

УДК 549.614 : 548.75 + 553.21 (477)

Д.К. Возняк, В.М. Хоменко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: voznyak@igmof.gov.ua; vladimir.khom@yahoo.com

УТВОРЕННЯ ВКЛЮЧЕННЯ ІЗ ОПАЛОПОДІБНОЮ РЕЧОВИНОЮ У КРИСТАЛІ ТОПАЗУ ІЗ ЗАНОРИШОВИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНІ (ЗА ДАНИМИ ТЕРМОБАРОМЕТРІЇ Й ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ)

Викладено результати комплексного дослідження ранньовторинних флюїдних включень незвичного походження, вперше виявлених у кристалі топазу із заноришових (камерних) пегматитів Волині. Вони представлені сингенетичними рідинно-газовими включеннями (водного розчину ~40 %) й включенням, що містить тверду фазу опалоподібної речовини незвичної будови. Перші включення гомогенізуються в діапазоні 407–410 °С в газову фазу, густина якої близька до критичної. Температура евтектики водного розчину дорівнює –21,1 °С, а температура плавлення льоду ($T_{пл}$) –3,4 °С, що відповідає концентрації 5,5 мас. % NaCl. За даними інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, рідка фаза включення містить воду з розчиненим у ній CO₂, а газова — лише CO₂. Тверда фаза, що подібна до опалу, займає ~70 % об'єму включення, решта його порожнини заповнена газом за невисокого вакууму. Тверда фаза складена сферолітами розміром 5–6 мкм у діаметрі, має радіально-променеву будову й численні бурульки. Вона оптично ізотропна й індиферентна до ультрафіолетового випромінювання, у відбитому світлі має слабе молочно-біле забарвлення. У процесі нагрівання у включенні за температури 370 °С з'являється рідина, представлена майже чистою водою ($T_{пл}$ льоду дорівнює –0,2 °С). Рідина гомогенізується за температури 376 °С у критичну фазу. У процесі зниження температури (~370 °С) вода сорбується твердою фазою. Сорбція-десорбція води твердою речовиною включення відбувається в інтервалі 370–376 °С. ІЧ-спектри твердої фази практично ідентичні до спектрів природних опалів. Встановлено, що опалоподібна речовина включення генетично пов'язана з високотемпературним (~410 °С) процесом появи у пегматитах водного розчину з високим вмістом SiO₂. Найімовірніше, значно поширені в камерних пегматитах Волині опали також утворилися подібним чином, тому їхнє становлення синхронне з періодом формування пегматитів, що відповідає протерозойському часу. Наявність важкої рідини, що перебувала в рівновазі з кислим водним розчином, була одним зі сприятливих факторів росту в камерах вільного росту досконалих кристалів, оскільки пегматитове тіло, що містило кристал топазу з досліджуваними включеннями, належить до високопродуктивних об'єктів родовища.

Ключові слова: топаз, флюїдні включення, силікагель, температура гомогенізації, ІЧ-спектроскопія, камерні пегматити Волині.

Вступ. За тривалий час вивчення флюїдних включень у кристалах кварцу, топазу, берилу відтворені особливості формування камерних (заноришових) пегматитів Волині. Серед них до найважливіших можна віднести включення зі світловими облямівками [4, 15, 17], включення з сітчастою органічною речовиною [13], розтріскані включення у кварці [5, 6, 13], первинні включення гетерогенного походження водного розчину й CO₂-флюїду у пізньому кварці [7, 19], первинні включення з великою кількістю твердих фаз у топазі [13, 18, 19].

© Д.К. ВОЗНЯК, В.М. ХОМЕНКО, 2015

До цієї групи включень входять також вперше виявлені В.А. Калюжним [9] первинні включення у кварці камерних пегматитів Волині, що зафіксували ліквідацію водного розчину за високої температури становлення пегматитів. Ліквідація була зафіксована в дуже дрібних первинних трубчастих газиво-рідких ($L = 55\%$) і рідинно-газових ($L = 40\%$) включеннях у кристалі моріону. У процесі нагрівання включень за температури близько 230 °С з водного розчину виділилася рідина з високим показником заломлення. Максимальна кількість її (~8 % об'єму) приурочена до найвищої темпе-

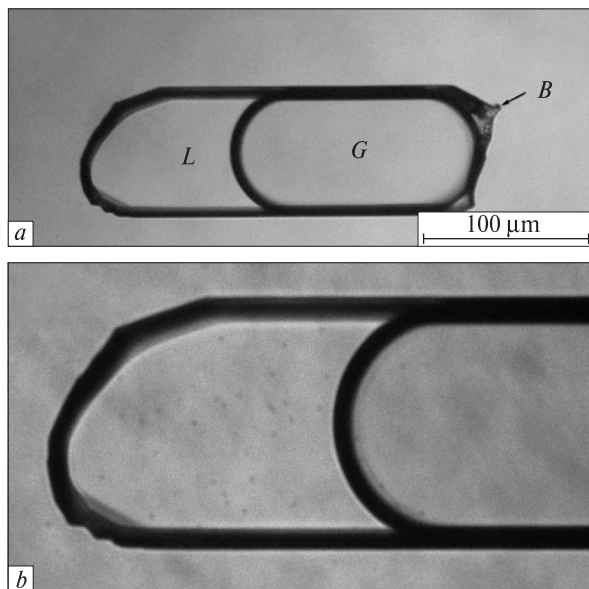


Рис. 1. Ранньвторинне рідинно-газове включення в топазі, сингенетичне до включення з силікагелем. Фази: *L* — рідка й *G* — газова. Стрілка вказує на місце розташування твердої фази (*B*) у включенні: *a* — загальний вигляд включення; *b* — фрагмент *a*. У водному розчині помітні численні субмікроскопічні тверді фази

Fig. 1. Early secondary liquid-gas inclusion in topaz, syngenetic to inclusions with silicagel. Phases: *L* — liquid and *G* — gas. An arrow shows the location of solid phase (*B*) in the inclusion: *a* — general view of the inclusion; *b* — a detail of (*a*). Numerous submicroscopic solid phases are visible in the water solution

ратури нагрівання включень: у діапазоні від моменту їх часткової гомогенізації (327—330 °C) до розтріскування (412 °C). У процесі повільного зниження температури відбувалось поступове її розчинення аж до повного зникнення у водному розчині; за швидкого охолодження рідина з високим показником заломлення загартовувалася зі збереженням її первісного об'єму. Цю рідину В.А. Калюжний ототожнює з важкою рідиною — фазою з високим вмістом SiO_2 . Вказана температура фазових переходів у включеннях, отриманих на одній з перших термокамер, занижена на 15—40 °C [10].

