

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 550.8.014

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ NaF-СОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА ПРИ 700°C И  $P = 1, 2$  И 3 кбар ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ**

**З.А. Котельникова, А.Р. Котельников\***

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

*\* Институт экспериментальной минералогии РАН, 132432, Черноголовка Ногинского р-на, Московской обл., Россия*

Методом залечивания трещин в кварце при температуре 700°C и давлении 1, 2 и 3 кбар из NaF-содержащих растворов получены флюидные включения. Водные растворы NaF принадлежат к системам  $P-Q$  типа. Для них характерно наличие двух стабильных и одной метастабильной области несмесимости. Изучение включений показало, что флюид при указанных условиях существовал в гетерогенном состоянии. Наименее плотная фаза, зафиксированная в двухфазных включениях с наибольшим объемом пузырька пара, является недосыщенным водным раствором. Содержание соли в ней указывает на химическое взаимодействие раствора фторида натрия с кварцем, что привело к изменению компонентного состава системы. Во включениях, содержащих высоковязкую жидкость, при повышении температуры происходит расслоение жидкости. Новая фаза появляется или вокруг пузырька пара, или у стенок. При  $P = 3$  кбар получен еще один тип включений со стеклообразной фазой, поведение которой при нагревании аномально. Фазовые изменения в таких включениях можно расшифровать только предположительно. На основании полученных данных делается вывод о существовании квазиполимерных соединений с участием гидросиликатов натрия, в которых часть  $\text{OH}^-$  групп замещена  $\text{F}^-$  ионом. Рассмотрены варианты применения полученных результатов при изучении природных процессов с участием флюидов, принадлежащих к системам  $P-Q$  типа.

*Синтетические флюидные включения, расслоение жидкости, гетерогенизация, фазовые диаграммы.*

**THE PHASE STATE OF NaF-CONTAINING FLUID AT 700°C AND 1, 2, AND 3 kbar  
(from the results of study of synthetic fluid inclusions in quartz)**

**Z.A. Kotel'nikova and A.R. Kotel'nikov**

Fluid inclusions containing NaF have been extracted by healing quartz cracks at 700°C and 1, 2, and 3 kbar. The aqueous NaF solutions belong to  $P-Q$ -type systems. They are characterized by the existence of two stable and one metastable immiscibility regions. Study of the inclusions showed that under these conditions, the fluid was in the heterogeneous state. The least dense phase detected in two-phase inclusions with the largest vapor bubble is an undersaturated aqueous solution. Its salt content points to a chemical interaction of NaF with quartz, which led to a change in the component composition of the system. As temperature grows, the highly viscous liquid of the inclusions is separated into layers, and a new phase appears either around the vapor bubble or near the inclusion walls. At 3 kbar, one more type of inclusions with a vitreous phase forms, which shows anomalous behavior on heating. The phase changes in these inclusions can be interpreted only tentatively. Based on the data obtained, we suggest the existence of quasi-polymer compounds containing sodium hydrosilicates, in which  $\text{OH}^-$  groups are partly substituted by  $\text{F}^-$ . The results obtained are applied to study of natural processes involving fluids belonging to the  $P-Q$ -type systems.

*Synthetic fluid inclusions, liquid immiscibility, heterogenization, phase diagrams*

**ВВЕДЕНИЕ**

Фазовые соотношения при высоких  $PT$ -параметрах во флюидах, содержащих фторид-ион, особенно интересны при исследованиях режима летучих в процессах образования ультращелочных и щелочных горных пород: уртитов, луювритов, фойяитов, щелочных гранитов и связанных с ними пегматитов и метасоматитов, гранитных пегматитов, грейзенов и гидротермальных образований. Известно, что на

многих рудных месторождениях, связанных с кислыми или щелочными магматогенными породами, отмечается повышенное содержание фтора, обычно связанное с присутствием минералов, в которые он входит. Экспериментальное изучение свойств фторсодержащих флюидов и расплавов привлекает все больше внимания. По результатам изучения природных включений минералообразующих сред в их составе основным катионом является натрий. В силу этих причин основной модельной системой фторсодержащих флюидов является система  $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ . Данная работа посвящена экспериментальному изучению особенностей этих растворов методом синтетических флюидных включений. Рассмотрено изотермическое сечение этой системы при  $700^\circ\text{C}$  в интервале давлений 1, 2 и 3 кбар.

Исследованию особенностей  $\text{NaF}$ -содержащих флюидов при высоких температурах и давлениях методом синтетических флюидных включений в кварце посвящены работы [Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2010б]. Оказалось, что для фторида натрия характерно наличие критических явлений в насыщенных растворах, как на это было указано в работах [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Таким образом, водные растворы  $\text{NaF}$  принадлежат к системам  $P-Q$  типа. На фазовых диаграммах для них характерно наличие двух стабильных — верхней и нижней — областей несмесимости. В нижней гетерогенной области, верхним температурным пределом которой является точка  $P$ , сосуществуют паровая и жидкая фазы. В верхней гетерогенной области сосуществуют две жидкости. Нижним температурным пределом ее является точка  $Q$ . Кроме того, система осложнена явлениями метастабильного расслаивания жидкости. При всех исследуемых параметрах описано взаимодействие флюида и кварца с образованием промежуточных соединений, которые также иногда захватывались во включения. Также было показано, что при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  происходил преимущественно гетерогенный захват включений. Таким образом, поскольку минимальная температура равновесий жидкость 1 = жидкость 2 + твердая соль в верхней области гетерогенизации отвечает верхней критической точке  $Q$ , были оценены  $PT$ -параметры этой точки:  $700^\circ\text{C} \pm 10^\circ$  и  $P \approx 2$  кбар [Котельникова, Котельников, 2004]. Оказалось, что во включениях, синтезированных в условиях верхней гетерогенной области, при нагревании имеют место сложные процессы несмесимости. Совокупность проведенных наблюдений позволила предположить существование в верхней гетерогенной области грубодисперсных эмульсий двух жидкостей: существенной водной и существенно силикатной, богатой водой [Котельникова, Котельников, 2008].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод синтетических флюидных включений [Bodnar et al., 1985] широко применяется при изучении свойств флюидов при высоких параметрах. Включения, синтезированные при залечивании трещин при известных температурах, давлениях и составе флюидов, отражают, как было неоднократно показано ранее, фазовый и химический составы флюидной фазы при заданных параметрах [Bodnar et al., 1985; Котельникова, Котельников, 1988; и др.]. Синтезированные в гомогенных условиях, флюидные включения имеют одинаковые фазовые и химические составы и, соответственно, термометрические характеристики. В гетерогенных условиях несмесимые флюидные фазы захватываются различными включениями, поэтому в образцах после опытов встречаются разнотипные включения. Каждая из разновидностей включений отражает свойства (состав, плотность) тех несмесимых флюидных фаз, которые существовали в условиях опытов. Кроме того, возможны случаи, когда происходит гетерогенный захват включений.

