %. Они представлены алифатическими, циклическими, кислородсодержащими углеводородами и представителями 10 других гомологических рядов органических соединений. Алифатические углеводороды — парафины (1.15 отн. %) и олефины (0.9 отн. %). Легкие парафины: метан, этан, пропан, изобутан и бутан. На их долю в сумме приходится 0.1 отн. %.

В состав средних парафинов входят соединения от пентана до додекана. Количество средних и тяжелых (от тридекана до 2-метилгептадекана) углеводородов составляет 0.54 отн. %. Циклические органические соединения — нафтенy (0.03 отн. %), арены (0.51 отн. %) и ПАУ (0.04 отн. %).

Кислородсодержащие углеводороды представлены преимущественно альдегидами (от ацетальдегида C₂H₄O до *n*-пентадеканала C₁₅H₃₀O), содержание которых достигает 0.83 отн. %. Доля карбоновых кислот (от уксусной кислоты C₂H₄O₂ до тридекановой кислоты C₁₃H₂₆O₂) составляет 0.76 отн. %, Концентрация кетонов (от 2-пропанона C₃H₆O до 2-пентадеканона C₁₅H₃₀O) равна 0.64 отн. %, а содержание спиртов, простых и сложных эфиров (от метанола (CH₄O) до дипропилфталата C₁₄H₁₈O₄) не превышает 0.5 отн. %. В целом на кислородсодержащие углеводороды приходится 2.73 отн. %.

Содержание азотсодержащих соединений (N₂—C₁₄H₂₇N) выше, чем в кварце и кордиерите, и достигает 2.1 отн. %. Серосодержащих соединений (H₂S—C₁₀H₁₆S) в турмалине значительно больше, чем в кордиерите и несколько меньше, чем в кварце — 2.0 отн. %.

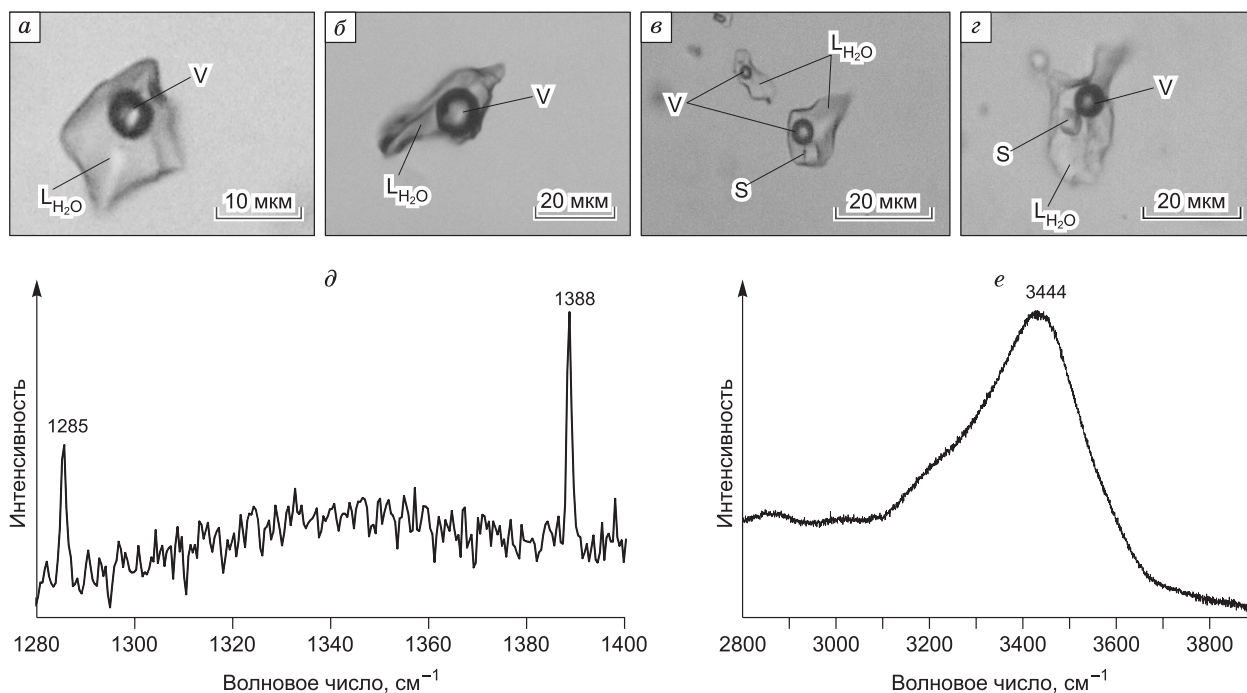


Рис. 6. а—з — микрофотографии газо-жидких включений в кварце из пегматита месторождения Кухилал.

д, е — КР-спектры газо-жидкого включения (а): д — КР-линии 1285 и 1388 см⁻¹ соответствуют газовой фазе углекислоты; е — КР-линия 3444 см⁻¹ соответствует жидкой воде. V — газовая фаза; L_{H₂O} — жидкая фаза; S — кристаллическая фаза.

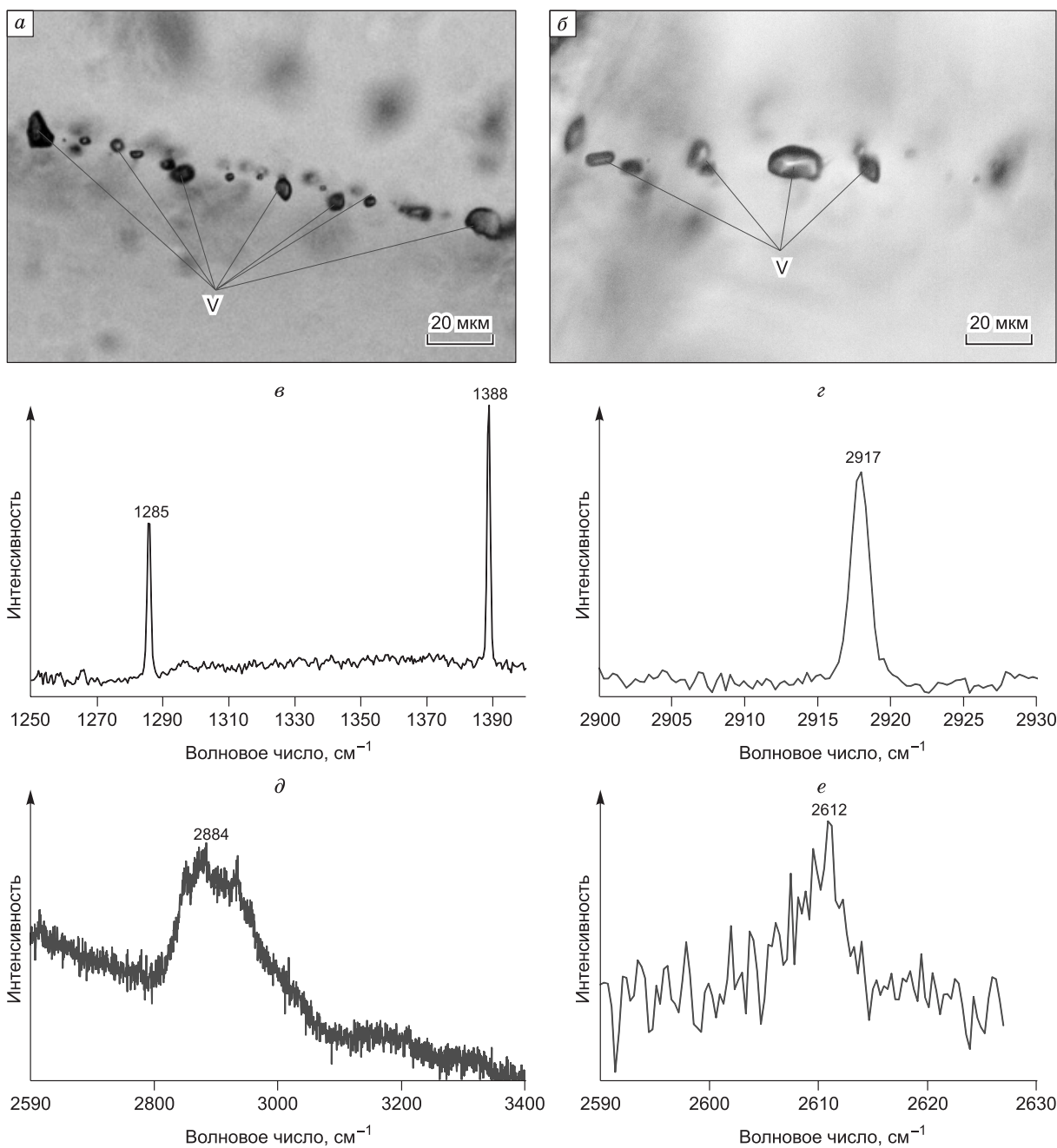


Рис. 7. а, б — микрофотографии однофазных газовых включений в кварце из пегматита месторождения Кухилал;