Виявлені недавно включення у топазі [3] також підтверджують існування важкої рідини у процесі росту кристалів у камерних пегматитах Волині.

Вивчення явища ліквідації водних розчинів на фази з високим і малим вмістом SiO_2 (відповідно, важкої й легкої фаз) має давню історію. З цим явищем пов'язана поява прозорої склуватої речовини на дні автоклавів, у яких виро-

щували кристали кварцу із лужних розчинів, за їх швидкого охолодження. Експерименти, про які йтиме мова далі, обґрунтували температурну область ліквідації водного розчину на важку й легку фази.

І.І. Friedman і О.Ф. Tuttle [20, 25] вивчили область існування важкої рідини в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в ізобаричних умовах за 200, 300 і 350 °C. Нижньою межею появи важкої фази вони вважають 200 °C, верхню межу цієї області не вивчали.

В.П. Бутузов і Л.В. Брятов [1] у 5 і 10 %-х водних розчинах Na_2CO_3 за температури до 400 °C виявили фази, що не змішувалися: важку (35—50 % SiO_2) й легку (до ~3 % SiO_2 і 94—96 — H_2O). Утворення цих фаз вони також пояснювали явищем ліквідації.

Гідросилікатні розчини з високим вмістом SiO_2 також зафіксовані у системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [21], $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ і граніт- $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [28].

Включення з проявами ліквідації водного розчину в мінералах з пегматитів Волині [3, 9] відрізняються за своїм первісним заповненням: у кварці включення відзначаються гетерогенним, а в топазі — гомогенним захопленням. Висновки, що впливають із результатів їх детального вивчення, складають основу даної роботи.

Мета роботи — дослідити речовинний склад флюїдних включень з опалоподібною речовиною, що вперше були виявлені у топазі; оцінити умови їх утворення та з'ясувати можливий вплив ліквідації водних розчинів на формування опалу в камерних пегматитах Волині.

У роботі використана двочленна генетична класифікація та інша термінологія, що стосуються включень, у розумінні Г.Г. Леммлейна [16] і В.А. Калюжного [11].

Об'єкт і методи дослідження. Вивчено ранньвторинні рідинно-газові ($L = 40\%$) включення типу *a* (рис. 1), серед яких знаходилося включення незвичного наповнення типу *b*, тверда фаза якого представлена опалоподібною речовиною (рис. 2). Ці включення виявлені в пластинці (55 × 42 × 5 мм) спайного сколка кристала топазу винного забарвлення із пегматитового тіла № 305, одного з високопродуктивних об'єктів Вишняківської ділянки Володарськ-Волинського пегматитового родовища.

Флюїдні включення в топазі вивчено з використанням стереомікроскопа типу *SZM-*

45T2 і поляризаційного мікроскопа *Polmi (Karl Zeiss Jena)*. Фотографування об'єктів здійснено за допомогою цифрового апарата *Power Shot A630 (Canon)*, який закріплювали на окулярі мікроскопів. Для оцінки впливу ультрафіолетового світла на включення використано дослідницький мікроскоп ЛЮМАМ И1 (світлофільтр УФС-6 зі смугою пропускання світла 340–390 і максимумом 366 нм). Визначення температури фазових переходів у включеннях здійснено за допомогою крио- й термокамери [2]. Точність замірів температури становить $\pm 0,2$ і ± 2 °C відповідно.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри поглинання в діапазоні 7000–2000 cm^{-1} отримані на автоматизованому FTIR спектрометрі *Bruker IFS-66*, доповненому ІЧ-мікроскопом, в Технічному Університеті Берліна. Спектри накопичувались упродовж 256 циклів. Оптичний зонд становив 50 мкм, крок сканування 2 cm^{-1} , спектральне розділення 4 cm^{-1} . Спектр чистої ділянки спайного скла топазу, що містить включення, було отримано в поляризованому випромінненні ($E \parallel b$). Надалі цей спектр використовували як реферативний "нульовий", відносно нього вимірювали поглинання в ІЧ-діапазоні в різних ділянках включень. Відповідно, спектри включень по осі поглинання можуть мати як позитивні значення (за рахунок поглинання речовиною включень), так і негативні (за рахунок зменшення поглинального шару мінералу-господаря на товщину включення в області рестрації спектра).

Результати дослідження включень. *Наповнення.* У дослідженій пластинці топазу виявлено два типи включень, що мають різні наповнення, розміри та форму. Численні включення типу *a* розміром від 300 до 20–30 мкм заповнені водним розчином (L) ~40 %, решта об'єму включення — газом (G) ~60 й твердою фазою (B) ≤ 1 % (рис. 1, *a*). Форма включень цього типу — від негативних кристалів до неправильної.

Включення типу *b* (рис. 2, *a*) містить тверду фазу (~70 %), решта об'єму порожнини заповнена газом. Навколо включення розташована ледь помітна світлова облямівка (рис. 2, *b*). Тверда фаза включення оптично ізотропна й індиферентна до ультрафіолетового випромінювання, у відбитому денному світлі має слабе молочно-біле забарвлення. Вона складається зі сферолітів розміром 5–6 мкм у діаметрі, які формують радіально-променеві агрегати та

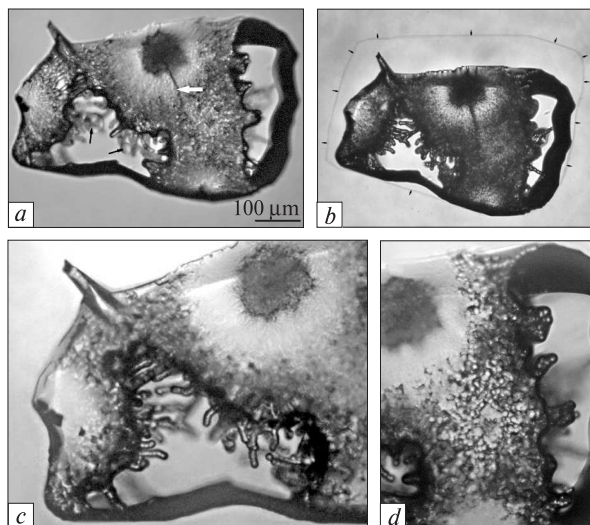


Рис. 2. Ранньовторинне включення незвичного наповнення в топазі камерних пегматитів Волині: *a* — вигляд включення за 374 °C. Тонкі стрілки вказують на бульбашки газу під час кипіння водного розчину, товста — на тріщину, що виникла під час охолодження включення до –196 °C; *b* — світлова облямівка (позначена стрілками) навколо включення; *c, d* — сферолітова будова твердої фази включення