Опыты проводили по следующей методике. Призмы, выпиленные из природных кристаллов кварца без включений, для получения сети трещин подвергали термоудару: нагревали до  $300-320^\circ\text{C}$  и немедленно сбрасывали в дистиллированную воду, затем просушивали при  $800^\circ\text{C}$  и помещали в платиновую ампулу диаметром 5 мм, добавляли рассчитанное количество 0.5 М (2.1 мас. %) раствора  $\text{NaF}$ . Для предотвращения растворения образца кварца в ампулу добавляли небольшое количество (около 100 мг) аморфного кремнезема. Кроме того, в некоторых опытах добавляли альбит в виде геля (синтезированный по стандартной золь-гелевой методике из смеси тонкодисперсных оксидов, полученной осаждением из водных растворов). Ампулу заваривали, взвешивали и помещали в гидротермальную установку с внешним нагревом и холодным затвором. Точность измерения и регулировки давления  $\pm 50$  бар. Температурный режим поддерживался с точностью  $\pm 5^\circ$ . Ввод в режим опыта занимал 1.5—2 ч, закалка (до  $250-300^\circ\text{C}$ ) — 5—8 мин. Закалка осуществлялась изохорическим способом. Длительность опытов 23—35 сут. Условия опытов приведены в табл. 1.

В процессе эксперимента помимо залечивания трещин, как правило, происходила перекристаллизация поверхностной части образца кварца, в результате чего на ней появлялись зоны растворения и наросты. Синтетические флюидные включения располагались вдоль залеченных трещин и иногда — в наростной части или вдоль ее границы, приурочиваясь к зоне регенерации исходного столбика кварца. Включения имели форму различной степени совершенства, очень многие — полностью или частично развитую форму негативного кристалла; размер — от единиц до нескольких десятков микрон. Синтезированные флюидные включения изучали стандартными микротермометрическими методами на камере

Таблица 1. Условия опытов по синтезу флюидных включений в 0.5 М растворах фторида натрия (температура 700°C)

№ опыта	<i>P</i> , кбар	Навеска, мг	Qz*, мг	Раствор 0.5 М NaF, мкл	Масса навески/ Масса флюида	Продукты опыта	Фазовый состав синтезированных включений
6045	1	65 SiO <sub>2</sub>	196	120	2.13	Qz	V + L + S; V + L
5894	1	68 смеси 1**	204	119	2.24	Ab + Qz	V + L
5881	2	64 смеси 1	192	202	1.24	Ab + Qz	V + L
5890	2	58 SiO <sub>2</sub> ***	174	200	1.14	Qz	V + L
6140	3	50 SiO <sub>2</sub>	150	230	0.85	Qz	V + L; Gl + Fl
6143	3	50 смеси 1	148	220	0.88	Ab + Qz	V + L

\* Столбик кварца, подвергнутый термоудару;

\*\* смесь 1 — использованы гелевые смеси альбит:кварц = 60:40; V — пар, L — жидкость, S — твердая фаза, Gl — стеклообразная фаза, Fl — флюидная фаза;

\*\*\* SiO<sub>2</sub> — аморфный кремнезем марки чда.

«Linkam THMSG-600». При отрицательных температурах точность измерения соответствует  $\pm 0.2^\circ$ , при положительных  $\pm 1^\circ$ . Калибровку камеры проверяли по температурам плавления льда в синтетических NaCl-содержащих включениях (5.8 и 11.6 мас. % NaCl). Для проведения замеров, как правило, выбирали включения из трещин, изредка — из зоны регенерации, так как в наружной зоне наросшей части некоторые включения могли появиться при закалке.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Опыты при давлении 1 кбар.** После опыта в кварце встречены двухфазные пар + жидкость и трехфазные пар + жидкость + кристаллы включения (рис. 1).

Паровая фаза во всех включениях занимает значительный объем, около 50 об. %.

При охлаждении части трехфазных включений до  $-90^\circ\text{C}$  и последующем нагреве до  $20^\circ\text{C}$  никаких видимых изменений не отмечается (рис. 2). В таких включениях повышение температуры до  $450^\circ\text{C}$  не приводит к гомогенизации. Твердая фаза практически не изменяется при охлаждении и последующем нагревании до  $250^\circ\text{C}$ , при более высоких температурах начинается изменение формы кристалликов, но занимаемый ими объем остается неизменным вплоть до  $450^\circ\text{C}$ , когда нагрев был прекращен для предотвращения вскрытия включений.

В других случаях замерзание включений с твердой фазой надежно фиксировалось по появлению буроватой окраски и шагреновой поверхности, но надежно измерить температуру эвтектики и плавления выпавших фаз не удастся. Ввиду близости их показателей преломления к преломлению раствора, фазовые переходы во включениях плохо видны. Повторные измерения дают разные результаты. Возможно, что мы имеем дело или с плавлением метастабильных фаз, или с метастабильным ходом самого плавления кристаллов. При достижении температуры  $-5.0^\circ\text{C}$  во включениях остаются только те твердые фазы, которые присутствовали до охлаждения. Нагревание до температур около  $170\text{--}180^\circ\text{C}$  приводит к массовому выпадению из раствора кристаллических фаз (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры до  $210\text{--}220^\circ\text{C}$  приводит к их частичному растворению, но выпавшие твердые фазы не исчезают полностью вплоть до температуры  $350^\circ\text{C}$ . Таким образом, в температурном интервале  $170\text{--}350^\circ\text{C}$  растворимость этих кристаллических фаз ниже, чем при комнатных условиях. При температурах выше  $250^\circ\text{C}$  начинается расслоение жидкости в присутствии пара и твердых фаз. Новая жидкость появляется вокруг пузырька пара, который при  $387\text{--}389^\circ\text{C}$  поглощает ее (см. рис. 3).

Такое различное поведение трехфазных включений при изменении температуры свидетельствует о том, что и растворы, и твердые фазы в них имеют разные составы. В первом случае растворимость закристал-

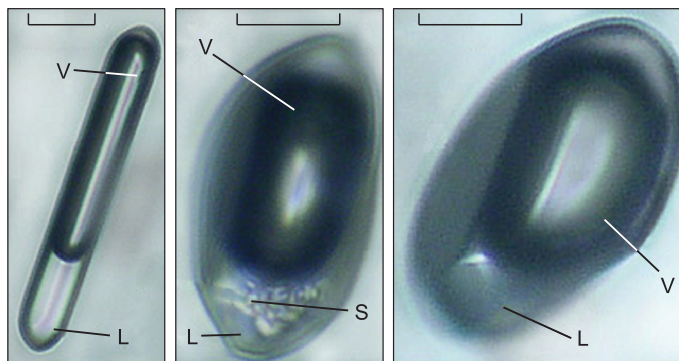
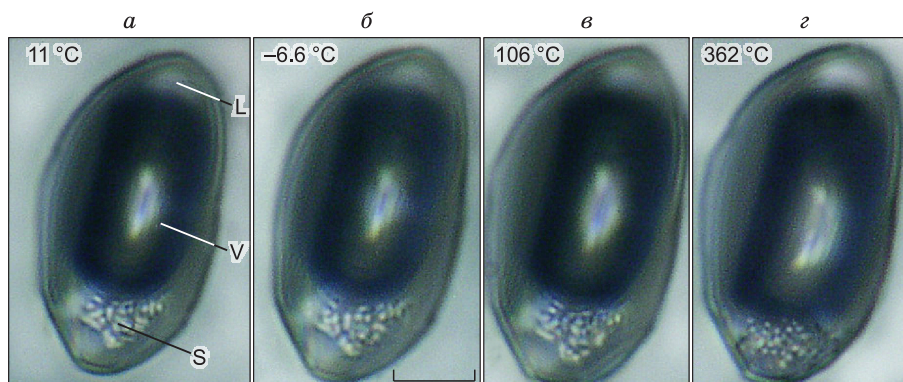


Рис. 1. Включения, синтезированные из NaF раствора при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар.

