

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМЕТИЧНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ДАВЛЕНИИ D<sub>2</sub>O ПРИ 650 °С И 3 кбар

С.З. Смирнов, В.Г. Томас, Е.Н. Соколова\*, И.Н. Куприянов

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

*\* Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Экспериментально исследована герметичность водосодержащих расплавных включений при высокотемпературной выдержке под давлением D<sub>2</sub>O в автоклаве. Включения силикатных расплавов в кварце из риолитовых туфов вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) и из жилы турмалинового пегматита Юго-Западного Памира были прогреты при  $T = 650$  °С,  $P = 3$  кбар. Проникновение тяжелой воды во включения контролировалось методом ИК-спектроскопии. Проведенное изучение показало, что в выбранных условиях включения могут сохранять герметичность и не обмениваться водой с внешней средой, даже если давление в 1.5—3 раза превышает давление внутри включений. Влиянием диффузии воды через решетку кварца и по дислокационным дефектам на герметичность включений при термометрическом изучении расплавных водосодержащих включений можно пренебречь. Наиболее важным фактором, определяющим обмен водой между включениями и внешней средой в условиях проведенных экспериментов, являются механические дефекты — трещины как открытые, так и залеченные. Использование D<sub>2</sub>O в качестве среды, создающей давление, дает возможность контролировать герметичность включений после прогрева в автоклаве. Для этой цели рекомендуется гомогенизировать расплавные включения под противодавлением D<sub>2</sub>O, превосходящим ожидаемое давление захвата, и после прогрева исследовать включение методом ИК-спектроскопии.

*Расплавные включения в минералах, термометрия, D<sub>2</sub>O, ИК-спектроскопия.*

## EXPERIMENTAL STUDY OF THE LEAK-TIGHTNESS OF WATER-CONTAINING SILICATE MELT INCLUSIONS UNDER THE CONFINING PRESSURE OF D<sub>2</sub>O AT 650°C AND 3 kbar

S.Z. Smirnov, V.G. Tomas, E.N. Sokolova, and I.N. Kupriyanov

The paper is devoted to the experimental study of the leak-tightness of water-containing melt inclusions heated in the autoclave at high temperature and under the pressure of D<sub>2</sub>O. Quartz-hosted silicate melt inclusions from the rhyolite tuffs of the Taupo volcanic zone (New Zealand) and a tourmaline-pegmatite vein from the southwestern Pamirs were heated at 650°C and 3 kbar. The penetration of heavy water into the inclusions was controlled by IR spectroscopy. The studies have demonstrated that inclusions can remain leak-tight under these conditions and not exchange water with the environment even if the confining pressure is 1.5–3 times above their internal pressure. The influence of water diffusion through the quartz lattice and dislocations on the leak-tightness of inclusions can be neglected in the thermometry of water-containing melt inclusions. The crucial factors determining water exchange between the inclusions and the environment in the experiments performed are mechanical defects (open and healed cracks). Using D<sub>2</sub>O as a pressurizing medium makes it possible to control the leak-tightness of the heated inclusions. To do this, it is recommended that melt inclusions be homogenized under the pressure of D<sub>2</sub>O above the expected entrapment pressure and studied by IR spectroscopy after the heating.

*Melt inclusions in minerals, thermometry, D<sub>2</sub>O, IR spectroscopy*

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы эволюции магматических очагов приводят к постепенному изменению состава и свойств исходно гомогенных расплавов, благодаря выделению из них различных кристаллических, жидких и газообразных фаз. Определить исходный состав и свойства магм позволяет анализ расплавных включений, законсервированных после захвата минералом-хозяином и содержащих все продукты кристаллизации и дегазации. Одним из ключевых методов, применяемых для этой цели, является термометрическое изучение этих включений. Оно заключается в наблюдении фазовых изменений содержимого расплавных включений при нагревании, которое в конце приводит к гомогенизации — превращению их гетерогенного заполнения в однородную монофазную среду (расплав). По температуре гомогенизации воз-

можно оценка температуры кристаллизации минерала-хозяина, а химический анализ содержимого позволяет определить состав захваченной среды.

Включения кислых расплавов в порообразующем кварце, содержащие летучие компоненты (преимущественно  $H_2O$  и  $CO_2$ ), в количествах от первых до первых десятков массовых процентов представляют особую трудность для термометрических исследований. При комнатной температуре такие включения обычно содержат агрегат кристаллических фаз и флюидное обособление, выделившиеся при охлаждении после захвата. Методические особенности термометрических исследований таких включений широко обсуждаются в литературе [Рейф, 1976, 1990, 2008; Наумов, 1979; Чупин, Косухин, 1982; Thomas et al., 1996; Student, Bodnar, 1996; Tait, 1992; Severs et al., 2007]. В большинстве случаев нагрев до температур выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к их декрепитации еще до достижения гомогенного состояния. В результате включения становятся непригодными для дальнейшего изучения. В связи с этим опыты по гомогенизации таких включений обычно производятся путем экспозиции образцов при  $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  и внешнем давлении  $1\text{--}3$  кбар в автоклавах или газостатах с последующей закалкой расплава быстрым охлаждением до стеклообразного состояния [Чупин и др., 1994; Коваленко и др., 1998; Титов и др., 1999; Thomas et al., 2000; Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004].

Вместе с тем, несмотря на широкое применение метода гомогенизации, следует признать, что вопрос о герметичности включений в ходе высокотемпературной экспозиции является открытым. Вне зависимости от того, проводят ли прогрев при нормальном давлении, например в термокамере или в условиях внешнего противодавления, всегда существует разница концентраций компонентов между веществом включения и средой, окружающей препарат (здесь и далее — внешней средой). Это делает возможным массообмен между включениями и внешней средой (например по диффузионному механизму), что неизбежно приведет к искажению состава включений и температур фазовых превращений в них. В первую очередь следует ожидать, что включения и внешняя среда будут обмениваться  $H_2O$  посредством диффузии ее компонентов:  $OH^-$  и  $H^+$  [Bakker, Jansen 1990, 1991, 1994; Hall, Sterner, 1993; Cordier et al., 1994; Mavrogenes, Bodnar, 1994; Sterner et al., 1995; Рейф, 2008]. Поскольку сама возможность диффузионного обмена неоспорима, вопрос о надежности данных, полученных с помощью гомогенизации включений, сводится к определению интенсивности процесса диффузии компонентов, иными словами, к ответу на вопрос — успеет ли включение заметно изменить состав за время высокотемпературной экспозиции ( $\sim 1\text{--}5$  сут)?

В настоящей работе мы попытались экспериментально установить: существуют ли в принципе расплавные включения в кварце, герметичность которых в ходе высокотемпературного прогрева заметно не нарушается; какие факторы способствуют потере включением своей герметичности; каким образом можно надежно оценить интенсивность обмена веществом с внешней средой для конкретного включения.

#### ПРЕДЫДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ФОРМУЛИРОВКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПОДХОДА

В работе [Qin et al., 1992] проводится теоретическое исследование диффузионного обмена между веществом включения и внешней средой, который можно охарактеризовать степенью уравнивания  $\phi(t)$  системы как функции продолжительности высокотемпературной экспозиции  $t$ . Приведенная в работе модель объемной диффузии компонентов вещества включения через минерал-хозяин в окружающую среду позволяет рассчитать время, за которое величина  $\phi(t)$  примет определенное значение. К сожалению, полную неоднозначность в расчеты вносит неопределенность в величине коэффициента диффузии, от которого  $\phi(t)$  зависит экспоненциально.