Fig. 2. Early secondary inclusion with the unusual filling in topaz from chamber pegmatite, Volyn: *a* — general view of inclusion at 374 °C. Thin arrows show the gas bubbles during boiling of the water solution, thick — on a crack that appeared during quenching to –196 °C; *b* — the light contour line around the inclusion (pointed out by arrows); *c, d* — spherulitic structure of the solid phase in the inclusion

численні дрібні бурульки (рис. 2, *c, d*). За особливостями будови і властивостями тверда фаза близька до опалу. У пластинці топазу виявлено два включення цього типу, одне з яких зазнало перенаповнення [11].

Генетичний тип. Включення типу *a* і *b* розташовані поруч у залікованій тріщині, паралельній площині спайності (001) кристала топазу. Вони належать до сингенетичних ранньовторинних включень, оскільки включення такого ж наповнення й температури гомогенізації притаманні первинним включенням у кристалах топазу з інших пегматитових тіл Володарськ-Волинського пегматитового поля [19].

Термометричний аналіз. Газово-рідкі (L ~40 %) включення гомогенізуються в газову фазу в діапазоні 407–410 °C. Рідка фаза включень починає інтенсивно кипіти за 2–3 °C до температури їх гомогенізації. Таке явище у тепловому градієнтному полі характерне для включень, водний розчин яких близький до критичної гу-

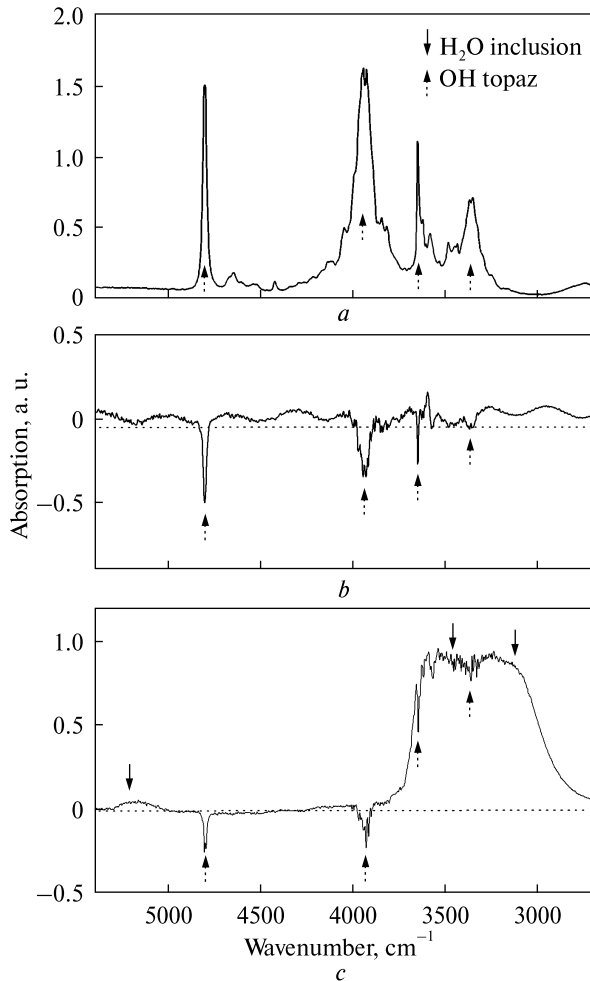


Рис. 3. ІЧ спектри поглинання в діапазоні коливань ОН-груп, отримані у вільній від включень ділянці топазу в поляризації $E||b$ (а), і через газово-рідинне включення в областях газової G (b) та рідкої L (c) фаз (див. рис. 1)

Fig. 3. IR absorption spectra in the range of OH vibrations got in the inclusion-free area of toparaz in polarization $E||b$ (a), and through the gas-liquid inclusion in the areas of gas phase G (b) and liquid phase L (c) (see Fig. 1)

стини [13]. За ідентичних умов нагрівання включення малого розміру ($\leq 0,04$ мм) не киплять, хоча заповнені вони аналогічним розчином. У процесі тривалого нагрівання включень до температури гомогенізації ($T_{гом}$) проявляються ознаки розчинення твердої фази B у включенні типу a . Витримування включень протягом години-півтори за $T_{гом}$ з наступним швидким його охолодженням супроводжується появою на стінках включення, що контактує з фазою водного розчину, численних субмікроскопічних виділень твердої фази (рис. 1, b). За повільного охолодження формується одне більше за розмірами утворення з чіткими обрисами.

У процесі нагрівання у включенні, що містить опалоподібну фазу, за температури близько 370 °С з'являється рідина, яка гомогенізується у критичну фазу за температури 376 °С. Її інтенсивне кипіння спостерігається за температури 374 – 375 °С. Отримане значення підтверджує, що рідка фаза відповідає воді, оскільки критична температура води дорівнює 374 °С. Після нагрівання на стінках порожнини включення іноді спостерігалися одна-дві дрібні краплі рідини, які згодом шезали. Їх вдалося заморозити й визначити температуру плавлення. Видалення й поглинання води із подібної до опалу речовини в процесі багаторазових повторень актів нагрівання й охолодження включення відбувалося за одних й тих же значень температури. Явних ознак розчинення твердої фази в процесі нагрівання включення до 410 °С не помічено.

Кріометричний аналіз. Охолодження рідинно-газових включень до -196 °С супроводжувалось появою лише льоду в процесі замерзання рідкої фази (L) водного розчину. Температура евтектики ($T_{евт}$) водного розчину становить $-21,1$ °С, що майже відповідає $T_{евт}$ системи $H_2O - NaCl$ ($-21,2$ °С). Температура плавлення льоду ($T_{пл}$) дорівнює $-3,4$ °С, що вказує на концентрацію водного розчину — $5,5$ мас. % $NaCl$.