Здесь и далее: V — пар, L — жидкость, S — кристаллы. Линейка 10 мкм.



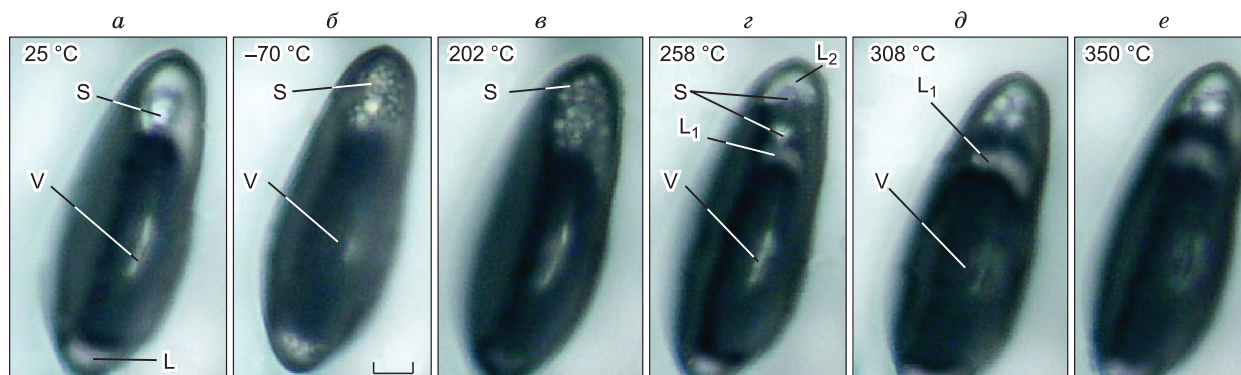
**Рис. 2. Фазовые превращения в трехфазном включении при изменении температуры.**

Синтез при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар. Линейка 5 мкм. Здесь и далее: *a* — исходный вид включения.

лизовавшихся соединений практически не изменяется в интервале достигнутых температур (до  $450^\circ\text{C}$ ). Во втором растворимость резко снижается при нагревании до  $170\text{--}180^\circ\text{C}$ , а затем начинает повышаться, но так и не достигает значений, отвечающих комнатной температуре. Состав раствора, загруженного в ампулу, очень примитивен, он содержит только одну соль NaF. Таким образом, необходимо предположить образование промежуточных соединений в системе  $\text{NaF}\text{--}\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ , приведшее к изменению состава раствора. Ранее [Котельникова, Котельников, 2004, 2010а; Перетяжко и др., 2010] уже сообщалось о неинертности кварца относительно фторсодержащего флюида при высоких температурах и давлениях ( $800^\circ\text{C}$  и 2 кбар) и образовании в результате такого взаимодействия малладрита  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и различных (гидро)силикатов натрия [Котельникова, Котельников, 2010а].

Двухфазные включения из рассматриваемого опыта также демонстрируют различное поведение при изменении температуры. Большая часть из них (например, левое и правое включения на рис. 1) при охлаждении замерзает, и температура плавления льда отвечает  $-0.2\text{--}-0.8^\circ\text{C}$ , но в некоторых она опускается до  $-1.0\text{--}-2.1^\circ\text{C}$ . Необходимо отметить, что плавление льда исходного в опытах 2.1 мас. % NaF раствора должно происходить при температуре  $-1.7^\circ\text{C}$ . Полученные криометрические характеристики включений также позволяют предположить, что состав растворов в процессе эксперимента изменялся и при этом возможно появление других растворенных веществ. Величина отклонения температуры плавления от значения  $-1.7^\circ\text{C}$  может служить косвенной характеристикой произошедших химических изменений. Однако, поскольку состав включений неизвестен, нет возможности оценить ни степень, ни характер произошедших изменений. Температура гомогенизации колеблется в пределах  $386\text{--}394^\circ\text{C}$  (что отвечает температуре частичной гомогенизации расслоенной жидкости в трехфазных включениях), но гомогенизация происходит и в газ, и в жидкость, и с критическими явлениями. По-видимому, включения этого типа содержат жидкость с близкритическими составами и плотностью (табл. 2).

В другой разновидности двухфазных включений при нагревании наблюдалось появление твердых фаз из раствора при повышении температуры до  $180^\circ\text{C}$ , частичное растворение выпавших кристаллов



**Рис. 3. Фазовые превращения при изменении температуры в трехфазном включении.**

Синтез при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар. Видно (*б*), что жидкость при охлаждении полностью замерзает. Выпавшие кристаллы также видны на (*в*). Расслоение жидкости на две фазы (*г*—*е*) происходит в присутствии не полностью растворившихся новообразованных кристаллов и исходной твердой фазы. Линейка 10 мкм.

Таблица 2.

Результаты термодетерминации синтетических включений

№ опыта	Фазовый состав синтезированных включений	Температура гомогенизации, °C <sup>1</sup>	Температура конца плавления, °C	Примечание
6045	V + L + S	Не опр. 387—389** в Г	— —	Незамерзающие ФВ В интервале –100—450°C нет изменений Замерзающие ФВ Расслоение жидкости при 250°C При 180°C — кристаллизация из раствора
	V + L	386—394 в Г, Ж, крит. 387—389** в Г	–0.2...–2.1 Не опр.	Замерзающие ФВ Расслоение жидкости при 235—240°C При 180°C — кристаллизация из раствора
5894*	V + L	366—371 в Ж	–0.1...–0.2	Гомогенный флюид
5890	V + L	354—361 в Ж, крит.	–1.9...–2.3	Близкритические условия
5881*	V + L	321—348 в Ж	–2.1...–2.4	
6140	V + L	348—372 в Ж	–2.5...–2.6; 6.4—10	Замерзающие ФВ
		365—373** в Ж	Не опр.	Незамерзающие ФВ Расслоение жидкости при 350°C
	GI + FI	385—389** в Ж	»	Расслоение жидкости при 350°C Декрепитация при 390°C
6143*	V + L	340—342 в Ж	»	Гомогенный флюид

Примечание. <sup>1</sup> Гомогенизация в пар (Г); в жидкость (Ж); с критическими явлениями (крит.).

\* Опыты в присутствии альбита.

\*\* Частичная гомогенизация расслоенной жидкости (температура исчезновения пара или одной из жидкостей).

при 210°C и расслоение жидкости на две фазы при температурах выше 235°C (рис. 4). Следует отметить, что криометрия таких включений не удастся, хотя замерзание жидкости фиксируется надежно, полного исчезновения твердых фаз не видно. Изменения во включениях при охлаждении—нагревании полностью схожи с описанным выше поведением трехфазных включений с расслоением. Этот факт может свидетельствовать о том, что двухфазные включения с расслоением являются включениями гетерогенного захвата: помимо менее плотной и менее концентрированной жидкости с близкритическими свойствами, в них попало некоторое количество высококонцентрированной фазы, законсервированной трехфазными включениями с расслоением. То, что концентрация раствора в них более высокая по сравнению с двухфазными включениями без расслоения, подтверждает факт кристаллизации из него твердых фаз при нагревании до 180°C. Существует также возможность того, что в них изначально присутствовала кристаллическая соль, но она была закомуфлирована крупным пузырьком пара, т.е. включения являются трехфазными.