Принимая, что при  $\phi(t) = 10\%$  диффузионное изменение состава включения можно считать незначительным, на базе предлагаемой в этой работе модели мы для случая прогрева на воздухе при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  и коэффициента распределения  $H_2O$  между расплавом и кварцем  $10^{-4}$  [Qin et al., 1992] рассчитали время, за которое  $\phi(t)$  достигнет  $10\%$  для сферического включения радиусом  $50\text{ }\mu\text{m}$ , находящегося в центре кварцевой пластинки толщиной  $300\text{ }\mu\text{m}$  и заполненного водосодержащим расплавом. При коэффициенте диффузии воды через кварц  $D = 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$  это время составляет  $\sim 1000\text{ ч}$  ( $40\text{ сут}$ ). Поскольку гомогенизация включения требует высокотемпературной экспозиции от нескольких часов до первых суток, полученный результат говорит о незначительном влиянии диффузионного массообмена на состав включения. При  $D \approx 10^{-13}\text{ см}^2/\text{с}$  [Cordier et al., 1988, 1989] его влияние будет еще более незначительным, в то время как при  $D \approx 10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$  [Blacic, 1981] — весьма существенным, так как в последнем случае  $\phi(t) = 10\%$  будет достигнуто всего за  $1\text{ ч}$ . Какое значение  $D$  будет определять диффузионный обмен включения со средой в каждом конкретном эксперименте не ясно. Интуитивно понятно, что оно будет сильно зависеть от наличия дефектов в минерале-хозяине, природы дефектов и формы диффундирующего компонента ( $H^+$ ,  $OH^-$ , свободный водород или молекулярная вода). В связи с этим не прекращаются экспериментальные исследования, направленные на решение вопроса о герметичности включений для каждого конкретного объекта исследований в различных условиях.

Так, недавнее изучение потери воды расплавом (~5 мас.% H<sub>2</sub>O), содержащимся во включениях в кварце из туфов Бишоп (Калифорния, США), в ходе их прогрева при 800 °С в условиях противодействия Ar 1 кбар [Severs et al., 2007] показало, что потеря воды включением невелика при малых временах прогрева  $\phi(t = 12 \text{ ч}) \approx 8\%$ . Однако уже в результате суточной экспозиции потеря воды становится заметной  $\phi(t = 24 \text{ ч}) \approx 20\%$ , а при увеличении продолжительности высокотемпературной экспозиции на порядок становится принципиальной  $\phi(t = 7 \text{ сут}) \approx 70\%$ . Опираясь на известные данные по энергии активации диффузии воды 95 кДж/моль [Cordier et al., 1994], можно ожидать, что при 700 °С времена, за которые будут достигнуты упомянутые выше значения,  $\phi(t)$  возрастут в 3 раза, а при 650 °С — в 5.5 раза. Даже прогревая включение при 650 °С в течение нескольких суток, можно ожидать заметное изменение содержания воды во включении в результате диффузионного массообмена последнего с внешней средой. Остается непонятным, какое влияние на этот процесс оказало принципиальное различие в составах среды, создающей противодействие (Ar), и летучих компонентов включений (H<sub>2</sub>O). Возможно, именно наличие значительных градиентов концентрации компонентов и повлекло высокие скорости массообмена между включением и средой, создающей противодействие.

В рамках настоящей работы мы исследуем причины, которые приводят к заметному обмену веществом между водосодержащими расплавными включениями в зернах кварца различной дефектности и внешней средой. Поскольку самым подвижным компонентом изучаемых включений является H<sub>2</sub>O, прогрев препаратов производится в условиях противодействия D<sub>2</sub>O, в 1.5—3 раза превосходящего ожидаемое парциальное давление воды внутри включения. Так как химические и физические свойства обычной и тяжелой воды практически идентичны, можно ожидать, что диффузия D<sub>2</sub>O внутрь включения и H<sub>2</sub>O наружу будет определяться градиентом парциального давления воды. Если обмен возможен, внутри включения будет обнаружено некоторое количество D<sub>2</sub>O, в противном случае состав включения останется неизменным.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

**Объектами для исследования** были избраны расплавные включения во вкрапленниках риолитовых туфов вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) и включения поздних силикатных расплавов в кварце околомариолового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Юго-Западный Памир). Для изучения из туфов Таупо под бинокулярным микроскопом отбирались зерна кварца размером около 3 мм, не имеющие крупных трещин. Вкрапленники содержат стекловатые расплавные включения размером 30—200 мкм. Для удобства сравнения включений до и после прогрева детальные описания последних будут даны в разделе «Результаты». Составы стекол включений приведены в таблице. Они отвечают по составу типичному риолиту. Ранее опубликованные данные свидетельствуют о том, что стекла расплавных включений во вкрапленниках риолитов вулканической зоны Таупо содержат 2—6 мас.% H<sub>2</sub>O [Dunbar, Kyle, 1993]. Исследование методом вторично-ионной масс-спектрометрии показало, что изучаемые включения содержат 4.75—5.58 мас.% H<sub>2</sub>O. Учитывая эти результаты, а также данные по растворимости воды в гранитных расплавах [Holtz et al., 1995], можно оценить, что давление при кристаллизации кварца было около 1—1.5 кбар.

Из образцов околомариолового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская были изготовлены двусторонне-полированные пластинки толщиной 0.3 мм, из которых выбирались зерна кварца, содержащие расплавные включения. Помимо них в этих зернах присутствует большое количество флюидных (газ + водный раствор + кристаллическая фаза) и кристаллических включений разного размера. Среди флюидных включений отмечаются как первичные, сингенетичные с расплавными, так и вторичные включения. В отличие от кварца из туфов Таупо, в пегматитовом кварце присутствует множество залеченных трещин. Так же как и для риолитового кварца, детальные описания включений будут даны в разделе «Результаты».

Расплавные включения в пегматитовом кварце раскристаллизованы и содержат флюидные обособления. Оценить их состав и содержание воды до прогрева не представляется возможным. Однако наличие флюидных включений, сингенетичных с расплавными, позволяет утверждать, что пегматитовый кварц состоит из включений водонасыщенных расплавов. Проведенные ранее исследования гомогенизированных включений в кварце пегматитов Юго-Западного Памира и Центрального Забайкалья, подобных жиле Шахдаринская, показали, что расплавные включения обеднены кремнеземом (менее 65 мас.%) и обогащены F, В и H<sub>2</sub>O. Содержания H<sub>2</sub>O в закаленных стеклах таких включений могут достигать 15—18 мас.% [Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004; Thomas et al., 2006]. Условия захвата, определенные по аналогичным включениям в кварце жилы Лесхозовская, расположенной рядом с Шахдаринской, составили:  $P = 2\text{—}2.5$  кбар,  $T = 600$  °С [Sazontova et al., 2003].

**Подготовка препаратов к прогреву.** В готовом для прогрева виде образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки размером  $3 \times 3 \times 0.3$  мм, приготовленные из описанных

**Составы стекол расплавных включений в кварце из вулканической кальдеры Таупо (Новая Зеландия), по данным рентгеноспектрального микроанализа и вторично-ионной масс-спектрометрии, мас.%**

Образец	TP-1		TP-3		TP-4		TP-5	
	X(3)	SD	X(3)	SD	X(2)	SD	X(2)	SD
SiO <sub>2</sub>	72.8	0.46	71.9	0.77	73.4	0.85	71.9	0.18
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.02	0.10	0.01	0.1	0.02	0.1	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	0.25	12.3	0.39	11.8	0.28	11.4	0.07
FeO	1.08	0.03	1.01	0.02	1.0	0.04	0.9	0.02
MnO	0.05	0.01	0.06	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
CaO	0.53	0.01	0.55	0.04	0.5	0.02	0.5	0.01
MgO	0.06	0.03	0.08	0.02	0.0	0.02	0.1	0.00
Na <sub>2</sub> O	3.30	0.39	3.18	0.55	3.1	1.01	3.7	0.74
K <sub>2</sub> O	4.03	0.03	4.05	0.05	4.0	0.01	3.9	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
Cl	0.26	0.02	0.26	0.02	0.2	0.01	0.3	0.01
H <sub>2</sub> O*	4.75	—	5.12	—	5.47	—	5.58	—
Сумма	98.7		98.6		99.6		98.4	

Примечание. X — среднее (в скобках количество включений), SD — стандартное отклонение в мас.%. Концентрации MnO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F ниже пределов обнаружения. Анализы выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе Camebax-Micro при ускоряющем напряжении 20 кэВ, токе зонда 45 нА и диаметре электронного пучка 10 мкм. Аналитик Л.Н. Поспелова. Так как определения содержания H<sub>2</sub>O выполнено по единичным включениям, значения SD не приводятся.