в–е — КР-спектры однофазного включения (*б*): *в* — КР-линии 1285 и 1388 см^{-1} соответствуют газовой фазе углекислоты; *з* — КР-линия 2917 см^{-1} газовой фазе метана; *д* — КР-линия 2884 см^{-1} соответствует более тяжелым, чем метан, углеводородам; *е* — КР-линия 2612 см^{-1} соответствует сероводороду.

Таким образом, на основании полученных данных показано, что флюиды, извлеченные из кордиерита, турмалина и кварца, имеют сложный многокомпонентный состав. При этом разнообразие флюидных компонентов в кордиерите, кварце и турмалине повторяется, но их количественное соотношение разное.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

На сегодняшний день существует большое количество работ по исследованию кордиерита методами КР- и ИК-спектроскопии, ионного микрозондового анализа (SIMS), масс-спектрометрии (оценка ко-

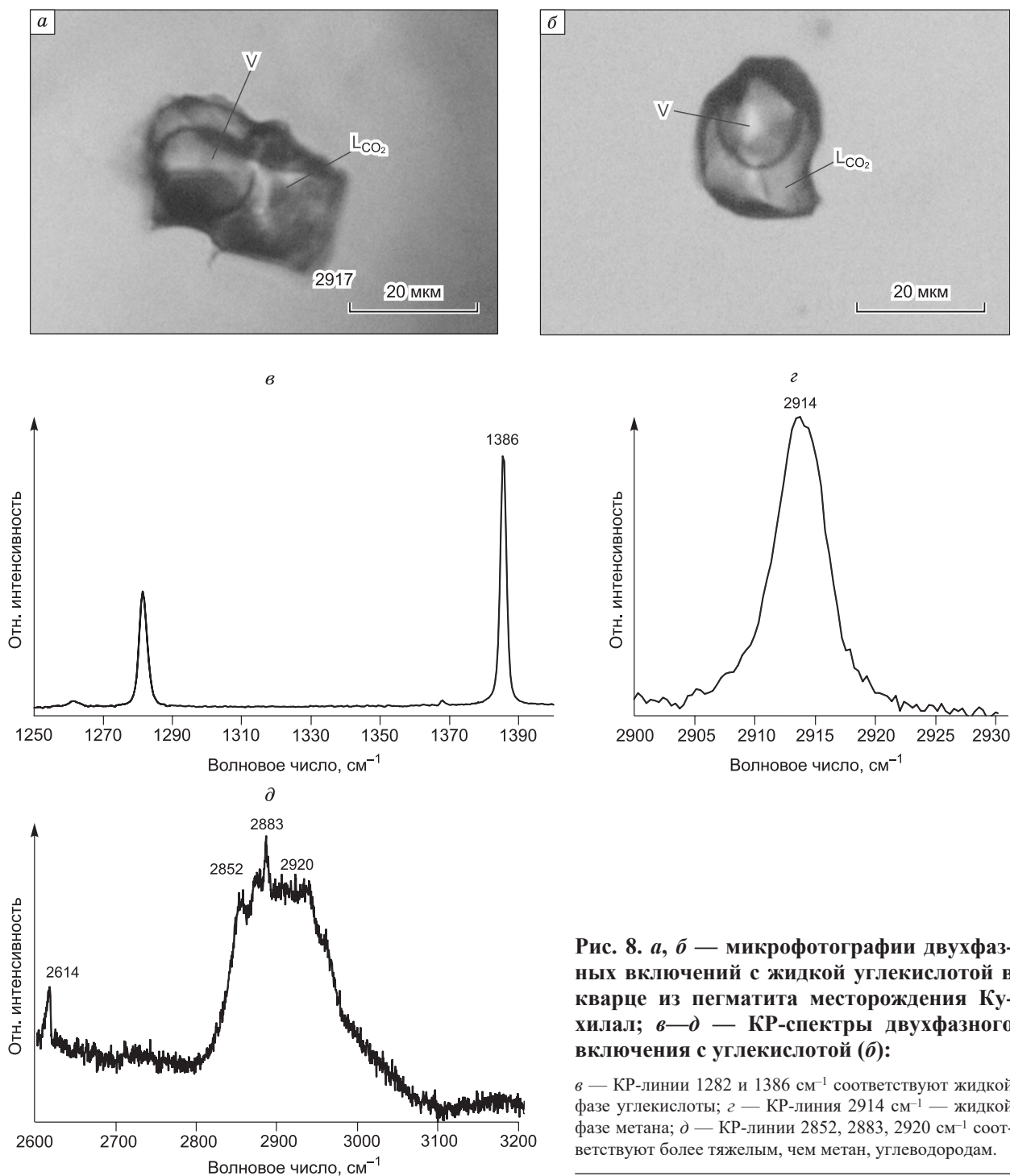


Рис. 8. а, б — микрофотографии двухфазных включений с жидкой углекислотой в кварце из пегматита месторождения Кухилал; в—д — КР-спектры двухфазного включения с углекислотой (б):

в — КР-линии 1282 и 1386 см^{-1} соответствуют жидкой фазе углекислоты; *з* — КР-линия 2914 см^{-1} — жидкой фазе метана; *д* — КР-линии 2852, 2883, 2920 см^{-1} соответствуют более тяжелым, чем метан, углеводородам.

эффицента диффузии), хроматографии как зарубежных, так и российских авторов и достаточно хорошо изучено положение молекул воды и CO_2 в его структуре [Lepezin et al., 1976; Goldman et al., 1977; Lepezin, Melenevsky, 1977; Aines, Rossman, 1984; Vry et al., 1990; Winkler et al., 1994a,b; Бульбак и др., 1999; Kolesov, Geiger, 2000; Harley, Carrington, 2001; Harley et al., 2002; Колесов, 2006; Mirwald, Tropper, 2015].