Результаты проведенного исследования присутствующих в продуктах опытов разных включений свидетельствуют о гетерогенном состоянии флюида в режиме опыта. Кроме того, поскольку в течение

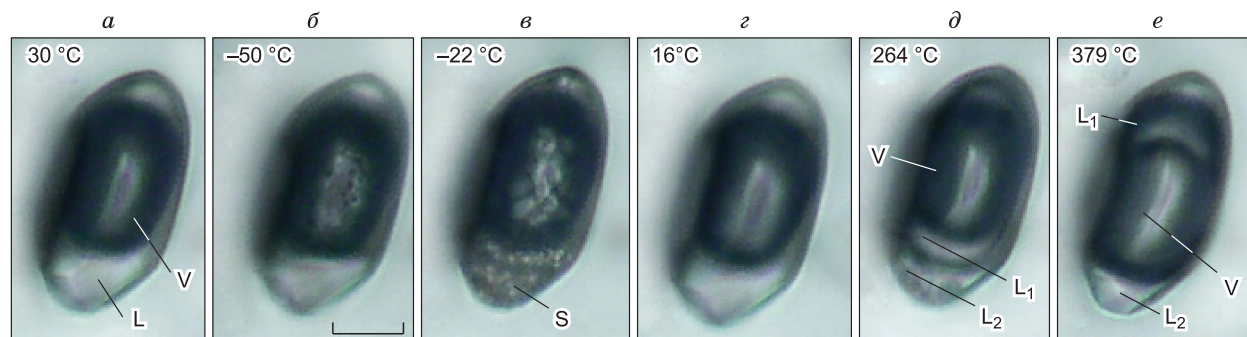
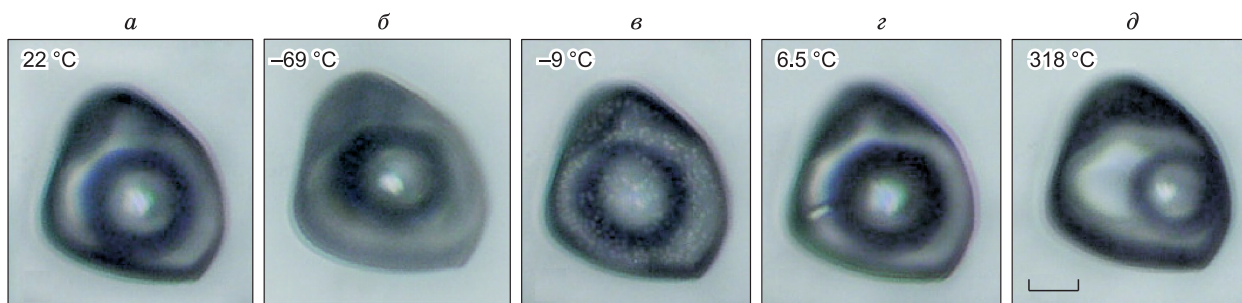


Рис. 4. Фазовые превращения при изменении температуры в двухфазном включении.

Синтез при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар. Замерзание включения при охлаждении сначала видно только по появлению рельефа на поверхности пузырька пара (б), а при нагревании появляются кристаллы соли и льда (в). Появление второй жидкой фазы вокруг пузырька пара происходит в присутствии небольшого количества кристаллов, выпавших из раствора при нагревании (д). Линейка 20 мкм.



**Рис. 5. Фазовые превращения при изменении температуры в двухфазном включении.**

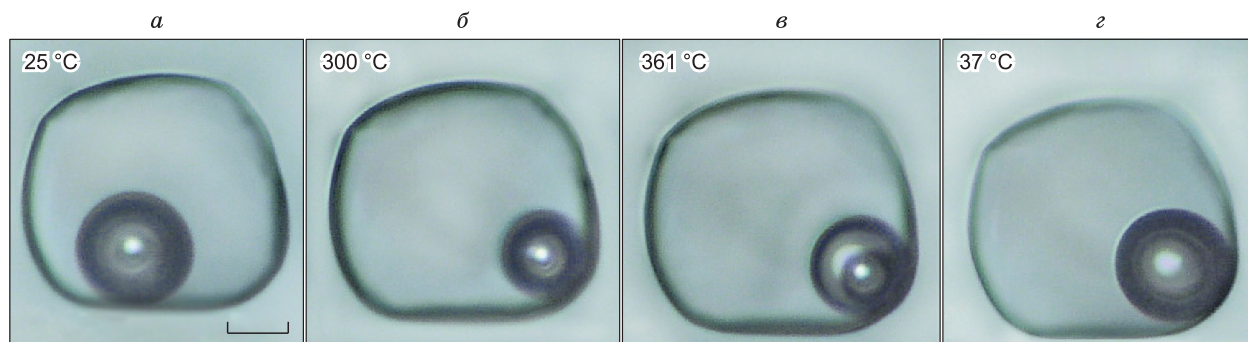
Синтез при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  кбар. (б): включение после охлаждения до  $-90^\circ\text{C}$ ; (в): укрупнение кристаллов при повышении температуры; (з): кристалл, выращенный во включении при проведении циклов охлаждения—нагрева; (д): твердые фазы отсутствуют, при нагревании происходит уменьшение объема пузырька пара. Линейка 20 мкм.

эксперимента происходило химическое взаимодействие флюида с кварцем, некоторые включения могли захватываться на промежуточных этапах до достижения равновесия. Этим могут объясняться колебания значений температур конца плавления по результатам проведенной криометрии включений.

При тех же условиях был проведен параллельный опыт в присутствии альбита. Предполагалось, что химическое взаимодействие флюида с альбитом (если оно имеет место) скажется и на гетерогенных равновесиях во флюиде. И действительно, в отличие от предыдущего включения, в продуктах опытов были обнаружены только двухфазные пар + жидкость. Все они гомогенизировались в жидкость в интервале температур  $366\text{—}371^\circ\text{C}$ . По результатам криометрического изучения, последней плавающей при  $-0.1\text{—}-0.2^\circ\text{C}$  фазой в них был лед, что отвечает концентрации NaF 0.1 мас. %. Поскольку состав исходного раствора существенно изменился вследствие химического взаимодействия его с кварцем, во включениях присутствуют и продукты этого взаимодействия, поэтому полученную величину концентрации NaF в данном случае, как и во всех последующих, следует рассматривать только как эквивалентную.

В образце не встречены включения с кристаллической фазой и с явлениями расслоения жидкости. Таким образом, включения из опыта с альбитом и без него существенно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что присутствие альбита сказалось и на фазовом состоянии флюида, и на его волюметрических свойствах.