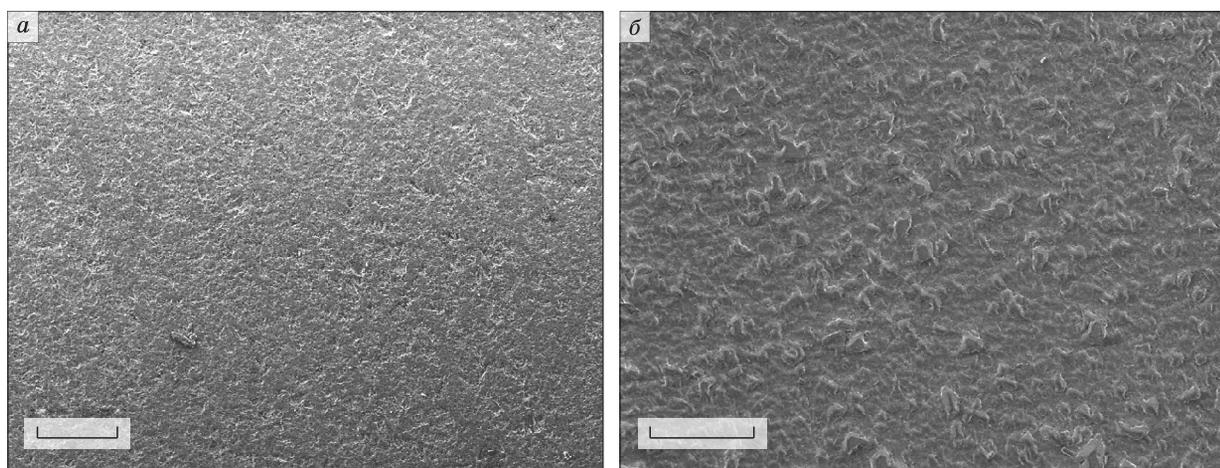
\* Определение выполнено методом вторично-ионной масс-спектрометрии на ионном микрозонде Cameca ims-4f (ИМИ РАН, г. Ярославль).

выше кварцевых зерен. При отборе полированных пластинок для прогрева особое внимание уделялось тому, чтобы включения в них находились примерно в средней части пластинки по толщине. Всего было исследовано 6 препаратов, приготовленных из кварца туфов Таупо и 6 — из околониаролового кварца жилы Шахдаринская.

Для полного предотвращения протравливания кварцевых пластинок прогрев образцов проводили в присутствии смеси порошков аморфного SiO<sub>2</sub> (марка осч) и дробленого кварца (фракция 0.25—0.5 мм). Аморфный кремнезем, обладая значительно большей в сравнении с кристаллическим кварцем скоростью растворения и «растворимостью» в воде [Walther, Helgeson, 1977], быстро насыщает раствор в отношении кварца. В результате кварцевые препараты в течение всего опыта контактируют с богатым SiO<sub>2</sub> раствором, что препятствует их протравливанию. Негативным последствием этого является возможное пересыщение раствора и обрастание пластинок новообразованным кварцем. Это приводит к необходимости их повторной шлифовки и полировки. Именно для того, чтобы обрастание препаратов свести к минимуму, в смесь добавлялся дробленый синтетический кварц. Поскольку поверхность исследуемых кварцевых пластинок на порядки меньше поверхности дробленого кварца, избыточный кремнезем пересыщенного раствора осаждается, прежде всего, на последнем. В ходе специальных экспериментов для описанных ниже условий прогрева был подобран состав смеси и ее количество: 0.4 г аморфного SiO<sub>2</sub> + 0.4 г дробленого кварца. Пример изменения поверхности кварцевой пластинки с ориентировкой, близкой к (0001) (одно из направлений кварца, наиболее быстрорастущего в пересыщенных и наиболее быстрорастворяющихся в недосыщенных растворах), приведенный на рис. 1, показывает, что применение описанных выше приемов действительно позволяет свести протравливание и регенерацию препаратов к минимуму.

Во избежание потери препаратов, предотвращения их непосредственного контакта с засыпкой и для облегчения идентификации после опытов три образца упаковывались в платиновую фольгу 21 × 7 × 0.2 мм (рис. 2). Полученная таким образом сборка образцов помещалась в платиновую ампулу диаметром 9 мм, длиной 25 мм и полностью засыпалась смесью кварца и аморфного SiO<sub>2</sub>. Снаряженная ампула зажималась трехкулачковым патроном, но не герметизировалась. Затем ее помещали в автоклав, изготовленный из жаропрочной стали ЭП-718, объемом около 9.5 мл. Автоклав заполнялся 5.9 мл D<sub>2</sub>O (99.5 мас.% основного вещества) и герметизировался. Такое количество тяжелой воды обеспечивало давление в автоклаве при температуре опыта около 3 кбар [Ривкин, Александров, 1980].

**Процедура прогрева.** Герметизированный снаряженный автоклав, закрепленный на внутренней стороне крышки шахтной печи, помещали в печь и в течение 2 ч нагревали до 640 °С, а затем еще в течение 1 ч — до 650 °С (температура опыта). Автоклав выдерживали при 650 °С четверо суток. По завер-



**Рис. 1.** Рельеф пластинки кварца с ориентировкой, близкой к (0001), до (а) и после (б) ее четырехсекундной экспозиции при температуре 650 °С и давлении водного флюида 3 кбар в условиях засыпки смесью 0.4 г SiO<sub>2</sub> аморфный + 0.4 г дробленый кварц.

Изображение получено на СЭМ в режиме вторичных электронов. Масштабная линейка 100 мкм.

пении экспозиции автоклав с помощью системы блоков извлекался из печи и внутри защитного сейфа естественным образом охлаждался на воздухе. Стартовая скорость охлаждения автоклава составляла 100 град/мин, средняя скорость охлаждения на первых 200 °С около 40 град/мин. Как оказалось, такой скорости охлаждения достаточно для закалки расплава включений, возникшего в ходе высокотемпературной экспозиции.

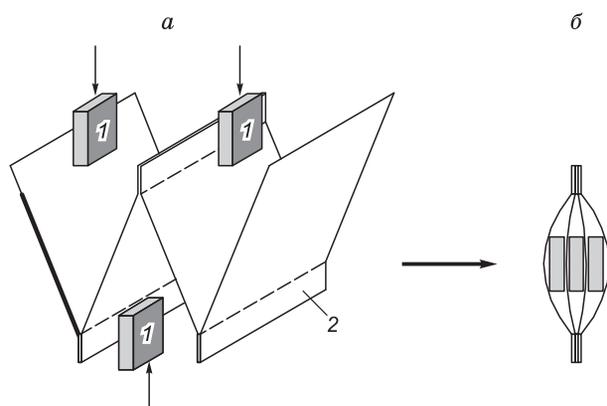
Регулировка температуры в печи осуществлялась прецизионным регулятором температуры ПРОТЕРМ-100. Контроль температуры производился хромель-алюмелевой термопарой, касающейся спаем обтюлятора в 10 мм от рабочей полости автоклава. Точность поддержания измеряемой таким образом температуры автоклава составляла ±0.1 °С.

**Методы исследования включений.** Для исследования пластинок кварца и включений в них были использованы методы оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Перед прогревом в автоклаве включения документировались с использованием бинокулярного микроскопа МБС-10 и поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51 при различных увеличениях. Документация включала фотографирование включений, фиксацию их формы, размеров, фазового состава при комнатной температуре, положения в пластинке, а также наличия и характера окружающих включения дефектов. Подобным образом подготовлено около 100 включений.

Включения размером более 30 мкм исследовались методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье на спектрометре Bruker Vertex 70 с микроскопом Nupregion 2000 для определения наличия воды в форме H<sub>2</sub>O и OH. Для съемки ИК-спектров пластинки с включениями монтировали в отверстия в фольге из индия. При съемке выбирали постоянный размер диафрагмы 50 × 50 мкм. Во включениях размером более 50 мкм диафрагма ставилась посередине, где включение имеет максимальную толщину.