За першого охолодження включення типу b до -196 °С у твердій фазі виникла тріщина (рис. 2, a), яка не залікувалася у процесі наступних численних нагрівань. Її поява, вірогідно, викликана тим, що у твердій речовині знаходилася заповнена водою порожнина, яка внаслідок збільшення свого об'єму в процесі замерзання води зруйнувала цілісність твердої фази. Подальші багаторазові акти охолодження-нагрівання включення не супроводжувались утворенням нових тріщин. Вдалося зафіксувати $T_{пл}$ льоду, що дорівнює $-0,2$ °С. З цього також випливає, що рідина, яка сорбується твердою фазою включення, представлена майже чистою водою.

Інфрачервоні спектри поглинання. Поляризований ($E||b$) ІЧ-спектр топазу у дослідженому діапазоні характеризується типовим для даної поляризації набором смуг поглинання різної інтенсивності, з головними максимумами в районі смуг 3360 , 3650 , 3937 та 4800 cm^{-1} , а також стрімким зростанням поглинання в напрямку довгохвильового краю дослідженої області (рис. 3, a). Смути в діапазоні 3300 – 4800 cm^{-1} зумовлені коливаннями ОН-груп у

структурі топазу, їх детальна інтерпретація обговорювалась у роботах [22, 24, 26, 27]. Відсутність у спектрі смуг 3602 та 3526 cm^{-1} , які пов'язані з сусідніми групами OH у вершинах одного Al -октаедра [29], свідчить про незначну кількість водню (зв'язаного в OH^- -групи) у дослідженому зразку, що загалом є характерною рисою топазів Волині [22].

Сpektри з різних ділянок складного рідинно-газового включення (рис. 3) суттєво розрізняються між собою, що відповідає наповненню однієї частини включення газовою фазою (G), а іншої — рідиною (L). Оскільки спектри включень отримано шляхом віднімання спектра мінералу-господаря від спектра, записаного крізь включення, то від'ємні значення на рис. 3 з'являються на місці максимумів поглинання у спектрі топазу. Відповідно, на місці піків OH у спектрі топазу (рис. 3, *a*) у спектрах включень спостерігаються мінімуми поглинання (рис. 3, *b*, *c*).

У спектрі газової бульбашки включення домінує широка смуга складної конфігурації з центральним максимумом в районі 2348 cm^{-1} . Ця смуга типова для "вільних" молекул CO_2 у стані газу, коли центральний пік валентних коливань ν_3 ускладнений з обох сторін симетрично розташованими смугами комбінованих коливань з обертальними модами (рис. 4). Інших смуг у дослідженому діапазоні не виявлено.

У спектрі заповненої рідиною частини включення домінує дуже інтенсивна широка смуга в районі 3400 cm^{-1} , типова для рідкої H_2O , з плечем близько 3150 cm^{-1} (рис. 3, *c*). Окрім неї у спектрі наявні також широка асиметрична слабка смуга 5200 cm^{-1} , яка належить до комбінованої моди $\nu_1 + \nu_2$ у молекулах H_2O , та досить інтенсивна проста смуга вуглекислого газу в районі 2345 cm^{-1} (рис. 4). Симетрична форма і низькочастотний зсув останньої зумовлені, очевидно, знаходженням молекул CO_2 у водному розчині у малорухливому "зв'язаному" стані. Таким чином, спектроскопічні дані свідчать про гетерогенний вміст включень типу *a*, що складаються з водного розчину вуглекислого газу і врівноваженої з ним практично чистої газової фази CO_2 .

ІЧ-спектри прозорих у видимому діапазоні ділянок включення типу *b*, отримані у різних його частинах, характеризуються неглибокими вузькими мінімумами на місці піків OH у спектрі топазу та дуже слабкими широкими смугами поглинання близько 3300 – 3400 cm^{-1}

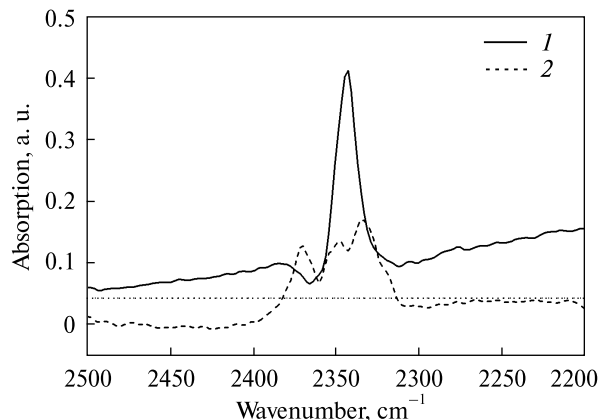


Рис. 4. Смуги поглинання асиметричних валентних коливань (ν_3) молекул CO_2 в спектрах: 1 — рідкої (L) та 2 — газової (G) фаз рідинно-газового включення (див. рис. 1)

Fig. 4. Absorption bands of CO_2 asymmetric stretching vibrations (ν_3) in the spectra of: 1 — liquid (L) and 2 — gas (G) phases of the liquid-gas inclusion (see Fig. 1)

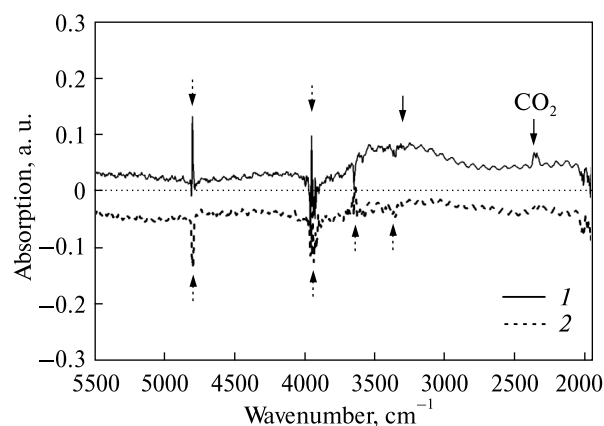


Рис. 5. ІЧ-спектри поглинання, отримані через ранньвторинне включення з силікагелем в областях переважного заповнення газовою фазою: 1 — G (нижня прозора частина) та 2 — L (права прозора частина) (див. рис. 2). Позначення стрілок такі ж, як і на рис. 3

Fig. 5. IR absorption spectra of the early secondary inclusion with silicagel measured in the areas of the overwhelming filling by a gas phase: 1 — G (mostly filled in with the gas phase, transparent down part) and 2 — L (right transparent part) (see Fig. 2). Denotations of the arrows are the same as on Fig. 3

(рис. 5). Зважаючи на ширину і позицію цих смуг у спектрі, їх можна віднести до фундаментальних коливань молекул H_2O , які перебувають у рідкому стані або у вигляді тонких плівок, що зумовлює широкий діапазон енергії зв'язків $\text{O}-\text{H}$. У спектрах деяких прозорих ділянок включення присутні також слабкі смуги CO_2 2350 cm^{-1} , складна форма яких є ознакою газової фази (рис. 5).