В отношении природы воды в кордиеритах имелись разные точки зрения. Некоторые считали, что H_2O присутствует за счет вторичных продуктов (типа пинита). Подтверждением того, что вода не является обязательным компонентом, служил синтез кордиеритов в сухих условиях [Rankin, Merwin, 1918]. Другие авторы [Iiyama, 1958, 1960; Sugiura, 1959] предполагали, что H_2O входит в структуру минерала в виде гидроксила OH^- , замещающего кремний в тетраэдрах ($\text{Si}^4 = 4\text{OH}^-$). В последующем данная точка зрения также не нашла подтверждения. Вместе с тем результаты экспериментов [Smith, Schreyer,

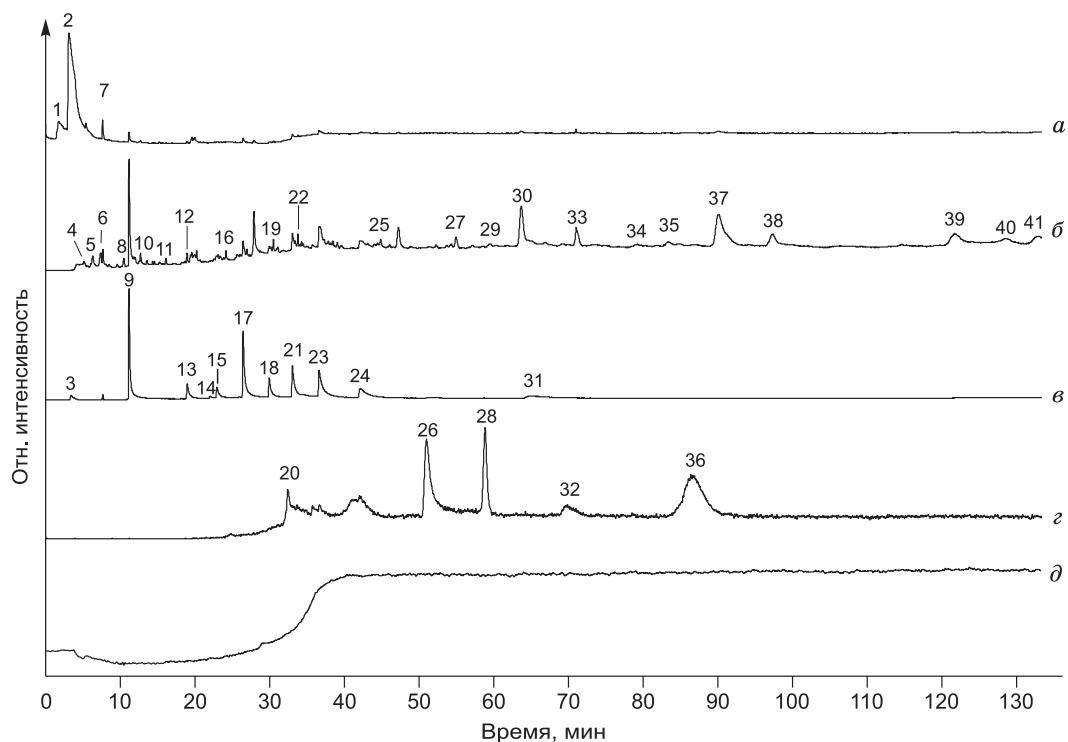


Рис. 9. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, извлеченных из флюидных включений в кварце из пегматита месторождения Кухилал.

Хроматограмма (а) по полному ионному току (ТIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б — m/z (43+57+71+85), в — m/z 60, г — m/z 149, д — бланк (ТIC).

1. Углекислый газ (CO_2); 2. Вода (H_2O); 3. Карбонилсульфид (COS); 4. Ацетальдегид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$); 5. 2-бутен (C_4H_8); 6. 2-пропанол ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$); 7. Дисульфид углерода (CS_2); 8. Бутаналь ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); 9. Уксусная кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); 10. 1-хлорбутан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$); 11. Гептан (C_7H_{16}); 12. Гексаналь ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$); 13. Бутановая кислота ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 14. 3-метилбутановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 15. Пентановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 16. Нонан (C_9H_{20}); 17. Гексановая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$); 18. Гептановая кислота ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$); 19. Нонаналь ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$); 20. Нафталин (C_{10}H_8); 21. Октановая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$); 22. Деканаль ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$); 23. Нонановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$); 24. Декановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$); 25. Тетрадекан ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$); 26. 2-метил-3-метилбензотиазолин ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$); 27. Пентадекан ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$); 28. Диэтилфталат ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$); 29. 2-тетрадеканон ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$); 30. Гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$); 31. Додекановая кислота ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$); 32. 2-ундецилфуран ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$); 33. 7-метилгексадекан ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$); 34. 1-гексадецен ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}$); 35. 2-пентадеканон ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$); 36. 4-метил-3-нитробензолметанол ацетат ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$); 37. Гептадекан ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$); 38. 7-метилгептадекан ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$); 39. 4-метилгептадекан ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$); 40. 2-метилгептадекан ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$); 41. 3-метилгептадекан ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$).

1962; Schreyer, Yoder, 1964; Mirwald et al., 1979; Medenbach et al., 1980; Johannes, Schreyer, 1981; Voberski, Schreyer, 1990] показали, что структурная вода имеет молекулярную природу, и ее содержание в синтетических кордиеритах зависит от температуры, давления и состава флюида. Молекулы воды по своим размерам ($r \sim 1.4 \text{ \AA}$) свободно размещаются в полостях, но не более одной на каждую полость [Schreyer, 1985].

В соответствии с современными представлениями CO_2 занимает те же полости структурных каналов, что и H_2O [Armbruster, Bloss, 1982; Aines, Rossman, 1984; Armbruster, 1985; Le Breton, 1989; и др.]. Молекула CO_2 в свободном состоянии имеет длину связи C-O 1.16 \AA , а в структуре кордиерита она сокращается до 1.05 \AA [Johannes, Schreyer, 1981]. Молекула N_2 также претерпевает сжатие в структуре кордиерита с N-N = 1.0976 \AA — в свободном состоянии, до N-N = 0.905 \AA — в кордиерите.

Если в отношении воды и уголекислоты проведен большой объем исследований, то другие флюидные компоненты, в том числе и углеводороды, изучены с меньшей степенью детальности. Количество работ по исследованиям углеводородов в кордиеритах весьма ограничено. При этом в этих работах обсуждаются в основном легкие углеводороды (метан, этан, пропан и бутан) [Zimmermann, 1972, 1973, 1981; Beltrame et al., 1976].

Молекулы нормальных парафиновых углеводородов имеют зигзагообразную форму. Атомы углерода, образующие молекулу, лежат в одной плоскости. Цепочка групп CH_2 предельных углеводородов обладает большой подвижностью благодаря возможности вращения около ординарных тетраэдрически