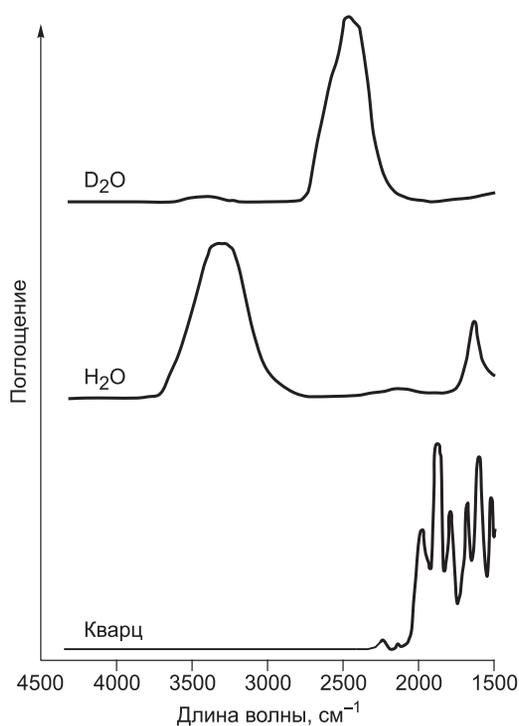
Включения, размер которых меньше 50 мкм, помещали в центр поля зрения. Анализировалась часть спектра в области 4000—2000 см<sup>-1</sup>, где располагаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей O-H (диапазон частот собственных колебаний 3750—2800 см<sup>-1</sup>) и O-D (диа-



**Рис. 2.** Упаковка образцов.

а — три образца (1) вкладываются в w-образно согнутую платиновую фольгу (2) и обжимаются сверху и снизу (штриховые линии), и аналогично — с фронта и тыла; б — собранная упаковка образцов в разрезе.

**Рис. 3. Спектры поглощения D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O и кварца, использованных нами в настоящей работе, в диапазоне 4500—1500 см<sup>-1</sup>.**



пазон 2700—2400 см<sup>-1</sup>). Полученные спектры приводились к базовой линии — ломаной, соединяющей минимумы спектральных кривых. Спектры поглощения жидких H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и кварца в указанном диапазоне приведены на рис. 3.

После прогрева пластинки снова были подвергнуты исследованию описанными выше методами оптической микроскопии. Целью этих наблюдений являлось определение их целостности, проверка наличия значительных изменений поверхности (обрастание/протравливание) и изменений включений в результате высокотемпературной экспозиции (изменение формы, наличие недорастворившихся и новообразованных фаз, наличие исходных и новообразованных трещин).

Для повторного изучения методом ИК-спектроскопии были отобраны те же самые включения, для которых измерения по описанной выше методике были сделаны до высокотемпературных экспериментов в автоклаве. Условия анализа включений после прогрева были идентичны таковым до него.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Преобразование включений в кварце в результате прогрева

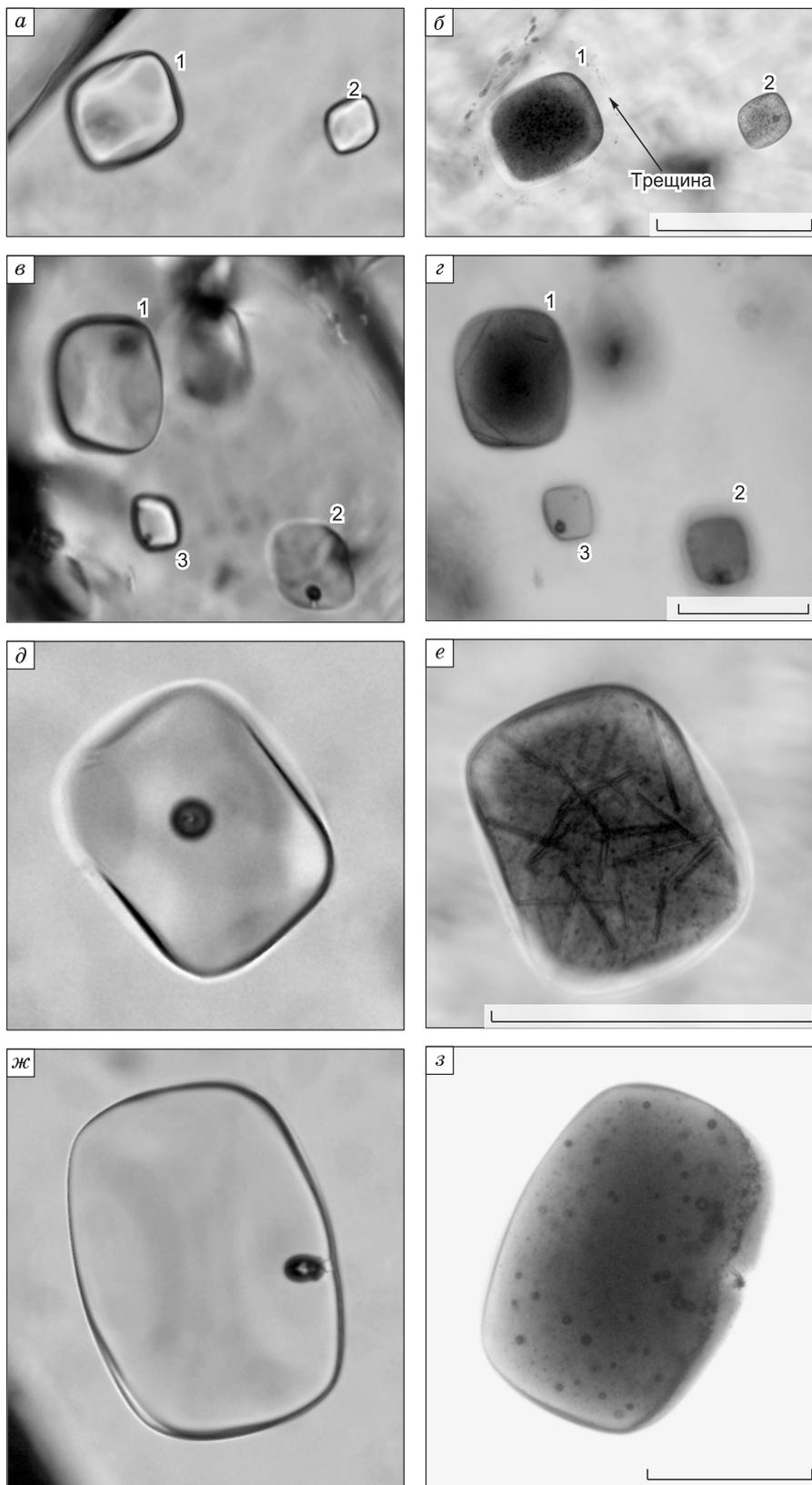
**Включения в кварце из риолитовых туфов Таупо.** В зернах риолитового кварца присутствуют либо одиночные, либо расположенные азональными группами расплавленные включения. Такое распределение включений однозначно указывает на их первичность. До прогрева в автоклаве при комнатной температуре они содержат либо единственную фазу прозрачного, бесцветного стекла, либо упомянутое стекло и газовый пузырек (рис. 4, *a, в, д, ж*). Форма включений изометричная или вытянутая, часто соответствует форме отрицательного кристалла высокотемпературного кварца, ограниченного главным образом гранями бипирамиды.

Сравнение внешнего вида части изученных расплавленных включений после их прогрева в автоклаве, заполненном D<sub>2</sub>O, при 650 °С и 3 кбар приведено на рис. 4, *б, з, е, з*. Видно, что включения приобрели более округлую форму. Это заметно на небольших включениях (обр. Т13, Т21, см. рис. 4, *а—з*). Исходный газовый пузырек исчез в большинстве включений или изменил свой объем (обр. Т17, см. рис. 4, *ж, з*; обр. Т21, включение 3, см. рис. 4, *в, з*). В то же время практически во всех включениях зафиксировано массовое образование новых пузырьков размером 1—3 мкм и меньше (см. рис. 4, *е*). Стекло во всех включениях после прогрева приобрело красновато-коричневый оттенок. В некоторых включениях зафиксировано наличие многочисленных кристаллов игольчатой фазы, отсутствовавших до прогрева (см. рис. 4, *е*).

Особое внимание следует обратить на включение 1 в обр. Т13 (см. рис. 4, *б*). Ореол мелких вторичных включений, окружающий включение после прогрева, показывает, что в процессе выдержки в автоклаве вокруг включения образовалась кольцевая трещина. Никаких визуальных признаков нарушения герметичности остальных включений обнаружено не было.