**Опыты при давлении 2 кбар.** После опыта в кварце встречены двухфазные пар + жидкость включения. Таким образом, повышение давления в опыте способствовало исчезновению явлений гетерогенизации флюида. Включения гомогенизировались в основном в жидкость, некоторые — с критическими явлениями, в интервале температур  $354\text{—}361^\circ\text{C}$ . При проведении криометрических наблюдений плавление льда происходило при температурах от  $-1.9$  до  $-2.3^\circ\text{C}$ , что отвечает содержанию NaF 2.3—2.8 мас. %. Эти значения несколько выше исходных в опыте концентраций. Так как характер отклонений в криометрических температурах изменился по сравнению с результатами опыта при  $P = 1$  кбар, можно констати-



**Рис. 6. Расслоение жидкости в двухфазном включении при нагревании.**

Синтез из NaF раствора при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  кбар. Включение не замерзает при охлаждении до  $-100^\circ\text{C}$ . На фото (б) видно, что пузырек пара сместился. Следовательно, вокруг него находится не твердая, а жидкая фаза. После расслоения пар растворился в новообразованной жидкости при температуре  $369^\circ\text{C}$ . После охлаждения фазовые соотношения во включении не изменяются (з). Линейка 20 мкм.

ровать, что увеличение давления сказалось на ходе химических реакций кварц + флюид, приведших к изменению исходных составов растворов.

Результаты опыта при  $P = 2$  кбар показывают, что он проведен в близкритических условиях. Часть включений гомогенизируется с критическими явлениями. Другая часть содержит, по-видимому, продукты взаимодействия флюида с кварцем (и альбитом). Согласно результатам работы [Котельникова, Котельников, 2004]  $PT$ -условия этого опыта отвечают параметрам точки  $Q$ . По данным [Котельникова, Котельников, 2008], в продуктах опытов по синтезу NaF-содержащих включений, проведенных при аналогичных температурах и давлениях, встречены разнотипные включения, свидетельствующие о гетерогенном состоянии флюида. Таким образом, результаты нескольких экспериментов при  $700^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  кбар показали, что даже небольшие колебания температур и давлений в пределах экспериментальной погрешности поддержания заданных параметров сказываются на результатах. И это служит еще одним подтверждением близости температуры точки  $Q$  к значению  $700^\circ\text{C}$ .

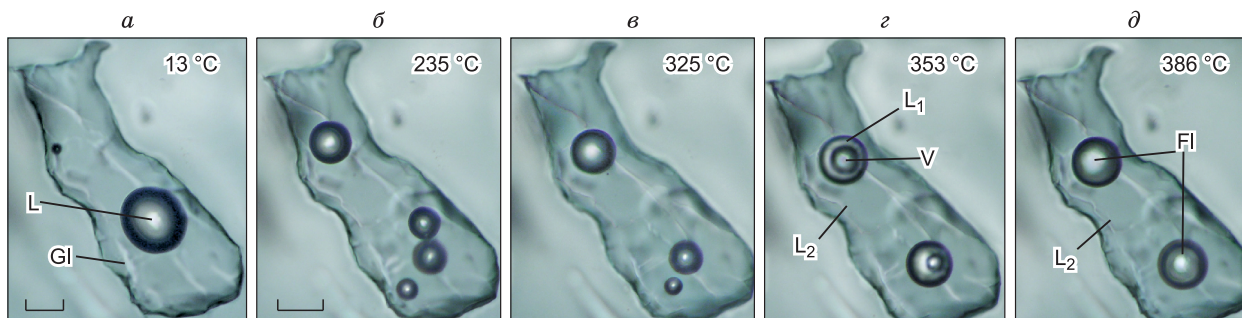
В образцах из параллельного опыта в присутствии альбита также встречены только двухфазные включения. Температура гомогенизации их колеблется в широком интервале от  $321^\circ$  до  $348^\circ\text{C}$ , что существенно ниже, чем в опыте без альбита. Плавление льда происходило при температурах от  $-2.1^\circ$  до  $-2.4^\circ\text{C}$  (2.5—2.9 мас. % NaF). Обращает на себя внимание тот факт, что величины содержания соли по результатам криометрии превышают исходную концентрацию раствора в опыте (2.1 мас. %). Вероятно, что на криометрические показатели оказало влияние присутствие промежуточных соединений, образовавшихся в течение эксперимента. Расслоение жидкости во включениях, синтезированных при  $P = 2$  кбар, не отмечалось.

**Опыты при давлении 3 кбар.** В образце встречены двухфазные (пар + жидкость и флюидная + стеклообразная фазы) включения.

Среди включений пар + жидкость можно выделить две разновидности: замерзающие при охлаждении и те, в которых не фиксируется никаких изменений от  $-100$  до  $+100^\circ\text{C}$ . В большей части замерзающих включений (рис. 5) при охлаждении до  $-100^\circ\text{C}$  сначала изменений не видно, газовый пузырь остается недеформированным (см. рис. 5, б). По-видимому, при замерзании образуется столь мелкокристаллическая масса, что не видно искажений формы мениска. При повышении температуры до  $-18\dots-15^\circ\text{C}$  начинается медленное укрупнение зерен (см. рис. 5, в), и после нескольких циклов нагревания—охлаждения от 0 до  $-10^\circ\text{C}$  во включениях появляется довольно крупный кристалл (см. рис. 5, г), который растворяется при положительных температурах от  $6.4$  до  $10^\circ\text{C}$ . В небольшой части замерзающих включений последней плавящейся фазой является лед, который исчезает при температурах  $-2.5\dots-2.6^\circ\text{C}$ .

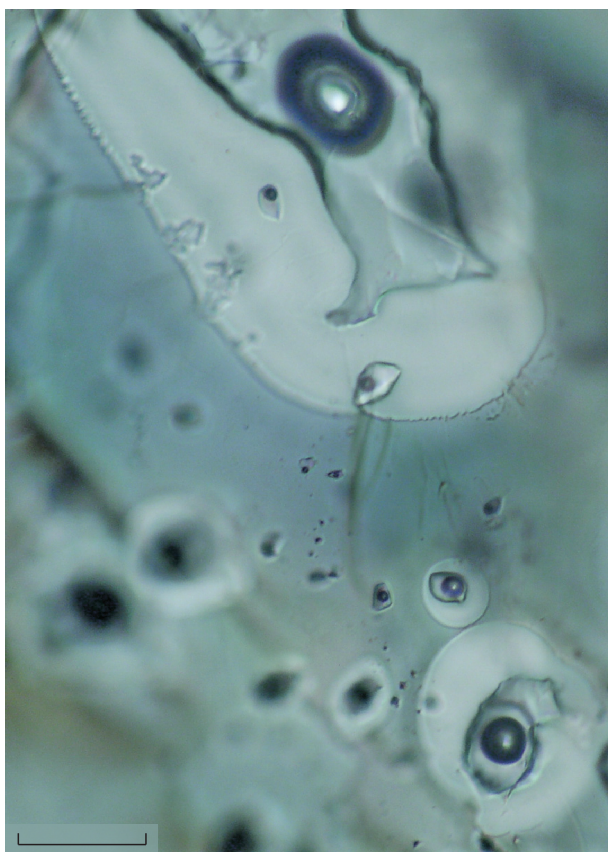
Таким образом, криометрические температуры отвечают содержаниям соли NaF 2—4.5 мас. %, что в основной своей массе выше исходных концентраций растворов. Как и в ранее описанных случаях, несоответствие криометрических температур исходным растворам может быть объяснено присутствием продуктов химического взаимодействия кварца с водно-солевым флюидом. Гомогенизация в жидкость происходит в интервале температур  $348$ — $372^\circ\text{C}$ .