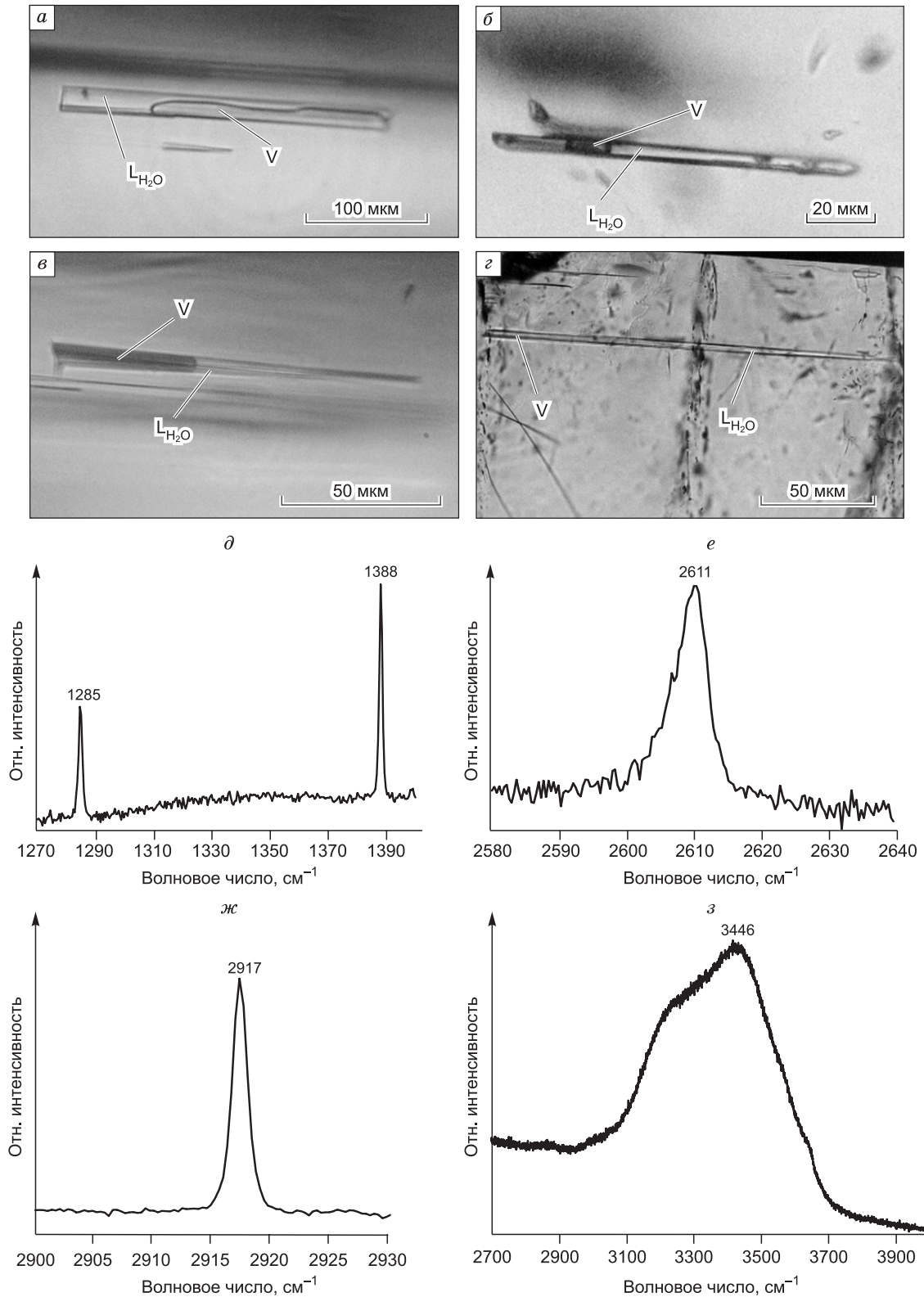


Рис. 10. а—з — первичные трубчатые флюидные включения в кристалле турмалина (дравита) из пегматита месторождения Кухилал, д—з — КР-спектры первичного флюидного включения в турмалине (а):

д — КР-линии 1285 и 1388 см⁻¹ соответствуют углекислоте, е — КР-линия 2611 см⁻¹ сероводороду, ж — КР-линия 2917 см⁻¹ метану, з — КР-линия 3446 см⁻¹ воде.

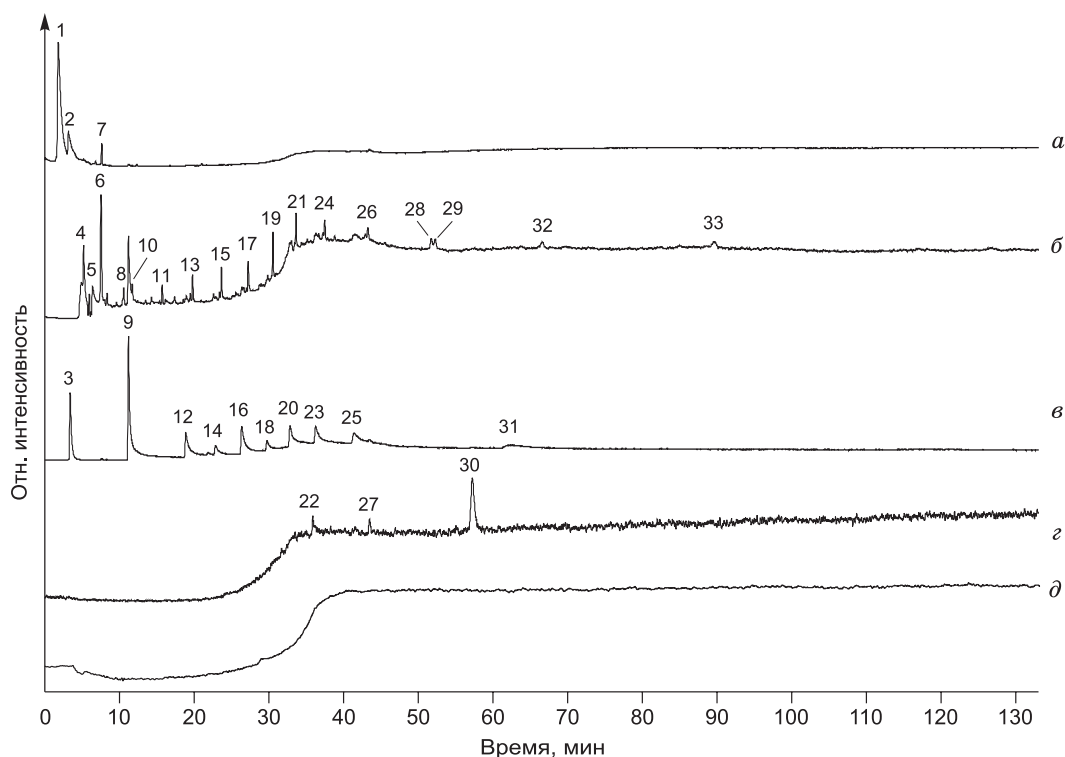


Рис. 11. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, извлеченных из флюидных включений в турмалине (дравите) из пегматита месторождения Кухилал.

Хроматограмма (а) по полному ионному току (ТIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б — m/z (43+57+71+85), в — m/z 60, г — m/z 149; д — бланк (ТIC).

1. Углекислый газ (CO_2); 2. Вода (H_2O); 3. Карбонилсульфид (COS); 4. Ацетальдегид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$); 5. (E)-2-бутен (C_4H_8); 6. 2-пропанон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 7. Диметилсульфид ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$); 8. Бутаналь ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); 9. Уксусная кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); 10. Гексан (C_6H_{14}); 11. Гептан (C_7H_{16}); 12. Бутановая кислота ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 13. Октан (C_8H_{18}); 14. Пентановая кислота ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$); 15. Нонан (C_9H_{20}); 16. Гексановая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$); 17. Декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$); 18. Гептановая кислота ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$); 19. Ундекан ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$); 20. Октановая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$); 21. Додекан ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$); 22. Фталевый ангидрид ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$); 23. Нонановая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$); 24. Тридекан ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$); 25. Декановая кислота ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$); 26. Тетрадекан ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$); 27. Фталимид ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$); 28. 2-тридеканон ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$); 29. Тридеканаль ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$); 30. Фенилпропанамид ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$); 31. Додекановая кислота ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$); 32. Гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$); 33. Гептадекан ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$).

расположенных связей [Жданова, Халиф, 1984]. Расстояние С-С составляет 1.52 Å, а угол между атомами С-С-С равен $109^\circ 28'$. Атомы водорода (групп CH_2) расположены парами в плоскостях, перпендикулярных направлению удлинения цепи, причем расстояние С-Н равно 1.17 Å, а угол Н-С-Н составляет 105° . Две соседние группы CH_2 находятся в плоскостях, расположенных на расстоянии 1.265 Å. Разрез цепи вдоль плоскости, перпендикулярной направлению удлинения, дает замкнутую овальную фигуру со средней величиной радиуса 2.6 Å [Penkala, 1972]. Таким образом, размер и геометрия цепочек нормальных углеводородов позволяет проникать им в каналы каркаса кордиерита.

Молекула бензола имеет форму правильного гексагона. Расстояние между атомами углерода в молекуле (1.39 Å) соответствует среднему арифметическому ординарной и двойной связей. Угол связей С-С-Н примерно 120° . Размер бензольного кольца по максимальному удалению между атомами углерода ~ 3.8 Å.