**Включения в кварце пегматитовой жилы Шахдаринская.** До проведения высокотемпературных экспериментов в автоклаве при комнатной температуре расплавленные включения в пегматитовом кварце содержали агрегат дочерних кристаллических фаз и газожидкие флюидные обособления различных размеров (рис. 5, *а, в, д, ж, и*). Исследования включений в таких образцах методом рамановской спектроскопии показали, что среди кристаллических фаз доминируют слюды, а флюидное обособление состоит из жидкого водного раствора ортоборной кислоты и газообразной углекислоты. Флюидные обособления чаще всего распределены в интерстициях агрегата дочерних фаз и с трудом различимы до прогрева.

После прогрева в автоклаве, заполненном D<sub>2</sub>O, при 650 °С и 3 кбар включения содержат в качестве твердой фазы бесцветное прозрачное стекло (см. рис. 5, *б, з, е, з, к*). В большинстве включений в

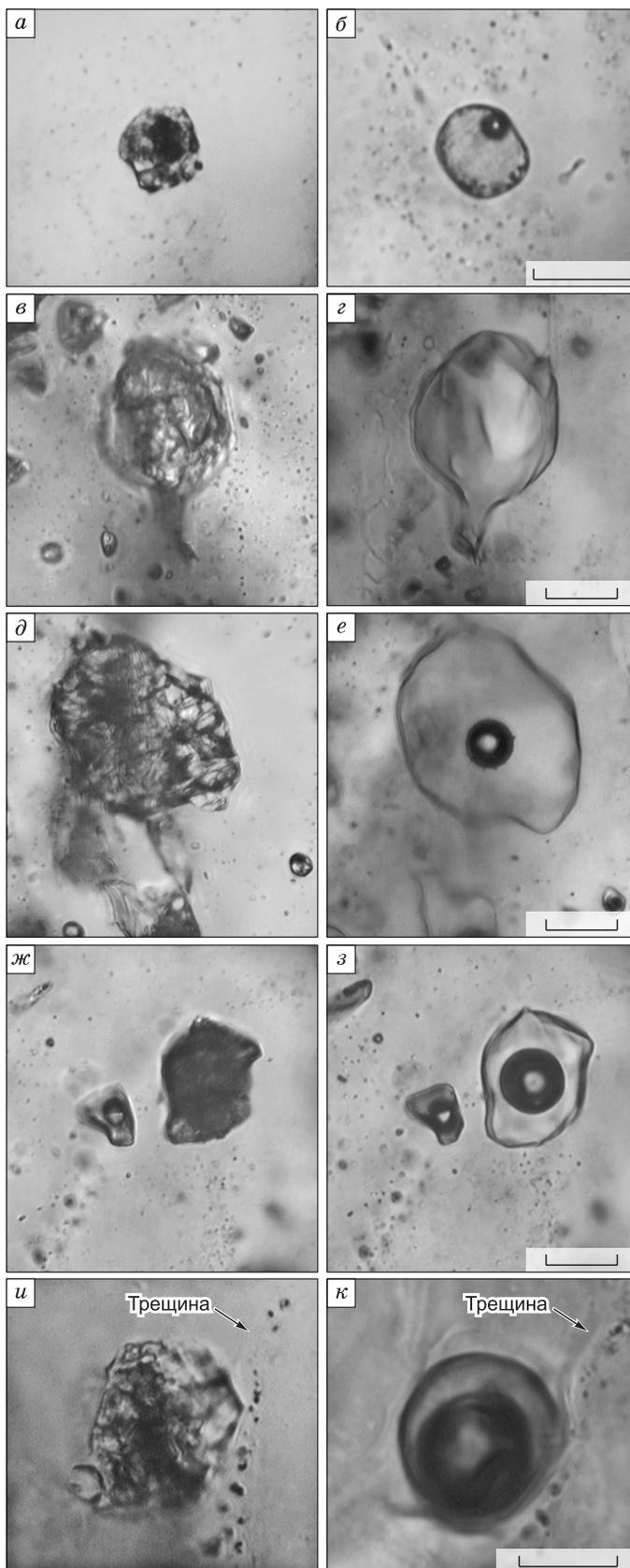


**Рис. 4.** Включения силикатных расплавов в кварце из туфов вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) до и после прогрева в автоклаве, заполненном  $D_2O$ , при  $650\text{ }^\circ C$  и 3 кбар в течение 4 сут:

*a, б* — включения 1, 2 в обр. Т13 до (*a*) и после (*б*) прогрева; *в, г* — включения 1, 2, 3 в обр. Т21 до (*в*) и после (*г*) прогрева; *д, е* — включения в обр. Т23 до (*д*) после (*е*) прогрева; *ж, з* — включения в обр. Т17 до (*ж*) и после (*з*) прогрева. Масштабная линейка 100 мкм.

**Рис. 5. Включения силикатных расплавов из кварца околомариолового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Юго-Западный Памир) до и после прогрева в автоклаве, заполненном D<sub>2</sub>O, при 650 °C и 3 кбар в течение 4 сут.**

*а, б* — включение ПШБ-2-2 до (*а*) и после (*б*) выдержки в автоклаве; *в, г* — включение ПШБ-2-25 до (*в*) и после (*г*) выдержки в автоклаве; *д, е* — включение ПШБ-2-31 до (*д*) и после (*е*) выдержки в автоклаве; *ж, з* — включения ПШБ-2-20 до (*ж*) и после (*з*) выдержки в автоклаве; *и, к* — включение ПШБ-1-41 до (*и*) и после (*к*) выдержки в автоклаве. Стрелкой показано положение трещины в кварце, способствовавшей перенаполнению включения тяжелой водой. Масштабная линейка 20 мкм.



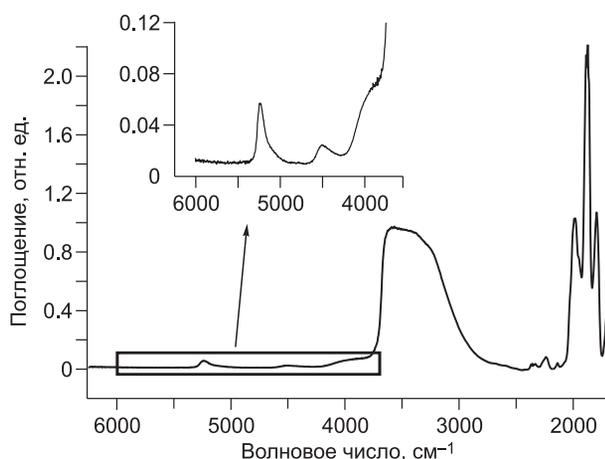
стекле отчетливо виден пузырек, содержащий либо газообразную (см. рис. 5, *б, е*), либо газообразную и жидкую (см. рис. 5, *з, к*) фазы. В то же время некоторые включения гомогенны и состоят только из стекла (см. рис. 5, *г*). Следует отметить, что во многих случаях полигональные формы, характерные для исходных включений, после прогрева полностью утрачены (см. рис. 5, *а, б, и, к*). Замеры отдельных включений показали, что их линейные размеры увеличились на 10—15 %.

После выдержки в автоклаве одна часть включений имеет визуальные признаки нарушения герметичности (появление оперяющих и радиальных трещин, ореолов мелких вторичных включений). В то же время другая часть, соизмеримая по количеству с первой, таких признаков не имеет. Помимо разгерметизированных включений с оперяющими трещинами имеются включения с признаками перенаполнения в процессе прогрева. Так, появление аномально большого флюидного обособления (см. рис. 5, *к*) трудно ожидать при плавлении исходного включения, изображенного на рис. 5, *и*.