Другая разновидность двухфазных включений (флюидная + стеклообразная фазы) отличается тем, что при охлаждении до  $-100^\circ\text{C}$  и последующем нагревании не происходит никаких видимых в оптическом микроскопе изменений. Фактически, жидкость при комнатной и более низкой температурах ведет себя как твердая (стеклообразная) фаза, но при нагревании приблизительно до  $300^\circ\text{C}$  заметно некоторое уменьшение и смещение пузырька пара (рис. 6, а, б), что свидетельствует о размягчении стеклообразной фазы, снижении ее вязкости. При температурах около  $350^\circ\text{C}$  во включениях начинается расслоение жидкости в присутствии пара. Еще одна жидкая фаза появляется вокруг пузырька пара, т.е. ее плотность ниже плотности остаточной жидкости. Частичная гомогенизация включений путем растворения пара в



**Рис. 7.** Фазовые изменения в двухфазном включении со стеклообразной фазой, синтезированном из NaF раствора при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 3$  кбар, при нагревании.

Gl — стеклообразная фаза, Fl — флюидная фаза. Пояснения см. в тексте. Линейка 15 мкм.



**Рис. 8. Дисквидные трещины у частично вскрытых включений.**

Линейка 10 мкм.

новообразованной жидкости наступает при 365—373°C.

Появление стеклообразной фазы (рис. 7, а) в немногочисленных включениях прямо свидетельствует о взаимодействии флюида с кварцем. На первый взгляд кажется, что в них содержится пар и жидкость, только с меньшим относительным объемом пара по сравнению с приведенными на рис. 5—6 включениями. Однако при нагревании начинается образование новых пузырьков (см. рис. 7, б), долго не сливающихся друг с другом. Таким образом, во включении при комнатной температуре содержится не обычная жидкость, а стеклообразная фаза, в которой заключены пузырьки флюидной фазы. Надежно идентифицировать, чем именно представлена флюидная фаза: жидкостью или паром, — не представляется возможным. Если включение быстро охладить от температуры 250°C до комнатной, то выделившиеся пузырьки не исчезают, происходит закалка. При нагревании выше 300°C часть из них сливается, их суммарный объем немного уменьшается: идет процесс растворения флюидной фазы в стекле (см. рис. 7, в). Однако при температуре около

350°C в пузырьках флюидной фазы происходит расслоение (см. рис. 7, з). Следует отметить, что расслоение жидкости во вновь образованной, выделившейся при нагревании фазе еще не описано в литературе. Частичная гомогенизация флюидной части наступает при температуре 385—389°C (см. рис. 7, д), и при этих температурах включения со стеклообразной фазой сразу же начинают вскрываться. При декрепитации вокруг включения образуется дисквидный ореол, происходит частичная потеря флюида (рис. 8). Однако трещин, отходящих от стенок, не видно, по-видимому, они быстро залечиваются, так как включения после этого вновь нагревали до 350°C и дальнейших потерь флюида не отмечали. Расслоение жидкости в таких случаях не происходило.

Появление новых пузырьков в стеклообразной массе при нагревании проще всего было бы объяснить отделением кристаллогидратной воды от гидросиликатов натрия. В работе [Котельникова, Котельников, 2010а] было показано, что при взаимодействии кварца с фторсодержащим флюидом возможно образование малладрита  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и различных силикатов натрия, которые в присутствии воды образуют гидросиликаты. При нагревании гидросиликаты способны отщеплять воду. Однако факт гетерогенизации во флюидных пузырьках свидетельствует о том, что их содержимое не является чистой водой. Поэтому следует предполагать и одновременное растворение в выделяемой воде соли, для растворов которой характерны явления расслаивания. К сожалению, криометрия флюидной части включений не удастся из-за их малых размеров. К тому же существует вероятность изменения состава флюидной части в зависимости от температуры. Следует отметить также, что расслоение жидкости в системах, имеющих фазовые диаграммы второго типа, должно происходить в присутствии пара. Растворы NaF или силикатов натрия, а также  $\text{SiO}_2$  принадлежат именно к этому типу. В таких системах три некристаллические фазы — пар и две жидкости — сменяются равновесием двух жидкостей или жидкости и пара при температурах, близких к критической точке воды. Таким образом, объяснить наблюдаемые явления во включениях со стеклообразной фазой не представляется возможным, если при температуре расслоения стеклообразная фаза все еще находилась в твердом состоянии. Предположение, что уже при 350°C началось частичное вскрытие включений и, вследствие частичной потери плотности, произошла гетерогенизация в пузырьке, следует отвергнуть в силу следующих соображений. В интервале температур 325—386°C суммарный объем пузырьков внутри включения практически не изменялся. Трещины и ореолы вскрытия возле включения в момент расслоения отсутствовали. Кроме того, частичная гомогенизация флюида происходила именно в более плотную фазу, в жидкость, а не в пар, как следовало бы ожидать при вскрытии включения, поскольку при вскрытии его объем увеличивается, а плотность соответственно снижается.



Таким образом, объяснить наблюдаемые явления во включениях представляется возможным, если стеклообразная фаза при температуре 350°C уже не была твердой и находилась в жидком состоянии. Это означает, что при взаимодействии кварца с водно-солевым флюидом образовалось соединение с температурой плавления около 300°C. Подобные соединения, даже более низкотемпературные, известны в химии фтористых соединений натрия. Так, в процессе кипячения концентрированных водных растворов, содержащих смеси  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaF}$ , образуется масса, застывающая при охлаждении в стекло [Рысс и др., 1952]. Известно, что в водных средах кремнезем образует комплексные соединения с комплексными ионами типа  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_3]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  и других, т.е. и с внутренними (лигандами) и с внешними сферами. Можно предположить, что в растворах, содержащих наряду с силикатами натрия такие комплексные соединения, происходит замещение во внутренней сфере группы  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ , а в наружной сфере — молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NaF}$ . При снижении температуры происходят процессы полимеризации или формирования длинных цепочечных анионов, хорошо известных в химии кремнезема [Айлер, 1959], и вследствие этого появляется стеклообразная фаза. При нагревании эта фаза становится высоковязкой жидкостью, часть растворимых компонентов которой переходит в раствор при контакте с водосодержащими пузырьками. Известно, что комплексные соединения с наружной сферой в водной среде обычно почти полностью диссоциированы, могут диссоциировать и комплексные ионы. Таким образом, вероятно появление растворов, которые расслаиваются при дальнейшем нагревании.

После опыта в присутствии альбита в образце обнаружены двухфазные (пар + жидкость) включения. Гомогенизация их в жидкость происходит при температурах 340—342°C, что близко по значениям к опыту без альбита. Включения со стеклообразной фазой не обнаружены. Криометрия включений не удается из-за близости коэффициентов преломления твердых и жидких фаз при низких температурах.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что синтезированные включения содержат соединения, которые существенно влияют на термометрические свойства флюидов в системе  $\text{H}_2\text{O}—\text{NaF}—\text{SiO}_2\pm\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . При всех заданных давлениях присутствие альбита в опыте влияло на флюидные равновесия: в образцах из параллельных опытов обнаруживаются включения с разными характеристиками. Поэтому можно утверждать, что присутствие фторида натрия в растворе приводит к химическому взаимодействию флюида с силикатными компонентами (кварцем и альбитом в нашем случае). Следует подчеркнуть, что при добавлении альбита в составе исследуемой системы дополнительно появляется только один элемент, а именно алюминий. В присутствии других силикатных минералов с более сложным составом также следует ожидать значительных изменений в флюидных равновесиях.