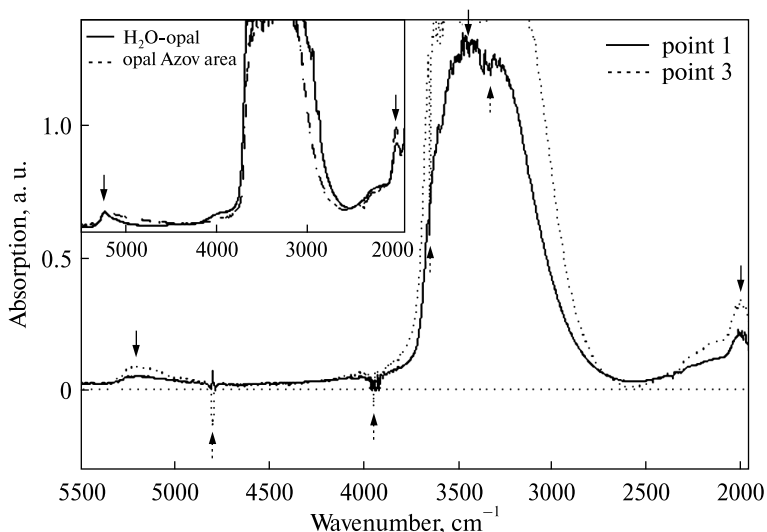


Рис. 6. ІЧ-спектри поглинання, отримані через ранньвторинне включення в різних частинах темної області, імовірно, заповненої силікагелем (див. рис. 2). Позначення стрілок такі ж, як і на рис. 3. На врізці у лівому верхньому кутку — спектри гідрофільного та звичайного опалів у цьому ж ІЧ-діапазоні

Fig. 6. IR absorption spectra measured through the early secondary inclusion in different parts of the dark area probably composed from silicagel (see Fig. 2). Denotations of the arrows are the same as on Fig. 3. The inset in the upper left corner shows the spectra of hydrophilic and ordinary opals in the same IR region

Незвичайною рисою спектрів цих ділянок включення типу *b* є складна форма мінімумів поглинання на місці смуг груп ОН у топазі, інколи на їхньому тлі спостерігаються навіть вузькі слабкі максимуми поглинання (рис. 5). Таку конфігурацію спектрів можна пояснити перекристалізацією топазу з відкладанням матеріалу дещо зміненого хімічного складу на внутрішніх стінках включення. Заповнення об'єму включення у деяких його частинах перекристалізованим топазом пояснює аномально малу інтенсивність як негативних піків ОН, так і смуг води та/або CO_2 у спектрах цих ділянок. Аналогічний процес був раніше описаний у включеннях в кристалі берилу з Волині [8].

Проявлені у деяких спектрах слабкі піки смуг 3488 та 3540 cm^{-1} не пов'язані з ОН-групами у регулярних позиціях кристалічної ґратки топазу. У статті [22] припускається зв'язок цих смуг зі структурними дефектами, що виникають внаслідок приєднання протона до одного з атомів кисню тетраедрів SiO_4 . Набір та відносна інтенсивність таких піків не є постійними й можуть змінюватись у різних точках одного й того ж кристала.

Спектри заповнених твердою фазою темних напівпрозорих ділянок складного включення типу *b* характеризуються дуже інтенсивними широкими смугами H_2O в районі 3400 cm^{-1} та пов'язаних з ними смугами комбінованих коливань H_2O 5200 cm^{-1} (рис. 6), що свідчить про велику кількість води в цих частинах включення за відсутності CO_2 . Ріст поглинання зі зменшенням частоти хвиль у бік дальнього ІЧ-діапазону (від 2000 cm^{-1}) у спектрах цих ділянок супроводжується появою вузької смуги 2000 cm^{-1} ,

яку ми відносимо до обертоного коливань Si—O, зміщеного у порівнянні з кварцом або кварцовим склом у короткохвильовий бік. Таке зміщення може бути обумовлено наявністю у включенні SiO_2 в аморфному або криптористалічному стані, імовірно у формі силікагелю.

Оскільки в результаті термометричного аналізу було виявлено, що тверда фаза включення типу *b* здатна адсорбувати велику кількість води, нами з метою порівняння було отримано ІЧ-спектр гідрофільного опалу з Ефіопії, який проявляє подібні адсорбційні властивості, а також спектр звичайного опалу з Приазов'я (Єкатеринівка). Як видно з рис. 6, спектри обох зразків опалу практично ідентичні спектру твердої речовини включення як за формою і позицією інтенсивної смуги фундаментальних коливань молекулярної води $3400\text{—}3300 \text{ cm}^{-1}$ та комбінованої моди молекул H_2O в районі $5200\text{—}5100 \text{ cm}^{-1}$, так і за характерним для опалів зміщенням смуги обертоного коливань Si—O у короткохвильовий бік до 2000 cm^{-1} . Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії повністю підтверджують висновок про наявність у включенні типу *b* опалоподібної за складом і будовою речовини, зроблений вище на основі вивчення її морфології та фізичних властивостей.

Обговорення результатів дослідження і висновки. Сумісне знаходження включень типу *a* і *b* (відповідно, рідинно-газових ($L \sim 40\%$) і включень з речовиною, подібною до опалу) вказує на гетерогенність мінералоутворювальної системи в період їх консервації. Це явище, на наш погляд, безпосередньо пов'язане із присутністю у системі мінералоутворення важкої рідини (водного розчину, збагаченого на

SiO₂). Тверда фаза включення типу *b* у топазі відповідає твердому гелю, що подібний до опалу, який утворився з важкої рідини. У такому випадку важка рідина за температури консервації включень (~410 °C) перебувала в рівновазі з кислим водним розчином. Останній за агрегатним станом відповідав газу, густина якого близька до критичної. рН водного розчину рідинно-газових включень, визначена мікроколориметричним методом, у кристалах топазу з пегматитів Волині дорівнює 4,3 [12].