#### **ИК-спектроскопия включений в кварце из туфов вулканической зоны Таупо**

Типичный ИК-спектр непрогретых включений в кварце из туфов вулканической зоны Таупо приведен на рис. 6. Основным проявлением ОН-содержащих группировок является широкая полоса поглощения в области 3750—3000 см<sup>-1</sup>. Как известно, данный спектральный диапазон соответствует частотам валентных колебаний ОН-связей гидрок-

сильных групп и молекул воды, а также обертонов деформационных колебаний Н-О-Н [Nakamoto et al., 1955]. В связи с тем, что форма исследуемых включений не соответствует слою постоянной толщины, корректный анализ спектральных характеристик измеренной полосы поглощения невозможен. Тем не менее на качественном уровне основные ее черты, а именно асимметрия и смещение максимума в высо-



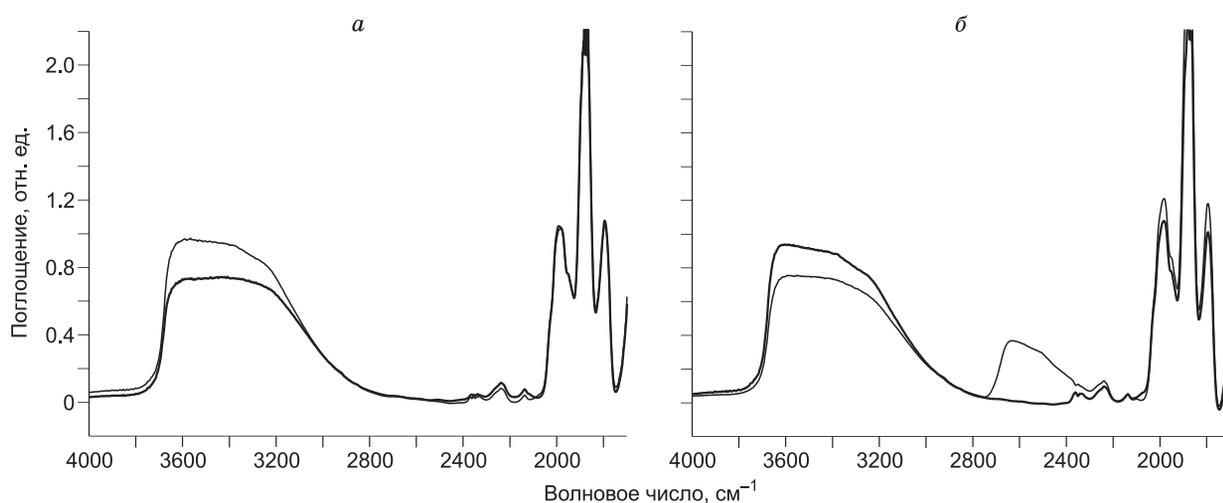
**Рис. 6. Типичный ИК-спектр непрогретых стекловатых включений в порфириновых вкрапленниках кварца риолитовых туфов вулканической зоны Таупо.**

кочастотную область, являются типичными для водосодержащих силикатных стекол [Stolper, 1982]. Наряду с полосой 3750—3000 см<sup>-1</sup> в измеренных спектрах также обнаруживаются сравнительно слабые полосы поглощения около 5200, 4500 и 3900 см<sup>-1</sup>. Полосы 5200 и 4500 см<sup>-1</sup> обусловлены комбинационной модой валентных и деформационных колебаний Н-О-Н и Х-О-Н (Х = Si, Al) связей соответственно [Bartholomew et al., 1980]. Полоса

3900 см<sup>-1</sup> предположительно связана с комбинационной модой валентных О-Н колебаний (Н<sub>2</sub>О, ОН-группы) и решеточных мод(ы) [Bartholomew et al., 1980, Aines et al., 1984]. Присутствие в измеренных ИК-спектрах полос 5200 и 4500 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что силикатные включения в кварце из риолитовых туфов Таупо содержат как молекулы Н<sub>2</sub>О, так и структурные ОН-группировки.

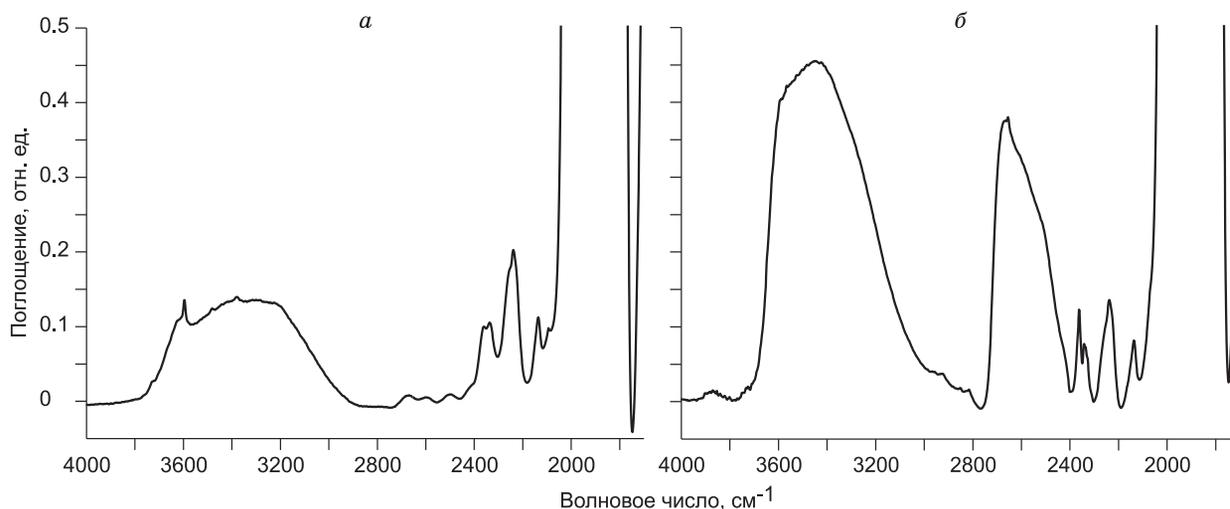
Для большинства включений в кварце туфов из кальдеры Таупо ИК-спектры после прогрева (рис. 7, а, тонкая линия) аналогичны их спектрам, снятым до прогрева (жирная линия). Отличия главным образом состоят в интенсивности полос поглощения. В одних случаях наблюдается некоторое относительное увеличение поглощения в области 3750—3000 см<sup>-1</sup> (см. рис. 7, а), в других — уменьшение. Изменение интенсивности полос поглощения в нашем случае трудно количественно соотнести с вариациями содержания Н<sub>2</sub>О во включениях, вызванными прогревом в автоклаве. Проблемы, связанные с количественным определением изменения содержания воды в изучаемых включениях, обусловлены методическими сложностями точного позиционирования участка включения, для которого производится съемка ИК-спектра. Кроме того, в результате прогрева меняется однородность силикатного стекла (появление в нем включений множества мельчайших пузырей и игольчатых кристаллов) и рельеф поверхности вакуоли включения. В результате, несмотря на одинаковые аппаратные условия съемки, изучаемые участки включения до и после прогрева отличаются по оптическим свойствам, что, по-видимому, и определяет разницу в интенсивностях поглощения в ИК-области.

Спектр прогретого включения 1 в обр. Т-13 (см. рис. 7, б) резко отличается от спектров других включений, которые были описаны выше. До прогрева это включение имело спектр поглощения, анало-



**Рис. 7. ИК-спектры (1800—4000 см<sup>-1</sup>) включений в порфириновых вкрапленниках кварца риолитовых туфов кальдеры Таупо до и после прогрева.**

а — спектры включения, не испытывавшего перенаполнения тяжелой водой из автоклава; б — спектры включения 1 обр. Т-13 (см. рис. 4, а, б), в которое в ходе прогрева поступала D<sub>2</sub>O. Жирная линия — до прогрева в автоклаве, тонкая — после прогрева.



**Рис. 8. ИК-спектры (1800—4000 см<sup>-1</sup>) включений в кварце из околомаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская (Юго-Западный Памир).**

*a* — спектр исходного раскристаллизованного расплавного включения (обр. ПШ6-2-25) до прогрева в автоклаве (пики, осложняющие широкую линию поглощения в области О-Н колебаний, относятся к дочернему мусковиту включения); *б* — спектр стекла этого же включения, содержащего после прогрева в автоклаве закалочное стекло и флюидное обособление.

гичный приведенному на рис. 7, *a*. После прогрева в нем появилась широкая интенсивная полоса в интервале 2750—2350 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями связи О-Д.