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФЛЮИДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПРИРОДЕ

Полученные экспериментальные результаты имеют много общего с данными по изучению синтетических флюидных включений, полученных из растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaF} + \text{H}_3\text{BO}_3$  [Котельникова, Котельников, 2009, 2010а,б; Перетяжко и др., 2010] и свидетельствуют о сложных взаимоотношениях силикатных минералов и флюида, содержащего эти соли, при повышенных температурах и давлениях. Так, в случае всех трех систем в продуктах опытов обнаружены флюидные включения, содержащие стекловидную массу. Она может занимать очень небольшую часть или почти весь объем включения, встречаться совместно с различными фазами или их сочетанием. Наличие этой фазы свидетельствует о химическом взаимодействии флюида с силикатным веществом, а именно с кварцем и альбитом. По-видимому, указанные соли подвергаются высокотемпературному гидролизу, в результате продуктов образуют ассоциаты с водой, имеющие различную прочность. Вследствие этого с ростом температуры рН среды может все более изменяться, а величины отклонения от нейтральных значений — расти, и продукты гидролиза начинают реагировать с кварцем. В гетерогенных условиях несмешиваемые фазы могут иметь различающиеся значения рН вследствие перераспределения между ними продуктов гидролиза [Вакуленко, 1987]. Поэтому значение этого фактора должно возрастать и неминуемо сказываться на величине растворимости кварца (и других силикатов).

Другой важной особенностью систем с указанными солями ( $P-Q$  типа) является расслоение жидкости (насыщенной или ненасыщенной), захваченной в верхней гетерогенной области. Этот факт свидетельствует о том, что явления гетерогенизации флюида, появления новых некристаллических фаз, могут происходить не в один, а в два (или более для многокомпонентных систем) этапа. И, как следует из имеющихся на сегодняшний день экспериментальных данных, явления несмешиваемости имеют место в широком интервале параметров, отвечающих различным коровым процессам, начиная от условий отделения флюида от магмы и заканчивая гидротермами. Как известно, гетерогенизация является одним из наиболее эффективных механизмов перераспределения вещества, поэтому многостадийность этого процесса должна играть важную роль в обогащении или обеднении одной из флюидных фаз специфическими компонентами.

В свете полученных результатов необходимо обсудить вопрос о том, как при захвате природных включений будут отражаться наблюдаемые явления гетерогенизации флюида. Если герметизация вакуоли происходила в условиях верхней области несмесимости системы  $P-Q$  типа, все включения должны гомогенизироваться в жидкость. В тех включениях, которые по составу и плотности отвечают области расслоения жидкости, при проведении термометрии возможно появление еще одной жидкой фазы. Необходимо отметить, что наблюдать расслоение жидкости относительно просто, если оно происходит в отсутствие твердых фаз во включении. Однако объяснить появление второго мениска можно, только принимая во внимание существование такого свойства у некоторых водно-солевых систем. Для водных растворов всех известных солей  $P-Q$  типа есть возможность сосуществования трех некристаллических фаз: двух жидкостей, представляющих собой раствор одной и той же соли, и пара. Поскольку природные водно-солевые флюидные включения аппроксимируются, как правило, системами  $H_2O-NaCl$  ( $KCl$ ,  $CaCl_2$ ), относящимися к системам первого типа без расслаивания, включения с расслоением иногда могут ошибочно отбраковываться.

Кроме того, необходимо принимать во внимание, что и в экспериментальных образцах в двухфазных (пар + жидкость) включениях расслоение наблюдается нечасто, обычно на образец приходится 3—5 таких включений, в остальных происходит гомогенизация в жидкость, иногда видно появление при нагревании небольшого кристаллика. Следует отметить, что явления расслоения насыщенной и ненасыщенной жидкости в присутствии пара при проведении термометрии были описаны и в природных включениях: в двухфазных природных включениях в морионе из пегматитов Волыни и в многофазных включениях в минералах редкометалльных скарново-рудных месторождений Северного Кавказа [Калужный, 1956; Ермаков и др., 1958; Труфанов, 1972; Ahmad, Rose, 1980]. Таковы, на наш взгляд, причины ограниченного количества описаний явлений расслоения в природных двухфазных включениях.

Если же перейти к явлениям расслоения в трехфазных (пар + жидкость + кристаллы) включениях, то в этом случае затруднены уже сами наблюдения, особенно в случаях появления новой жидкой фазы вокруг пузырька пара, а не у стенки включения. Например, в работе [Котельникова, Котельников, 2008, см. рис. 3] приведены фотографии трехфазного включения при повышении температуры. При этом факт расслоения жидкости ошибочно интерпретирован. Предполагалось, что при комнатной температуре фазовая граница внутри пузырька тоже существовала, но была плохо видна. При повышении температуры показатели преломления жидкостей изменились, и мениск не появился, а проявился, стал лучше виден. И только в процессе дальнейшего изучения и наблюдения различных вариантов явлений расслаивания в нескольких системах стало ясно, что появление нового мениска возможно не только у стенок флюидного включения, но и вокруг пузырька пара [Котельникова, Котельников, 2009, 2010а,б; Перетяжко и др., 2010]. Вполне вероятно, что подобные случаи отсутствия идентификации расслоения жидкости имеют место и при изучении природных включений. Кроме того, важно принять во внимание следующий факт. Включения, синтезированные при давлении 2 и даже 1 кбар, при проведении термометрии начинают вскрываться при температурах выше 400—410°C. Особенно это относится к трехфазным включениям, содержащим помимо пара и жидкости кристаллическую или стеклообразную фазу. Явления декрепитации при таких температурах характерны для включений, синтезированных не только из  $NaF$ -содержащих флюидов, но и в присутствии водно-солевых растворов с  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  [Котельникова, Котельников, 2010 а,б]. Для всех этих флюидных систем характерно неинертное отношение флюида к (алюмо)силикатному веществу. По-видимому, в тройных системах вода—кварц—соль в результате химического взаимодействия образуются вещества, у которых величина термического расширения значительно отличается от таковой у кварца, что и вызывает декрепитацию включений при нагревании. Поскольку стекловидная фаза существенно обогащена силикатным компонентом [Котельникова, Котельников, 2008, 2010а; Перетяжко и др., 2010], трещины вскрытия быстро запечатываются, происходит неполная потеря флюида. В этом случае включения похожи на природные расплавные, с ореолом дочерних включений. Такие частично вскрытые включения после длительной (1—2 дня) выдержки при постоянно повышающейся до значений около 360°C температуре можно вновь нагревать, но расслоения в них уже не происходит. Таким образом, в природных условиях, в условиях наложенных процессов включения с расслоением сохраниться трудно.