У ділянках включення з опалоподібною речовиною, які візуально можна було б вважати місцями розміщення газової або рідкої фази, за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень не виявлено наявності летких компонентів, зокрема Н₂О, або їх концентрація знаходиться на межі чутливості методу (рис. 5). Враховуючи значну товщину включення, що дорівнює 0,05 мм, це свідчить про відсутність води в цих ділянках за кімнатної температури. У включенні існує невисокий вакуум, який, імовірно, близький до 0,025 бар, тобто тиску водяної пари за температури 20 °C.

Механізм захоплення включень, що містять важку рідину, кристалами кварцу [9] і топазу має і спільну, і відмінну риси. Спільною є утворення включень із гетерогенної мінералоутворювальної системи "водний розчин (легка рідина) + важка рідина"; відмінною — гетерогенне захоплення первинних включень у кварці (моріони), а гомогенне — у топазі.

Захоплення включень у кварці, на наш погляд, відбувалося у водному розчині, що кипів. Дрібні кульки важкої рідини потрапляли на кристал і у процесі відштовхування гранню, що росла, формували первинні трубчасті включення. У момент консервації об'єм важкої фази у включеннях досягав ~8 %. Подібним механізмом утворення відзначаються первинні включення, що містять фазу СО₂. Вони трапляються у пізньому кварці типу Д, а іноді в берилі камерних пегматитів Волині [8, 19].

Консервація сингенетичних включень у топазі була гомогенною: одна фаза, що представлена численними рідинно-газовими ($L = 40\%$) включеннями, захопила газовий водний розчин, густина якого близька до критичної (тобто відповідає легкій рідині); інша фаза (важка рідина) збереглася у зміненому вигляді у включенні з речовиною, що подібна до опалу. Процес синерезису в останньому супроводжувався розділенням важкої рідини на тверду фазу си-

лікагелю і водного розчину. Дані візуальних спостережень свідчать, що ця тверда речовина за пониження температури поглинає водний розчин у вузькому інтервалі температури. Якщо ж припустити гетерогенне захоплення цього включення, то вміст легкої рідини у ньому мав би бути мізерним, оскільки сольова концентрація водного розчину рідинно-газових включень значно більша (5,5 мас. % NaCl) за майже чисту воду синерезитичної рідини включення з опалоподібною твердою фазою.

Таким чином, температура консервації включень у кварці відповідає або близька до температури гомогенізації водного розчину (легкої рідини) первинних трубчастих включень, а у топазі — дорівнює або близька до температури гомогенізації ранньовторинних рідинно-газових ($L \sim 40\%$) включень.

Коротко про ймовірні чинники, що сприяли коагуляції важкої рідини в твердий гідрогель у включеннях з опалоподібною твердою фазою. Першим чинником могла бути зміна хімічного складу важкої рідини включення, його рН. Ця зміна відбувалася в процесі набуття включенням рівноважної форми. На значну кількість перенесеної речовини топазу в процесі формування сучасної порожнини включення вказує світлова облямівка навколо нього. Другим чинником утворення твердого гелю з важкої рідини могло бути радіаційне опромінення. Безумовно, важливим чинником є час.

Наявність важкої рідини була, імовірно, одним зі сприятливих факторів росту з кислих водних розчинів у камері вільного росту пегматитового тіла № 305, приналежного до найбільш продуктивних об'єктів родовища, досконаліх кристалів кварцу та топазу.

У камерних пегматитах Волині часто трапляються опали [14]. Вони цементують уламковий матеріал пегматитів, утворюючи щільні брекчії. Отримані результати досліджень дають підстави припустити, що походження цих опалів пов'язане з процесом формування важкої рідини на високотемпературному етапі становлення пегматитових тіл. У такому разі їхній вік синхронний з віком утворення пегматитів у протерозої. Таким чином, думка про те, що опал не трапляється в утвореннях до мезозойської ери [23, с. 321], як і гіпотеза щодо привнесення опалу в пегматити Волині у більш пізній час [14, с. 209], можуть бути переглянуті з урахуванням викладених вище нових даних.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бутузов В.П., Братов Л.В. Исследование фазовых равновесий частей системы $H_2O - SiO_2 - Na_2CO_3$ при высоких давлениях и температурах // Кристаллография. — 1957. — Вып. 5. — С. 670—675.
2. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція ендегенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 280 с.
3. Возняк Д.К. Природа флюїдних включень незвичного наповнення в кристали топазу камерних пегматитів Волині // Мінералогія: сьогодні і майбуття : Матеріали VIII наук. читань ім. Євгена Лазаренка (Львів-Чинадієве, 11—14 верес. 2014 р.). — Львів, 2014. — С. 28—31.
4. Возняк Д.К., Калюжний В.А. Преобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Волины) // Докл. АН СССР. — 1973. — **212**, № 6. — С. 1192—1195.
5. Возняк Д.К., Калюжний В.А. Использование растресканных включений для восстановления *PT*-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Волины) [(ч. I)] // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1976. — № 30, вып. 2. — С. 31—40.
6. Возняк Д.К., Калюжний В.А. Использование растресканных включений для восстановления *PT*-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Волины) [(ч. II)] // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1977. — № 32, вып. 2. — С. 22—30.
7. Возняк Д.К., Павлишин В.І. Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит) // Мінерал. журн. — 2008. — **30**, № 1. — С. 5—20.
8. Возняк Д.К., Хоменко В.М., Франц Г., Віденбек М. Фізико-хімічні умови завершального етапу становлення пегматитів Волині за даними термобарометрії та інфрачервоної спектроскопії берилу // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 2. — С. 26—38.
9. Калюжний В.А. Новые наблюдения фазовых превращений в жидких включениях // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1956. — № 10. — С. 77—80.
10. Калюжний В.А. Усовершенствованная микротермокамера для анализа жидких включений // Тр. ВНИИП. — 1958. — **2**, вып. 2. — С. 43—47.
11. Калюжний В.А. Методи вивчення багатофазових включень у мінералах. — К. : Вид-во АН УРСР, 1960. — 168 с.
12. Калюжний В.А. Выступление в обсуждении информации национальных подкомиссий // Материалы комиссии минералогии и геохимии. № 1. — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1961. — С. 41—42.
13. Калюжний В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : Наук. думка, 1982. — 239 с.
14. Лазаренко Е.К., Павлишин В.І., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волины. — Львов : Вища шк., 1973. — 360 с.
15. Леммлейн Г.Г. О соотношении современного и первоначального объемов жидких включений в минералах // Докл. АН СССР. — 1950. — **72**, № 4. — С. 775—778.
16. Леммлейн Г.Г. Классификация жидких включений в минералах // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1959. — **88**, № 2. — С. 137—143.
17. Леммлейн Г.Г., Клия М.О. Преобразование формы жидких включений при изменении температуры // Кристаллография. — 1958. — **3**, № 2. — С. 206—208.
18. Леммлейн Г.Г., Клия М.О., Островский И.А. Об условиях образования минералов в пегматитах по данным изучения первичных включений в топазе // Докл. АН СССР. — 1962. — **142**, № 1. — С. 81—83.
19. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришового типу України / Відп. ред. В.А. Калюжний. — К. : Наук. думка, 1971. — 216 с.
20. Таттл О.Ф., Фридман И.И. Несмесимость жидкостей в системе $H_2O - Na_2O - SiO_2$ // Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. — М. : Изд-во иностр. лит., 1950. — С. 9—22.
21. Томас В.Г., Смирнов С.З., Козьменко О.А. Образование и свойства водно-силикатных жидкостей в системах $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и гранит- $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при 600 °C и 1,5 кбар // Геология и геофизика. — 2014. — **22**, № 3. — С. 327—344.
22. Хоменко В.М., Беліченко О.П., Соломатіна Л.О. Інфрачервоні спектри ОН-груп у природному та опромінену топазі // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 28—37.
23. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. — М. : Изд-во АН СРСР, 1955. — 671 с.
24. Beny J.M., Piriou B. Vibrational spectra of single-crystal topaz // Phys. and Chem. Minerals. — 1987. — **15**. — P. 148—154.
25. Fridman I.I. Liquid immiscibility in the system $H_2O - Na_2O - SiO_2$ // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — **72**, No 10. — P. 5470—5474.
26. Londos C.A., Vassilikou-Dova A., Georgiou G., Fytros L. Infrared studies of natural topaz // Phys. status solidi. A. — 1992. — **133**. — P. 473—479.
27. Pinheiro M.V.B., Fantini C., Krambrock K., Persiano A.I.C., Dantas M.S.S., Pimenta M.A. OH/F substitution in topaz studied by Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. — 2002. — **65**. — P. 104301.
28. Smirnov S.Z., Thomas V.G., Demin S.P., Drebyshchak V.A. Experimental study of boron solubility and speciation in the $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ system // Chem. Geol. — 2005. — **223**, No 1—3. — P. 16—34.
29. Wunder B., Andrut M., Wirth R. High-pressure synthesis and properties of OH-rich topaz // Eur. J. Miner. — 1999. — **11**. — P. 803—813.