### ИК-спектроскопия включений в кварце из пегматитовой жилы Шахдаринская

Сравнение ИК-спектров расплавных включений в кварце из околомаролового комплекса пегматитовой жилы Шахдаринская до и после прогрева препаратов приведено на рис. 8. Спектр непрогретого включения (см. рис. 8, *a*) несколько отличается от спектров включений в кварце из туфов Таупо. Широкая полоса в области 3750—3000 см<sup>-1</sup> имеет другую форму, а ее максимум находится около 3400—3300 см<sup>-1</sup>. Подобный вид полосы О-Н колебаний является характерным для молекулярной воды [Nakamoto et al., 1955]. Кроме того, в ИК-спектрах наблюдаются слабые пики поглощения в районе 3600 и 3500 см<sup>-1</sup>. Данные особенности могут быть отнесены к колебаниям структурных ОН-групп.

Как это уже говорилось ранее, до прогрева включения в пегматитовом кварце сложены преимущественно слюдяным агрегатом, а не однородным алюмосиликатным стеклом. Отсюда следует, что упомянутые пики можно приписать наличию водосодержащих минералов семейства слюд, например мусковита (3600 см<sup>-1</sup>, [Downs, 2006]).

После прогрева препаратов с расплавными включениями их ИК-спектры (см. рис. 8, *б*) стали похожими на спектр включения 1 в кварце туфов Таупо (обр. Т-13) (см. рис. 7, *б*, тонкая линия). Спектры прогретых включений обладают двумя принципиальными отличиями от непрогретых. Во-первых, изменяется структура полосы поглощения 3750—3000 см<sup>-1</sup>, она становится похожа на линию поглощения Н<sub>2</sub>О в силикатном стекле (см. рис. 7, *a*, толстая линия). Во-вторых, в этих спектрах также появляется интенсивная широкая полоса в области, характерной для колебаний связей О-Д (2750—2350 см<sup>-1</sup>).

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Изменение формы и фазового состава включений.** Прогрев кварцевых пластинок, содержащих расплавные включения, при 650 °С и 3 кбар в среде D<sub>2</sub>O привел к заметным изменениям формы и фазового состава включений как в риолитовом, так и в пегматитовом кварце.

Исчезновение исходных газовых пузырьков и появление новообразованных кристаллических фаз во включениях риолитового кварца позволяют сделать вывод, что стекло включений в результате нагрева перешло в жидкое состояние. Вместе с тем мы полагаем, температура прогрева препаратов (650 °С) была существенно ниже температуры захвата включений. При атмосферном давлении в термокамере включения гомогенизируются при температурах около 800 °С.

Потемнение стекла включений может быть обусловлено как рассеянием света на микрочастицах, так и изменением степени окисления Fe. По закону Рэлея, рассеяние света обратно пропорционально 4-й

степени длины волны. Коротковолновая компонента рассеивается и, следовательно, вычитается из белого света осветителя микроскопа значительно сильнее длинноволновой. Отсюда и появление окраски в коричневых и красных тонах. Учитывая, что содержание FeO в стеклах включений не превышает 1 мас.% (см. таблицу), трудно ожидать значительного изменения окраски, обусловленного изменением валентного состояния Fe.

В отличие от включений в кварце из риолитовых туфов Таупо во включениях в пегматитовом кварце из жилы Шахдаринская произошло полное переплавление кристаллических фаз. Некоторые включения оказались гомогенными (см. рис. 5, з). Наличие флюидных обособлений в негомогенных включениях можно интерпретировать по-разному. Некоторые из них могут являться результатом незавершившегося процесса гомогенизации, другие — продуктом одновременного захвата порций расплава и сопутствующего ему флюида [Смирнов и др., 2003; Peretyazhko et al., 2004]. По сравнению с кварцем из риолитовых туфов Таупо в пегматитовом кварце практически в равной мере представлены как включения, не имеющие визуальных признаков разгерметизации (см. рис. 5, е), так и разгерметизированные в результате прогрева в автоклаве (см. рис. 5, к). Таким образом, флюидные обособления в расплавных включениях могли появиться в результате их перенаполнения D<sub>2</sub>O при выдержке под давлением в автоклаве.

**Массообмен между включениями и внешней средой по данным ИК-спектроскопии.** Данные ИК-спектроскопии в пределах чувствительности метода свидетельствуют, что в большинстве случаев в процессе эксперимента тяжелая вода и ее наиболее подвижные компоненты (D<sub>2</sub>, D, D<sup>+</sup>, OD<sup>-</sup>) не проникли во включения в кварце из риолитовых туфов Таупо. Включения минералообразующих сред всегда окружены дислокационными дефектами [Чернов и др., 1980], облегчающими диффузию вещества через кристаллическую решетку. Тем не менее полученные нами результаты означают, что влиянием такой диффузии на герметичность водосодержащих расплавных включений в кварце при их термометрическом изучении можно пренебречь.

Поскольку давление в автоклаве (3 кбар) превосходило таковое внутри включения (~1—1.5 кбар) и тем более было выше парциального давления H<sub>2</sub>O во включении, есть все основания считать, что и вода из включения не поступала во внешнюю среду. Следовательно, при выбранных нами условиях (650 °С, 3 кбар, 4 сут) включения могут сохранять свою герметичность. Это подтверждается прямыми измерениями содержания H<sub>2</sub>O в расплавных включениях после их прогрева в автоклаве методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Оно составило 5.23—5.35 мас.%, что сопоставимо с концентрациями до прогрева (см. таблицу).

Включения, которым сопутствуют открытые или залеченные трещины (см. рис. 4, а, б), составляют исключение. Присутствие в ИК-спектрах этих включений линии, отвечающей колебаниям D-O, подтверждает нарушение герметичности и проникновение тяжелой воды. Если учесть, что влияние диффузии на проникновение воды во включения пренебрежимо мало, можно сделать следующий важный вывод о том, что наиболее существенным фактором, определяющим обмен водой между включениями и внешней средой в проведенных экспериментах, являются трещины. Из этого следует, что для зерен кварца с большим количеством трещин число разгерметизированных в ходе прогрева включений должно быть существенно больше.

Подтверждением этому являются результаты экспериментов с включениями в пегматитовом кварце с большим количеством залеченных трещин. Несмотря на то, что после прогрева в автоклаве многие включения не проявляют признаков разгерметизации (декрепитации и перенаполнения), методом ИК-спектроскопии нам не удалось обнаружить ни одного без линий D<sub>2</sub>O. Это означает, что все исследованные включения потеряли герметичность в процессе прогрева.

Итак, полученные результаты показывают, что процессы обмена водой между расплавными включениями в пегматитовом кварце и внешней средой шли существенно интенсивнее, чем в кварце риолитовых туфов. Обмен веществом претерпели как включения с визуальными признаками декрепитации и перенаполнения, так и включения, которые внешне выглядели герметичными. Совершенно очевидно, что наличие залеченных трещин увеличивает плотность дефектов кристаллической решетки, снижает ее механическую прочность, что приводит к увеличению проницаемости кварца и перенаполнению расплавных включений компонентами внешней среды автоклава в проведенных экспериментах.

Прогрев расплавных включений под внешним давлением является исключительно важным в методике изучения включений кислых расплавов в кварце. Результаты нашего исследования показывают, что далеко не всегда при таком прогреве включения сохраняют свою герметичность. Соответственно, встает вопрос о надежном способе ее контроля. Использованный в данной работе метод прогрева расплавных включений в автоклаве под давлением компонента-маркера, обладающего высокой проникающей способностью (D<sub>2</sub>O), с последующим ИК-спектроскопическим изучением, по нашему мнению, и является таким способом. Он позволил установить факт обмена веществом с внешней средой у визуальных «герметичных» включений.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что предложенная методика автоклавного прогрева кварцевых препаратов с расплавленными включениями в присутствии смеси «кварц + аморфный  $\text{SiO}_2$ » при противодействии  $\text{D}_2\text{O}$  и последующем ИК-спектроскопическом изучении закалочных стекол во включениях позволяет не только проводить их термометрическое изучение и гомогенизацию, но и контролировать включения на предмет сохранения их герметичности.

При использовании данной методики установлено, что в выбранных условиях ( $650^\circ\text{C}$ , 3 кбар, 4 сут) включения могут сохранять герметичность и не обмениваться водой с внешней средой, даже если давление в 1.5—3 раза превышает давление внутри включений.