Образование карбонильных групп ($>\text{C}=\text{O}$) в бензольном кольце увеличивает этот эффективный размер на 2.42 Å (удвоенная длина связи $\text{C}=\text{O}$ в случае, если таких заместителей два). Но если учесть, что кислород этой группы заимствован из каркаса, то эта оценка уменьшится, как минимум, на два радиуса кислорода ≈ 1.1 Å. Поэтому молекулы, производные от бензола, вполне могут размещаться в полостях между шестичленными кольцами, располагаясь, вероятнее всего, вдоль оси С и, соответственно, по большему диаметру этой полости. Предположительно, в одном бензольном кольце помимо карбонильных могут присутствовать иные радикалы ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$). Молекулы этих производных бензола с учетом длин связей имеют заведомо меньшие размеры, чем у колец с карбонильной группой [Bul'bak et al., 2002].

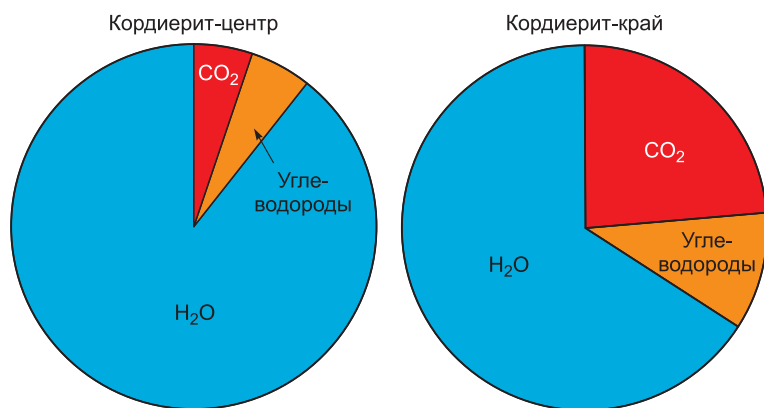


Рис. 12. Относительное содержание летучих компонентов в центральной (кордиерит-центр) и краевой (кордиерит-край) зонах кристалла кордиерита из пегматита месторождения Кухилал.

Синее поле — вода; красное поле — углекислота; светло-коричневое поле — сумма алифатических, циклических и кислородсодержащих углеводородов.

Таким образом, соотношение размеров полостей и каналов в структуре кордиерита с критически размерами простейших представителей обнаруженных гомологических рядов летучих позволяют предполагать их локализацию в этих полостях. С учетом критических диаметров более сложных гомологов можно предположить деформацию CH_2 -групп линейных молекул нормальных углеводородов и других цепочечных молекул в полостях кордиерита. Учитывая геометрическое несоответствие параметров структурных полостей кордиерита и размера крупных углеводородных молекул, а также доказанную дефектность изучаемого материала, локализацию в кристаллах природных кордиеритов особо крупных газовых молекул и всех нелинейных молекул следует отнести к неструктурной.

Впервые, наряду с КР- и ИК-спектроскопией, было выполнено изучение состава летучих компонентов в кордиеритах с помощью беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии, что позволило существенно увеличить количество и видовое разнообразие определенных летучих компонентов (до 170) в кордиеритах. Несомненно, важными являются полученные с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии оценки состава летучих компонентов из разных частей кристалла кордиерита — центра и краевой зоны [Затолокина, 2018а,б]. Согласно полученным данным, в составе летучих содержание воды и углекислоты от центра к краю кристалла существенно изменяется: H_2O от 89.2 до 65.7 отн. %, а CO_2 от 5.5 до 23.5 отн. % соответственно (см. табл. 2, S1, S2; рис. 12). От центра к краю кристалла кордиерита также изменяется содержание углеводородов, азот- и серосодержащих соединений: от 5.4, 0.11 и 0.02 до 10.5, 0.4 и 0.04 отн. % соответственно.

Мы полагаем, что уменьшение содержания воды и увеличение количества углекислоты в краевой зоне кристалла кордиерита по сравнению с центральной его частью, вероятно, связано с эволюцией состава флюида от существенно водного на ранних этапах роста до водно-углекислотного на завершающем этапе при формировании пегматитов месторождения Кухилал.

Причем сосуществующие с ним минералы кварц и турмалин также на поздних этапах кристаллизовались при участии водно-углекислотного флюида, доказательством чего служит повышенное содержание углекислоты в составе флюидных включений в кварце и турмалине (см. табл. 2, S3, S4; рис. 8, 10, 13).

Впервые получены данные, свидетельствующие о присутствии в составе летучих в природных кордиеритах, наряду с легкими предельными углеводородами, средних (пентан, гексан, гептан, 3-метилгептан, октан, нонан, декан, ундекан и додекан) и тяжелых предельных углеводородов (тридекан, тетрадекан, 5-метилтетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан и 2,6,10,14-тетраметилпентадекан), а также циклических (нафтены, арены, ПАУ) и кислородсодержащих углеводородов (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты) (см. рис. 13; табл. S1, S2). Важно отметить также наличие в природных кордиеритах хлорсодержащих соединений: 1-хлоргептадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$).

Наличие молекулярного азота в природных кордиеритах было установлено с помощью газовой хроматографии. Эксперименты по насыщению N_2 предварительно отожденного кордиерита производились Т. Армбрустером [Armbruster, 1985] при $P = 6\text{—}7$ кбар и $T = 700$ °С. Концентрация данного компонента в природных кордиеритах может достигать достаточно высоких значений (0.067 мас. % — гранулитовая фация метаморфизма Алданского щита [Лепезин, Осоргин, 1992]). По данным беспиролизного хромато-масс-спектрометрического анализа, в природных кордиеритах, наряду с молекулярным азотом, впервые было установлено семь азотсодержащих соединений, а именно: ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), диметиламин ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$), пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), формамид (CH_3NO), 1-изоцианобутан ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$), сукцинимид ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$), 6-метил-2-пиперидинон ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) (табл. S1, S2).

Данные о серосодержащих соединениях в природных кордиеритах в опубликованной литературе весьма ограничены. Мы нашли только одно сообщение в работе [Beltrame et al., 1976] о сероводороде, который был обнаружен при ступенчатом нагреве образца кордиерита. Согласно хромато-масс-спектрометрическим исследованиям, в кордиеритах впервые нами зафиксировано восемь серосодержа-