Надійшла 22.12.2014

REFERENCES

1. Butuzov, V.P. and Bryatov, L.V. (1957), *Crystallographia*, Moscow, Vol. 5, pp. 670-675.
2. Voznyak, D.K. (2007), *Mikrovkluchennja ta rekonstrukcija endogennoho mineraloutvorennja*, Nauk. dumka, Kyiv, 280 p.
3. Voznyak, D.K. (2014), *Mineralogija: s'ogodennja i majbutnja*, Materiali VIII naukovih chitan' imeni Jevgena Lazarenka, Sept. 11-14, Lviv-Chynadijeve, Lviv, pp. 28-31.
4. Voznyak, D.K. and Kalyuzhnyj, V.A. (1973), *Dokl. AN SSSR*, Moscow, Vol. 212 No 6, pp. 1192-1195.
5. Voznyak, D.K. and Kalyuzhnyj, V.A. (1976), *Mineral. sb. Lviv. Univ.*, Lviv, No 30 Vyp. 2, pp. 31-40.
6. Voznyak, D.K. and Kalyuzhnyj, V.A. (1977), *Mineral. sb. Lviv. Univ.*, Lviv, No 32 Vyp. 2, pp. 22-30.
7. Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 30 No 1, pp. 5-20.
8. Voznyak, D.K., Khomenko, V.M., Franz, G. and Wiedenbeck, M. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 34 No 2, pp. 26-38.
9. Kalyuzhnyj, V.A. (1956), *Mineral. sb. Lviv. geol. ob-va*, Lviv, No 10, pp. 77-80.
10. Kalyuzhnyj, V.A. (1958), *Tr. VNIIP*, Moscow, Vol. 2 No 2, pp. 43-47.
11. Kalyuzhnyj, V.A. (1960), *Metody vuvchennja bagatofazovykh vkuchen' u mineralakh*, Vyd-vo. AN USSR, Kyiv, 168 p.
12. Kaluzhnyj, V.A. (1961), *Materialy komissii mineralogii i geokhemii*, Vol. 1, Izd-vo Lvov. un-ta, Lvov, pp. 41-42.
13. Kaluzhnyj, V.A. (1982), *Osnovy uchenja o minerloobrasujuschchikh fluidakh*, Nauk. dumka, Kyiv, 239 p.
14. Lazarenko, E.K., Pavlyshyn, V.I., Latsysh, V.T. and Sorokin, Ju.G. (2008), *Mineralogia i genesys kamernykh pegmatitov Volyni*, Vyscha shk., Lvov, 360 p.
15. Lemlein, G.G. (1950), *Dokl. AN SSSR*, Moscow, Vol. 72 No 4, pp. 775-778.
16. Lemlein, G.G. (1959), *Zapisky vsesojuznogo mineralogicheskogo obshchestva*, Moscow, Vol. 88 No 2, pp. 137-143.
17. Lemlein, G.G. and Klija, M.O. (1958), *Cristallographia*, Moscow, Vol. 3 No 2, pp. 206-208.
18. Lemlein, G.G., Klija, M.O. and Ostrovskij, I.A. (1962), *Dokl. AN SSSR*, Moscow, Vol. 142 No 1, pp. 81-83.
19. Kaluzhnyj V.A. (ed.) (1971), *Mineraloutvorjujuchi fluidy ta paragenesis mineraliv pegmatytiv zanoryshevogo typu Ukrainy*, Nauk. dumka, Kyiv, 216 p.
20. Tuttl, O.F., and Fridman, I.I. (1950), *Voprosy phisiko-khimii v mineralogii i petrographii*, Izd-vo inostr. lit., Moscow, pp. 9-22.
21. Thomas, V.G., Smirnov, S.Z. and Kosmenko, O.A. (2014), *Geologia i geophysica*, Moscow, Vol. 22 No 3, pp. 327-344.
22. Khomenko, V.M., Belichenko, O.P. and Solomatina, L.O. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 33 No 3, pp. 28-37.
23. Tchukhrov, F.V. (1955), *Kolloidy v zemnoj kore*, Izd-vo AN SSSR, Moscow, 671 p.
24. Beny, J.M. and Piriou, B. (1987), *Phys. and Chem. Minerals*, Vol. 15, pp. 148-154.
25. Fridman, I.I. (1950), *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 72 No 10, pp. 5470-5474.
26. Londo, C.A., Vassilikou-Dova, A., Georgiou, G. and Fytros, L. (1992), *Phys. status solidi A*, Vol. 133, pp. 473-479.
27. Pinheiro, M.V.B., Fantini, C., Krambrock, K., Persiano, A.I.C., Dantas, M.S.S. and Pimenta, M.A. (2002), *Phys. Rev. B*, Vol. 65, pp. 104301.
28. Smirnov, S.Z., Thomas, V.G., Demin, S.P. and Drebyshchak, V.A. (2005), *Chem. Geol.*, Vol. 223 No 1-3, pp. 16-34.
29. Wunder, B., Andrut, M. and Wirth, R. (1999), *Eur. J. Miner.*, Vol. 11, pp. 803-813.