Влиянием на герметичность включений диффузии воды через решетку кварца и по ее дислокационным дефектам, всегда сопровождающих расплавленные включения, при термометрическом изучении расплавленных водосодержащих включений можно пренебречь. Наиболее важным фактором, определяющим обмен водой между включениями и внешней средой в условиях проведенных экспериментов, являются трехмерные дефекты кристаллической структуры, такие как открытые и залеченные трещины. Наличие и возникновение таких трещин вблизи включения, вероятнее всего, приведет к существенному обмену веществом между включением и внешней средой автоклава, в то время как включения, расположенные на значительном удалении от трещин, сохраняют свою герметичность.

Использование  $\text{D}_2\text{O}$  в качестве среды, создающей давление, дает возможность контролировать герметичность включений после прогрева в автоклаве. Для этой цели рекомендуется гомогенизировать расплавленные включения под противодействием  $\text{D}_2\text{O}$ , превосходящим ожидаемое давление захвата, и после прогрева исследовать включение методом ИК-спектроскопии.

Авторы благодарят профессора В.С. Каменецкого (Университет Тасмании, Австралия) за предоставленные образцы туфов вулканической зоны Таупо и профессора С.И. Коноваленко (ТГУ, г. Томск) за образцы околомаролового комплекса жилы Шахдаринская. Авторы выражают особую благодарность С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за помощь при определении содержания воды методом SIMS и Л.Н. Поспеловой за выполнение электронно-микронных анализов стекол включений в кварце из туфов Таупо. Текст рукописи был существенно улучшен благодаря замечаниям и рекомендациям А.В. Головина и анонимного рецензента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-05-01153).

## ЛИТЕРАТУРА

**Коваленко В.И., Царева Г.М., Кононкова Н.Н., Кюнэ М.** Главные элементы, элементы-примеси в магме сподуменовых гранитов (данные изучения расплавленных включений) // Докл. РАН, 1998, т. 362, № 6, с. 816—820.

**Наумов В.Б.** Определения концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах // Геохимия, 1979, № 7, с. 997—1007.

**Рейф Ф.Г.** Физико-химические условия формирования крупных гранитоидных масс Восточного Прибайкалья. Новосибирск, Наука, 1976, 87 с.

**Рейф Ф.Г.** Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М., Наука, 1990, 181 с.

**Рейф Ф.Г.** Возможная причина резкого расхождения между оценками давления, полученными по сингенетичным расплавленным включениям и флюидным включениям в кварце гранитов // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. Т. 1. М., ИГЕМ РАН, 2008, с. 50—53.

**Ривкин С.Л., Александров А.А.** Теплофизические свойства воды и водяного пара. Справочник. М., Энергия, 1980, 424 с.

**Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Михайлов М.Ю.** Включения необычных позднемагматических расплавов в кварце пегматитовой жилы Октябрьская (Малханское поле, Центральное Забайкалье) // Докл. РАН, 2003, т. 392, № 2, с. 239—243.

**Титов А.В., Шведенков Г.Ю., Выставной С.А.** Параметры кристаллизации и эволюция редкометалльно-гранитных магм Южного Алтая (по результатам изучения включений в минералах) // Докл. РАН, 1999, т. 368, № 5, с. 671—675.

**Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М., Наука, 1980, 403 с.

**Чупин В.П., Косухин О.Н.** Диагностика и методика изучения расплавленных включений в минералах гранитоидов и пегматитов // Геология и геофизика, 1982 (10), с. 66—72.

**Чупин В.П., Смирнов С.З., Бакуменко И.Т., Титов А.В., Кузьмин Д.В., Бабанский А.Д.** Эволюция фтора при кристаллизации редкометалльных гранитоидных расплавов (на примере изучения включений в минералах литий-фтористых гранитов и онгонитов Базардаринского массива, Юго-Восточный Памир и онгонитов Ары-Булакского штока, Восточное Забайкалье) // Термобарогеохимия минералообразующих процессов, 1994, № 3, с. 38—50.

**Aines R.D., Kirby S.H., Rossman G.R.** Hydrogen speciation in synthetic quartz // *Phys. Chem. Miner.*, 1984, v. 11, p. 204—212.

**Bakker R.J., Jansen J.B.H.** Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations // *Nature*, 1990, v. 345, p. 58—60.

**Bakker R.J., Jansen J.B.H.** Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O inclusions in natural quartz // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 2215—2230.

**Bakker R.J., Jansen J.B.H.** A mechanism for preferential H<sub>2</sub>O leakage from fluid inclusions in quartz based on TEM observations // *Contr. Miner. Petrol.*, 1994, v. 116, p. 7—20.

**Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K.** Infrared spectra of a water containing glass // *J. Amer. Cer. Soc.*, 1980, v. 63, p. 481—485.

**Blacic J.D.** Water diffusion in quartz at high pressure: tectonic implications // *Geophys. Res. Lett.*, 1981, v. 8, № 7, p. 721—723.

**Cordier P., Doukhan J.C.** Water solubility in quartz and its influence on ductility // *Eur. J. Miner.*, 1989, v. 1, p. 221—237.

**Cordier P., Boulogne B., Doukhan J.-C.** Water precipitation and diffusion in wet quartz and wet berlinite AlPO<sub>4</sub> // *Bull. Miner.*, 1988, v. 111, p. 113—137.

**Cordier P., Doukhan J.C., Ramboz C.** Influence of dislocation on water leakage from fluid inclusions in quartz: a quantitative reappraisal // *Eur. J. Miner.*, 1994, v. 6, p. 745—752.

**Downs R.T.** The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals // Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 2006, p. O03—13.

**Dunbar N.W., Kyle P.R.** Lack of volatile gradient in the Taupo plinian — ignimbrite transition: evidence from melt inclusion analysis // *Amer. Miner.*, 1993, v. 78, p. 612—618.

**Hall D.L., Sterner S.M.** Preferential water loss from synthetic fluid inclusions // *Contr. Miner. Petrol.*, 1993, v. 114, p. 489—500.

**Holtz F., Behrens H., Dingwel D.B., Johannes W.** H<sub>2</sub>O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure and temperature dependence // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 94—108.

**Mavrogenes J.A., Bodnar R.J.** Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: experimental evidence and geologic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 141—148.

**Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E.** Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 6480—6488.

**Peretyazhko I.S., Zagorsky V.Y., Smirnov S.Z., Mikhailov M.Y.** Conditions of pocket formation in the Oktyabrskaya tourmaline-rich gem pegmatite (the Malkhan field, Central Transbaikalia, Russia) // *Chem. Geol.*, 2004, v. 210, p. 91—111.

**Qin Z., Lu F., Anderson A.T.** Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 565—576.

**Sazontova N.A., Konovalenko S.I., Smirnov S.Z.** Magmatic crystallization of the two-feldspar-quartz complex of Leskhozovskaya pegmatite (South-Eastern Pamir): melt and fluid inclusion study // *Acta Miner. Petrogr. Abstract series*, 2003, v. 2, p. 169—170.

**Severs M.J., Azbej T., Thomas J.B., Mandeville C.W., Bodnar R.** Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: evidence from Raman spectroscopy // *Chem. Geol.*, 2007, v. 237, p. 358—371.

**Sterner S.M., Hall D.L., Keppler H.** Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz // *Contr. Miner. Petrol.*, 1995, v. 119, p. 1—15.

**Stolper E.M.** Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study // *Contr. Miner. Petrol.*, 1982, v. 81, p. 1—17.

**Student J.J., Bodnar R.J.** Melt inclusion microthermometry: petrologic constraints from the H<sub>2</sub>O saturated haplogranite system // *Петрология*, 1996, т. 4, № 3, с. 310—325.

**Tait S.** Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 146—155.

**Thomas R., Rhede D., Trumbull R.B.** Microthermometry of volatile-rich silicate melt inclusions in granitic rocks // *Z. Geol. Wiss.*, 1996, v. 24, № 3/4, p. 505—526.

**Thomas R., Webster J.D., Heinrich W.** Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, № 4, p. 394—401.

**Thomas R., Webster J.D., Rhede D., Seifert W., Rickers K., Forster H.-J., Heinrich W., Davidson P.** The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals // *Lithos*, 2006, v. 91, № 1—4, p. 137—149.

**Walther J., Helgeson H.C.** Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures // *Amer. J. Sci.*, 1977, v. 277, p. 1315—1351.

*Рекомендована к печати 9 апреля 2010 г.*

*В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию*

*3 ноября 2009 г.*