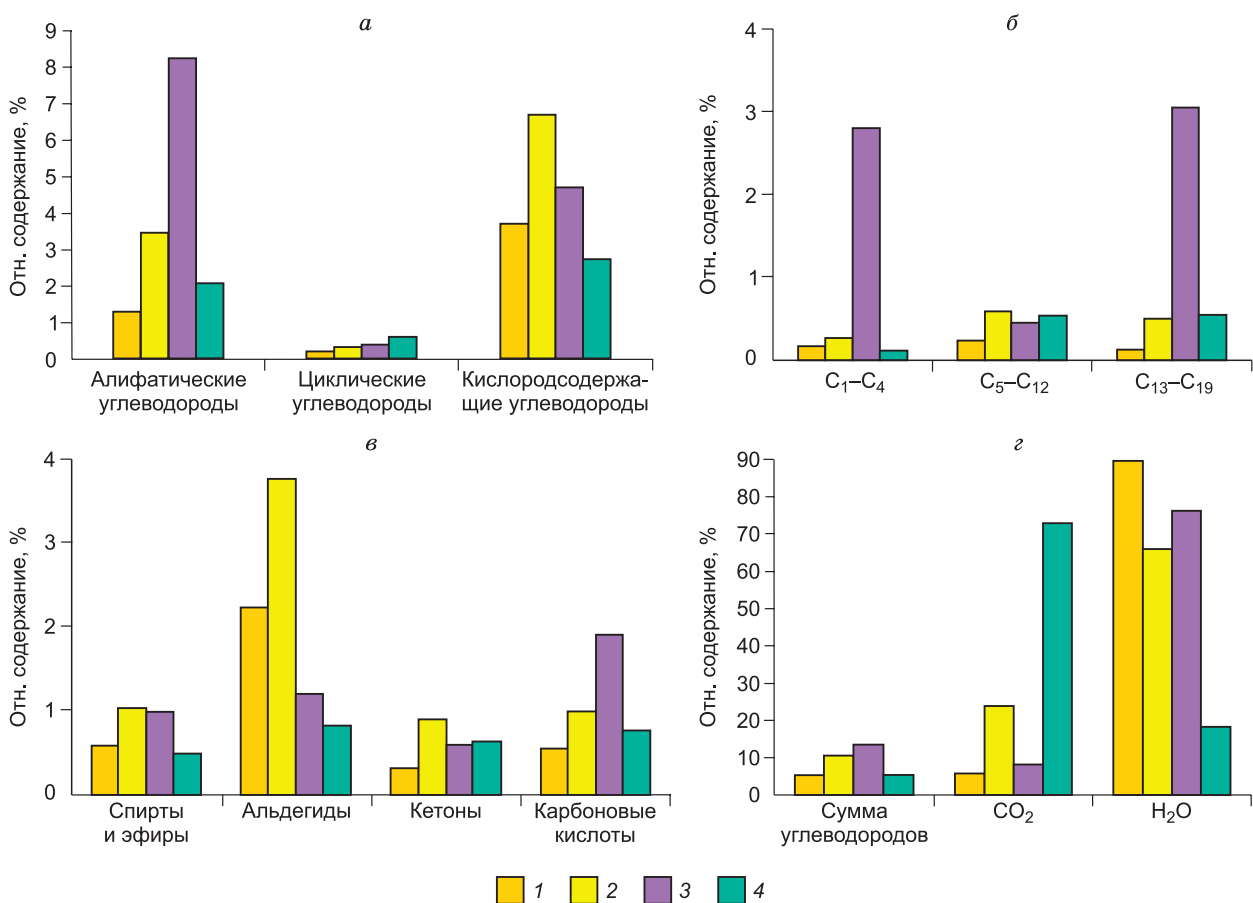


Рис. 13. Относительное содержание углеводов, углекислоты и воды в кордиерите, кварце и турмалине (дравите) из пегматита месторождения Кухилал.

а — алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды; *б* — «легкие» (C₁—C₄), «средние» (C₅—C₁₂) и «тяжелые» (C₁₃—C₁₉) углеводороды (парафины); *в* — спирты и эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты; *г* — сумма углеводов, углекислота и вода. 1 — кордиерит-центр, 2 — кордиерит-край, 3 — кварц, 4 — турмалин.

щих соединений: сероводород (H₂S), карбонил сульфид (COS), диоксид серы (O₂S), сероуглерод (CS₂), диметилсульфид (C₂H₆S), диметилдисульфид (C₂H₆S₂), 2-пентилтиофен (C₉H₁₄S), 2-гексилтиофен (C₁₀H₁₆S) (см. табл. S1, S2).

Результаты исследования флюидных включений в сосуществующих с кордиеритом кварце и турмалине из пегматита месторождения Кухилал свидетельствуют о том, что они так же, как и кордиериты, кристаллизовались из флюидов, состоящих из воды, углекислоты, алифатических (парафины от метана до 7-метилгептадекана CH₄—C₁₈H₃₈ и олефины от 1-пропена до 1-гексадекана C₃H₆—C₁₆H₃₂), циклических (нафтены от 4-метилциклопентена до пентилциклопропана C₆H₁₀—C₈H₁₆ и арены от бензола до нонилбензола C₆H₆—C₁₅H₂₄, ПАУ от нафталина до 2-метилнафталина C₁₀H₈—C₁₁H₁₀), гетероциклических (диоксаны 1,4-диоксан C₄H₈O₂ и фураны от фурана до 2-ундецилфурана C₄H₄O—C₁₅H₂₆O) и кислородсодержащих (спирты и эфиры от метанола до этилфтолата CH₄O—C₁₂H₁₄O₄, альдегиды от ацетальдегида до тетрадеканаля C₂H₄O—C₁₄H₂₈O, кетоны от 2-пропанона до 2-пентадеканона C₃H₆O—C₁₅H₃₀O и карбоновые кислоты от уксусной до додекановой C₂H₄O₂—C₁₂H₂₄O₂) углеводородов, а также азотсодержащих (от азота до 2-метил-3-нитрофенила N₂—C₁₀H₁₁NO₄) и серосодержащих соединений (от сероводорода до 2-гексилтиофена H₂S—C₁₀H₁₆S) (см. табл. 2; S3, S4). Важно отметить, что в процессе кристаллизации этих минералов так же, как и при кристаллизации кордиеритов, состав флюида изменялся от существенно водного на ранних этапах роста до водно-углекислотного на завершающем этапе.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о кристаллизации кордиеритов и сосуществующих с ним минералов кварца и турмалина из близких по составу флюидов и об эволюции состава флюида в процессе формирования пегматитов от ранних до поздних стадий. Этот факт заслуживает особого внимания и в дальнейшем более тщательного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальное микротермометрическое изучение кордиеритов из пегматитов месторождения Кухилал (Таджикистан) не выявило наличие в них газовой-жидких включений. В то же время ИК- и КР-спектроскопия свидетельствуют о том, что в каналах кордиерита присутствуют молекулы воды двух типов и углекислоты. По данным газовой хромато-масс-спектрометрии, вода и углекислота являются преобладающими летучими компонентами, содержание которых меняется от центральной к краевой части кристалла кордиерита (H_2O от 89.2 до 65.7 отн. %, а CO_2 от 5.5 до 23.5 отн. %).

Впервые в изученных кордиеритах, наряду с водой и углекислотой, были обнаружены углеводороды и их производные, в том числе и высокомолекулярные (алифатические, циклические и кислородсодержащие), а также азот- и серосодержащие соединения. Суммарное количество алифатических, циклических и кислородсодержащих углеводородов, а также азот- и серосодержащих соединений достигает 10.9 отн. %. При этом содержание алифатических, циклических и кислородсодержащих углеводородов существенно возрастает в краевой зоне кристалла кордиерита по сравнению с центральной от 1.27, 0.17 и 3.7 отн. % до 3.44, 0.29 и 6.68 отн. % соответственно.

Показано, что все обнаруженные летучие компоненты присутствуют во всех минералах пегматита, в турмалине и кварце они присутствуют в газовой-жидких включениях, а в кордиеритах летучие компоненты локализованы как в структурных полостях, так и в неструктурных позициях. Причем качественный состав летучих одинаковый, но количественный — разный, что говорит о том, что данные минералы кристаллизовались из близкого по составу летучих флюида.

На основании хромато-масс-спектрометрических, КР- и ИК-спектроскопических и микротермометрических исследований кордиерита и флюидных включений в кварце и турмалине впервые установлена эволюция состава флюида от существенно водного на ранних этапах роста до водно-углекислотного на завершающем этапе формирования пегматитов месторождения Кухилал (Таджикистан).

Таким образом, проведенные беспиролизные газовые хромато-масс-спектрометрические, КР- и ИК-спектроскопические исследования кордиерита и сосуществующих с ним кварца и турмалина из пегматита показали, что летучие компоненты, локализованные во флюидных включениях, в структурных и неструктурных позициях кристаллов могут характеризовать не только особенности химического состава флюидной фазы, но и отражать возможную эволюцию состава флюида в процессе его кристаллизации.

Авторы выражают глубокую благодарность и признательность д.г.-м.н. ЭлLINE Владимировне Сокол, д.г.-м.н. Игорю Сергеевичу Перетяжко и анонимному рецензенту за конструктивную критику и замечания, улучшившие материал исследования.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л.Я., Подлесский К.К., Щепочкина Н.И. Экспериментальное определение растворимости CO_2 в кордиерите // Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 728—730.

Бульбак Т.А., Шведенков Г.Ю., Лепезин Г.Г. Замещение молекул H_2O на D_2O и CO_2 в каналах структуры кордиерита // Геохимия, 1999, № 1, с. 75—81.

Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (11), с. 1535—1560.

Геверкьян С.В., Курепин В.А. CO_2 в структуре кордиерита (по данным ИК-спектроскопии) // Минералогический журнал, 1987, т. 9, № 2, с. 49—53.

Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М., Химия, 1984, 192 с.

Затолокина К.И. Летучие в кордиерите из пегматита Кухи-Лала (Памир) (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Материалы XVIII Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Долгова (Москва, 24—28 сентября 2018 г.). М., 2018а, с. 51—52.

Затолокина К.И. Летучие органические соединения в кордиерите из пегматита Кухи-Лала (Памир) (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Материалы IX Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2—3 октября 2018 г.) Черногловка, 2018б, с. 40—41.

Истомин В.Е., Сокол Э.В., Лепезин Г.Г. Блочность кристаллической структуры и особенности поведения ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в кордиерите // Геология и геофизика. 1997, т. 38 (4), с. 782—788.

Кицун В.И., Лазебник Ю.Д., Бровкин А.А., Сукнев В.О. Диаграммы для определения железистости кордиеритов // Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1419—1422.

- Колесов Б.А.** Спектры КР одиночных молекул H_2O , изолированных в полостях кристаллов // Журнал структурной химии, 2006, т. 47, № 1, с. 27—40.
- Курепин В.А., Малюк Г.А., Калиниченко А.М., Уточкин Д.В.** Летучие компоненты в кордиерите из бердичевских гранитов (Украинский щит) // Минерал. журнал, 1986, т. 8, № 2, с. 70—82
- Лепезин Г.Г., Меленевский В.Н.** Проблема H_2O и CO_2 в кордиеритах // Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 4, с. 920—924.
- Лепезин Г.Г., Осоргин Н.Ю.** Оценка состава флюида метаморфических комплексов умеренных давлений // ДАН, 1992, т. 324, № 3, с. 648—653.
- Лепезин Г.Г., Бульбак Т.А., Сокол Э.В., Шведенков Г.Ю.** Флюидные компоненты в кордиерите и их значение для метаморфической петрологии // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (1), с. 97—112.
- Осоргин Н.Ю.** Кинетика дегазации (H_2O и CO_2) кордиеритов и ее значение для метаморфической петрологии. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1991, 16 с.
- Россовский Л.Н.** Пегматиты в магнезиальных мраморах из района месторождения благородной шпинели Кухилал на Юго-Западном Памире // Тр. Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР, 1963, т. 14, с. 166—181.
- Россовский Л.Н., Морозов С.А.** Особенности формирования гранитных пегматитов, залегающих в магнезиальных мраморах Юго-Западного Памира // Зап. ВМО, 1991, № 4, с. 34—42.
- Сукнев В.С., Кицул В.И., Лазебник Ю.Д., Бровкин А.А.** О присутствии и количественной оценке CO_2 в кордиеритах по данным инфракрасной спектроскопии и химического анализа // Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 4, с. 950—952.
- Шведенков Г.Ю., Лепезин Г.Г., Бульбак Т.А., Осоргин Н.Ю.** Экспериментальное изучение насыщения магнезиального кордиерита компонентами флюида C-O-H // Геохимия, 1995, № 2, с. 251—262.
- Aines R.D., Rossman G.R.** The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl // Am. Mineral., 1984, v. 69, p. 319—327.
- Armbruster T.** Ar, N_2 , and CO_2 in the structural cavities of cordierite, an optical and X-ray single-crystal study // Phys. Chem. Miner., 1985, v. 12 (4), p. 233—245.
- Armbruster T.** The role of Na in the structure of low cordierite. A single crystal X-ray study // Am. Mineral., 1986, v. 71, p. 746—757.
- Armbruster T., Bloss F.D.** Channel CO_2 in cordierites // Nature, 1980, v. 286, p. 140—141.
- Armbruster Th., Bloss F.D.** Orientation and effects of channel H_2O and CO_2 in cordierites // Am. Mineral., 1982, v. 67, p. 284—291
- Armbruster Th., Schreyer W., Hoefs J.** Very high CO_2 cordierite from Norwegian Lapland; mineralogy, petrology, and carbon isotopes // Contrib. Mineral. Petrol., 1982, v. 81, p. 262—267.
- Beltrame R.J., Norman D.I., Alexander E.C., Sawkins F.Y.** Volatiles released by step-heating a cordierite to 1200 °C // EOS, 1976, v. 57 (4), p. 352.
- Boberski C., Schreyer W.** Synthesis and water contents of Fe^{2+} -bearing cordierites // Eur. J. Mineral., 1990, № 2, p. 565—584.
- Bul'bak T.A., Shvedenkov G.Yu.** Experimental study on incorporation of C-H-O-N fluid components in Mg-cordierite // Eur. J. Mineral., 2005, v. 17 (6), p. 829—838.
- Bul'bak T.A., Shvedenkov G.Yu., Lepezin G.G.** On saturation of magnesian cordierite with alkanes at high temperatures and pressures // Phys. Chem. Mineral., 2002, v. 29, p. 140—154.
- Carson D.G., Rossman G.R., Vaughan R.W.** Orientation and motion of water molecules in cordierite: A proton nuclear magnetic resonance study // Phys. Chem. Miner., 1982, v. 8 (1), p. 14—19.
- Cesare B., Maineri C., Baron Toaldo A., Pedron D., Acosta Vigil A.** Immiscibility between carbonic fluids and granitic melts during crustal anatexis: A fluid and melt inclusion study in the enclaves of the Neogene Volcanic Province of SE Spain // Chem. Geol., 2007, v. 237, p. 433—449.
- Damon P.E., Kulp J.L.** Excess helium and argon in beryl and other minerals // Am. Mineral., 1958, v. 43 (5—6), p. 433—459.
- Dubessy J., Poty B., Ramboz C.** Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions // Eur. J. Mineral., 1989, v. 1, p. 517—534.
- Farmer V.C.** The infrared spectra of minerals. London, Mineralogical Society, 1974, v. 4, 539 p.
- Farrell E.F., Newnham R.E.** Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite // Am. Mineral., 1967, v. 52, p. 380—388.
- Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A.** Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. Geochem. Explor., 2012, v. 112, p. 1—20.
- Giampaolo C., Putnis A.** The kinetics of dehydration and order-disorder of molecular H_2O in Mg-cordierite // Eur. J. Mineral., 1989, № 1, p. 193—202.