Received 22.12.2014

Д.К. Возняк, В.М. Хоменко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: voznyak@igmof.gov.ua; vladimir.khom@yahoo.com

**ОБРАЗОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ С ОПАЛОВИДНЫМ ВЕЩЕСТВОМ
В КРИСТАЛЛЕ ТОПАЗА ИЗ ЗАНОРЫШЕВЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОЛЫНИ
(ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ)**

Изложены результаты комплексного исследования ранневторичных флюидных включений необычного генезиса, впервые обнаруженных в кристалле топаза из занорышевых (камерных) пегматитов Волыни. Они представлены жидко-газовыми включениями (водного раствора ~40 %) и включением, содержащим опаловидное вещество необычного строения. Первые включения гомогенизируются в диапазоне 407–410 °С в газовую фазу, плотность которой близка к критической. Температура эвтектики водного раствора равна –21,1 °С, а температура плавления льда (Тпл) –3,4 °С, что соответствует концентрации 5,5 мас. % NaCl. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии, жидкая фаза включений содержит воду с растворенным в ней CO₂, а газовая — чистый CO₂. Подобная опалу твердая фаза занимает ~70 % объема включения, остальной объем полости заполнен газом при невысоком вакууме. Твердая фаза состоит из сферолитов, диаметр которых составляет 5–6 мкм, имеет радиально-лучистое строение и многочисленные сосульки. Она оптически изотропна и индифферентна к ультрафиолетовым лучам, в отраженном свете имеет слабую молочно-белую окраску. В процессе нагревания во включении при 370 °С появляется жидкость, представленная почти чистой водой (Тпл льда равна –0,2 °С). Она гомогенизируется при 376 °С

в критическую фазу. При снижении температуры (~370 °C) вода сорбируется твердой фазой. Сорбция-десорбция воды твердым веществом включения происходит в интервале 370—376 °C. ИК-спектры твердой фазы почти идентичны спектрам природных опалов. Установлено, что опаловидное вещество включения генетически связано с высокотемпературным (~410 °C) процессом появления в пегматитах тяжелой жидкости — водного раствора с высоким содержанием SiO₂. Вероятнее всего, широко распространенные в камерных пегматитах Волыни опалы также сформировались подобным образом, поэтому их становление синхронно с периодом формирования пегматитов, который отвечает протерозойскому времени. Пегматитовое тело, из которого извлечен кристалл топаза с изученными включениями, принадлежит к высокопродуктивным объектам месторождения. Наличие тяжелой жидкости, находящейся в равновесии с кислым водным раствором, послужило одним из благоприятных факторов роста в камерах свободного роста совершенных кристаллов кварца и топаза.

Ключевые слова: топаз, флюидные включения, силикагель, температура гомогенизации, ИК-спектроскопия, камерные пегматиты Волыни.

D.K. Voznyak, V.M. Khomenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: voznyak@igmof.gov.ua; vladimir.khom@yahoo.com

FORMATION OF INCLUSION WITH SILICAGEL IN TOPAZ CRYSTAL FROM VOLYN CHAMBER PEGMATITES TO THERMOBAROMETRY, IR SPECTROSCOPY

This paper describes the results of a comprehensive study of early secondary fluid inclusions of unusual origin, first identified in the topaz crystal from Volyn chamber pegmatites. They are presented by the syngenetic liquid-gas (aqueous solution ~40 %) inclusions, and inclusions that contain silicagel. The first inclusions are homogenized at 407—410 °C in the gas phase, its density is close to critical. Eutectic temperature of the aqueous solution is –21.1 °C, the melting temperature (*T_m*) –3.4 °C, corresponding to a concentration of 5.5 wt. % NaCl. According to the infrared (IR) spectroscopy, liquid phase of the inclusion contains water with dissolved CO₂, whereas gas phase is represented by pure CO₂. The inclusion with silicagel consists of a solid phase (~70 %) and a cavity filled with gas at a low pressure. A solid phase is characterized by radial structure and was identified as an opal (silicagel). It is composed by spherulites with size of 5—6 mc in diameter. In reflected light solid phase has a weak milky-white color, it is optically isotropic and indifferent to ultraviolet rays. During heating at 370 °C the liquid appears, it is represented by almost clean water. This liquid homogenizes in a critical phase at 376 °C (*T_m* of ice is –0.2 °C). At lower temperatures (~370 °C) water is adsorbed by silicagel solid phase. IR spectra of the solid phase are identical to spectra of natural opals. The results obtained lead to the following conclusions: 1. The silicagel in the inclusion is associated with a high temperature (~410 °C) process of emergence in pegmatites of an aqueous solution with a high SiO₂ content. Most likely, widely distributed in Volyn pegmatites opals also were formed similarly, so their formation was synchronous to period of pegmatite formation in the Proterozoic time. 2. The presence of heavy fluid that was in equilibrium with the acidic aqueous solution was one of the favorable growth factors of perfect crystals of quartz and topaz as pegmatitic body that contained topaz crystal with inclusions studied belongs to the highly productive objects of deposit.

Keywords: topaz, fluid inclusions, silicagel, homogenization temperature, IR spectroscopy, Volyn chamber pegmatites.