Как показывают результаты изучения синтетических включений, полученных из растворов  $NaF$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$  и  $NaF + H_3BO_3$ , т.е. систем, относящихся к  $P-Q$  типу, каждая из несмесимых в верхней гетерогенной области фаз способна подвергаться явлениям расслаивания жидкости при более низких температурах: от 200 до приблизительно 380°C. В этой области сосуществуют две жидкости, причем содержащие одни и те же компоненты, но с разной концентрацией и плотностью. В равновесии с жидкостями может находиться пар. С повышением температуры плотность сосуществующих фаз также изменяется, после растворения пара менее плотная из жидкостей идентифицируется как пар. На сегодняшний день полностью отсутствуют данные о составах сосуществующих растворов при расслоении. В силу этих причин, следы такого расслаивания очень трудно идентифицировать, исходя из результатов

изучения флюидных включений. Включения, захватившие несмешиваемые жидкости, будут иметь одну и ту же температуру эвтектики, сходный состав и разную плотность, гомогенизироваться только в жидкость. Поэтому наиболее вероятно, что в таких случаях разброс полученных криотермометрических данных будет объяснен динамикой изменения составов растворов и температур минералообразования, а не расслаиванием жидкости.

Если включения были захвачены в нижней гетерогенной области, они будут гомогенизироваться и в жидкость, и в пар. Однако составы сосуществующих фаз также еще неизвестны. Поэтому наличие разнотипных включений и в этом случае является необходимым, но недостаточным фактом, чтобы являться доказательством гетерогенного состояния флюида. Для этого необходимо доказать, что составы сингенетических включений отвечают составам несмешиваемых жидкости и пара при  $PT$ -условиях захвата. Для систем  $P-Q$  типа такой возможности нет. В работе [Перетяжко, 2009] рассмотрены особенности низкоплотных включений, захваченных в нижней гетерогенной области. В случае принадлежности их содержимого к растворам  $P-Q$  типа нагревание гомогенизированных включений до более высоких температур может привести к явлениям гетерогенизации (появлению пузырька пара) без вскрытия.

Таким образом, можно заключить, что на нынешнем этапе изучение природных включений приводит к заключению об участии в минералообразующих процессах водно-солевых флюидов, имеющих диаграммы состояния других типов по сравнению с системой  $H_2O-NaCl$ , в основном только в случае обнаружения явлений расслаивания жидкости. Однако несомненно, что такие флюиды всегда присутствуют в природе, поскольку все водные системы (алюмо)силикатов и множества солей, среди которых большая часть содержит элементы-минерализаторы, относятся ко второму ( $P-Q$ ) типу. Оценить достоверно фазовое состояние флюида, основываясь только на имеющихся экспериментальных данных, не представляется возможным.

По-видимому, при изучении особенностей флюидного режима петро- и минералогенеза необходимо исходить из того, что в различных процессах вполне могут осуществляться гетерогенные флюидные равновесия, характерные для систем второго типа. В этом случае возможны равновесия не только жидкости и пара, но и двух жидкостей, а при расслаивании в равновесии участвуют уже три некристаллические фазы (две жидкости и пар). Таким образом, область гетерогенного состояния флюида значительно расширяется. Кроме того, при увеличении числа компонентов, а природные системы, конечно, многокомпонентны, на диаграммах состояния появляются критические точки, в которых имеют место равновесия не двух, а нескольких некристаллических фаз. При этом в  $PT$ -координатах некоторые гетерогенные равновесия могут изменяться постепенно, без четко обозначенных по температуре и давлению границ между ними [Валяшко, 1990]. Например, невариантное равновесие не возникает при пересечении двух критических кривых с равновесиями *пар*  $\equiv$  жидкость и жидкость 1  $\equiv$  жидкость 2 системы  $H_2O-Na_2CO_3$ , и переход одного критического равновесия в другое происходит постепенно [Котельникова, Котельников, 2010б].

## ВЫВОДЫ

1. NaF-содержащий флюид вступает во взаимодействие с силикатами (кварцем и альбитом) при  $700^\circ C$  и давлении 1—3 кбар. Дополнительное присутствие альбита влияет на гетерогенные равновесия во флюиде: включения фиксируют флюидные фазы с иными термометрическими характеристиками.

2. В гетерогенных флюидных фазах, обособившихся на высокотемпературном этапе, при дальнейшем снижении температур и давлений, в свою очередь, могут иметь место явления флюидной несмешиваемости. Таким образом, возможно многостадийное протекание явлений гетерогенизации флюида.

3. Получены экспериментальные подтверждения возможности равновесного сосуществования в системе  $H_2O-SiO_2-NaF$  трех некристаллических фаз.

4. Включения, содержащие при комнатной температуре стеклообразную фазу, при термометрических исследованиях демонстрируют необычные фазовые переходы. Нагревание сопровождается выделением флюидной фазы, в которой затем происходит расслоение жидкости в присутствии пара. На основании этого делается предположение о существовании квазиполимерных щелочно-силикатных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 10-05-00508 и 10-05-00870).

## ЛИТЕРАТУРА

- Айлер И. Высокотемпературная химия силикатов. М., Наука, 1959, 250 с.  
Вакуленко А.Г. Растворимость и гидролиз в системе  $H_2O-NaCl$  при параметрах существования двухфазного флюида: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., МГУ, 1987, 18 с.  
Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.

- Ермаков Н.П., Калужный В.А., Мязь Н.И.** Результаты минералотермометрических исследований некоторых кристаллов мориона с Волини // Труды ВНИИП, 1958, т. 1, вып. 2, с. 117—127.
- Калужный В.А.** Новые наблюдения фазовых превращений в жидких включениях // Минералогический сборник № 10. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1956, с. 77—80.
- Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.** Справочник по растворимости. Т. 1. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1961, 1668 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Экспериментальное изучение флюидных включений в минералах // Геохимия, 1988, № 7, с. 1075—1083.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Синтетические NaF-содержащие флюидные включения // Геохимия, 2002, № 6, с. 657—663.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** NaF-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450—500°C и  $P = 500—2000$  бар // Геохимия, 2004, № 8, с. 908—912.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500—800°C и  $P = 2000$  бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия, 2008, № 1, с. 54—68.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Расслоение жидкости в присутствии пара в синтетических флюидных включениях, синтезированных из растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // Докл. РАН, 2009, т. 429, № 5, с. 652—654.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат—соль—вода // Геология рудных месторождений, 2010а, т. 52, № 2, с. 157—171.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Несмесимость в сульфатсодержащих флюидных системах при высоких температурах и давлениях // Геохимия, 2010б, № 4, с. 406—415.
- Перетяжко И.С.** Включения магматических флюидов: PVTX свойства водно-солевых растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология, 2009, № 2, с. 197—220.
- Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А.** Экспериментальное изучение системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaF—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  при 350—800°C и 1—2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (4), с. 450—472.
- Равич М.И.** Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука, 1974, 151 с.
- Рысс И.Г., Слуцкая М.М., Витухновская Б.С.** Равновесие в системе фтористый натрий — борная кислота — вода при 25°C // Журнал прикладной химии, 1952, т. 25, вып. 2, с. 148—153.
- Труфанов В.Н.** К термодинамике постмагматических процессов минералообразования на Северном Кавказе // Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., Наука, 1972, с. 107—115.
- Ahmad S.N., Rose A.W.** Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa Rita, New Mexico // Econ. Geol., 1980, v. 75, p. 229—250.
- Bodnar R.J., Burnham C.W., Sterner M.S.** Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system  $\text{H}_2\text{O—NaCl}$  to 1000°C and 1500 bars // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 1861—1873.

Поступила в редакцию  
17 февраля 2011 г.