- Goldman D.S., Rossman G.R., Dollase W.A.** Channel constituents in cordierite // *Am. Mineral.*, 1977, v. 62, p. 1144—1157.
- Harley S.L., Carrington D.P.** The distribution of H₂O between cordierite and granitic melt: H₂O incorporation in cordierite and its application to high-grade metamorphism and crustal anatexis // *J. Petrol.*, 2001, v. 42, p. 1595—1620.
- Harley S.L., Thompson P., Hensen B.J., Buick I.S.** Cordierite as a sensor of fluid conditions in high-grade metamorphism and crustal anatexis // *J. Metamorph. Geol.*, 2002, v. 20, p. 71—86.
- Herms P., Schenk V.** Fluid inclusions in granulite-facies metapelites of the Hercynian ancient lower crust of the Serre, Calabria, Southern Italy // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1992, v. 112 (2—3), p. 393—404.
- Hofmann J., Kaiser G., Klemm W., Paech H.-J.** K/Ar Alter von Doleriten und Metamorphiten der Shackleton Range und der Whichaway-Nunataks, Ost- und Südostumrandung des Filchner-Eisschelfs (Antarktis) // *Z. Geol. Wiss.* 1980, v. 8, p. 1227—1232.
- Iiyama I.T.** Transformation des formes haute temperature, basse temperature de la cordierite // *C.R. Acad. Sci.*, 1958, № 246, p. 795—798.
- Iiyama I.T.** Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et le polymorphisme de la cordierite // *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 1960, v. 83, p. 155—179.
- Johannes W., Schreyer W.** Experimental introduction of CO₂ and H₂O into Mg-cordierite // *Am. J. Sci.*, 1981, v. 281, p. 299—317.
- Kaindl R., Tropper P., Deibl I.** A semi-quantitative technique for determination of CO₂ in cordierite by Raman spectroscopy in thin sections // *Eur. J. Mineral.*, 2006, v. 18, p. 331—335.
- Kaindl R., Többens D., Haefeker U.** Quantum-mechanical calculations of the Raman spectra of Mg- and Fe-cordierite // *Am. Mineral.*, 2011, v. 96, p. 1568—1574.
- Knop E., Mirwald P.W.** Cordierite as a monitor of fluid and melt sodium activity in metapelites, migmatites and granites: constraints from incorporation experiments // *J. Conf. Abstr.*, 2000, v. 5, p. 58.
- Kolesov B.A., Geiger C.A.** Cordierite II: The role of CO₂ and H₂O // *Am. Mineral.*, 2000, v. 85, p. 1265—1274.
- Lai K.K., Ackermann D., Raith P., Seifert F.** Sapphirine-bearing assemblages from Kiranur, Southern India: A study of chemographic relationships in the Na₂O—FeO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O system // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1984, v. 150 (2), p. 121—152.
- Le Breton N.** Infrared investigation of CO₂-bearing cordierites. Some implications for the study of metapelitic granulites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1989, v. 103, p. 387—396.
- Le Breton N., Schreyer W.** Experimental CO₂ incorporation into Mg-cordierite: nonlinear behaviour of the system // *Eur. J. Mineral.*, 1993, № 5, p. 427—438.
- Lepezin G.G., Kuznetsova I.K., Lavrent'ev Yu.G., Chmel'nikova O.S.** Optical methods of determination of the water contents in cordierites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1976, v. 58, p. 319—329.
- Lepezin G.G., Melenevsky V.N.** On the problem of water diffusion in the cordierites // *Lithos*, 1977, v. 10, p. 49—57.
- Majumdar A.S., Mathew G.** Raman-infrared (IR) spectroscopy study of natural cordierites from Kalahandi, Odisha // *J. Geol. Soc. India*, 2015, v. 86, p. 80—92.
- Medenbach O., Maresch W.K., Mirwald P.W., Schreyer W.** Variation of refractive index in synthetic Mg-cordierite with H₂O // *Am. Mineral.*, 1980, v. 65, p. 367—373.
- Mirwald P.W.** Crystal chemical effects of sodium on the incorporation of H₂O and CO₂ in Mg-cordierite // *Terra Cognita*, 1983, v. 3, p. 163.
- Mirwald P.W.** The incorporation of H₂O and CO₂ in cordierite at varying sodium content under subsolidus conditions // *Eur. J. Mineral.*, 2000, v. 12. B. 1, p. 128.
- Mirwald P.W., Tropper P.** Structural disequilibrium in cordierites from long-duration experiments using crystal chemical constraints // *Mitt. Österr. Mineral. Ges.*, 2015, v. 161, p. 88.
- Mirwald P.W., Maresch W.V., Schreyer W.** Der Wassergehalt von Mg-Cordierit zwischen 500 und 800 °C sowie 0.5 und 11 kbar // *Fortschr. Mineral.*, 1979, B. 57, Bh. 1, p. 101—103.
- Mottana A., Fusi A., Bianchi Potenza B., Crespi R., Liborio G.** Hydrocarbon-bearing cordierite from Dervio-Colico road tunnel (Como, Italy) // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1983, v. 148, p. 181—199.
- Peck H.W., Valley J.W.** Genesis of cordierite—getrite gneisses, central metasedimentary belt, boundary thrust zone, Grenville province, Ontario, Canada // *Can. Mineral.*, 2000, v. 38, p. 511—524.
- Penkala T.** Zapis krystalochemii. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1972, p. 401—402.
- Perreault S., Martignole J.** CO₂-rich cordierites in high-temperature migmatites, northeastern Grenville province, Quebec (abs) // *Geol. Ass. Can. Program Abstr.*, 1986, № 11, p. 114.
- Perreault S., Martignole J.** High-temperature cordierite migmatites in the north-eastern Grenville Province // *J. Metamorph. Geol.*, 1988, v. 6, p. 673—696, doi: 10.1111/j.1525-1314.1988.tb00448.x.

- Rankin G.A., Merwin H.E.** The system MgO—Al₂O₃—SiO₂ // *Am. J. Sci.*, 1918, v. 45, p. 301—325.
- Saito K., Alexander Jr. E.C., Dragon J.C., Zashu S.** Rare gases in cyclosilicates and cogenetic minerals // *J. Geophys. Res.*, 1984, v. 89, p. 7891—7901.
- Santosh M., Jackson D.H., Harris N.B.W.** The significance of channel and fluid inclusion CO₂ in cordierite: evidence from carbon isotopes // *J. Petrol.*, 1993, v. 34 (2), p. 233—258.
- Schreyer W.** Experimental studies on cation substitutions and fluid incorporation in cordierite // *Bull. Minéral.*, 1985, v. 108, p. 273—291.
- Schreyer W., Yoder H.S.** The system Mg—cordierite—H₂O and related rocks. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1964, v. 101 (3), p. 271—342.
- Schreyer W., Gordillo C.E., Werding G.** A new sodian-beryllian cordierite from Soto, Argentina, and the relationship between distortion index, Be content, and state of hydration // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, v. 70 (4), p. 421—428, doi: 10.1007/BF00371048.
- Smith J.V., Schreyer W.** Location of argon and water in cordierite // *Mineral. Mag.*, 1962, v. 33, p. 226—236.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.** Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, v. 266, p. 197—219.
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A., Sokol I.A., Palyanov Y.N.** Carbon and nitrogen speciation in N-poor C-O-H-N fluids at 6.3 GPa and 1100–1400 °C // *Sci. Rep.*, 2017a, v. 7, p. 1—19.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A.** Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C-O-H-N fluids at 5.5—7.8 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2017b, v. 460, p. 234—243.
- Sugiura K.** The water problem of cordierite // *Bull. Tokyo Inst. Technol., Ser. B, № 1*, 1959, p. 1—26.
- Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P.** The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite—iron—serpentine at 2 and 4 GPa and 1200 °C // *High Temp.-High Pressures*, 2015, v. 44, p. 451—465.
- Tropper P., Wyhlidal S., Haefeker U.A., Mirwald P.W.** An experimental investigation of Na incorporation in cordierite in low *P*/high *T* metapelites // *Mineral. Petrol.*, 2018, v. 112, p. 199—217.
- Vry J.K., Brown P.E., Valley J.W.** Cordierite volatile content and the role of CO₂ in high-grade metamorphism // *Am. Mineral.*, 1990, v. 75, p. 71—88.
- Winkler B., Goddens G., Hennion B.** Movement of channel H₂O in cordierite observed with quasi-elastic neutron scattering // *Am. Mineral.*, 1994a, v. 79, p. 801—808.
- Winkler B., Milman V., Payne M.C.** Orientation, location, and total energy of hydration of channel H₂O in cordierite investigated by ab-initio total energy calculations // *Am. Mineral.*, 1994b, v. 79, p. 200—204.
- Wood D.L., Nassau K.** The infrared spectra of foreign molecules in beryl // *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 2220—2228.
- Zimmermann J.L.** Application petrogenetique de l'étude de la liberation de l'eau et du gaz carbonique des cordierites // *CR Acad. Sci. Paris*, 1972, 275D, p. 519—522.
- Zimmermann J.L.** Etude par spectrometrie de masse de la composition des fluides dans quelques cordierites du sud de la Norvege // *Societe Geologique de France: Reunion An. Sci. Paris, Terre*, 1973, p. 418.
- Zimmermann J.L.** La liberation de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures des cordierites. Cinetiques des mecanismes. Determination des sides. Interet petrogenetique // *Bull. Minéral.*, 1981, v. 104, p. 325—338.

*Поступила в редакцию 7 мая 2020 г.,
принята в печать 17 марта 2021 г.*