

Вл. А. КАЛЮЖНЫЙ, И. М. СВОРЕНЬ, Э. Л. ПЛАТОНОВА

СОСТАВ ГАЗА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ВОПРОСЫ  
ОБНАРУЖЕНИЯ ВОДОРОДА В НИХ (ПО ДАННЫМ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА)

(Представлено академиком В. С. Соболевым 21 I 1974)

Использование масс-спектрометра МХ-1303<sup>(1)</sup> дало возможность значительно приблизить решение задачи точного определения газового состава включений. Спектрометр снабжен дополнительными приборами и устройствами, позволяющими производить валовый анализ газа включений из микропроб минерала весом 0,5–3,0 г, анализировать отдельные включения размером 1,0×1,0×0,1 мм и больше, определять состав твердых веществ включений, испаряющихся при температурах 300–400°. Чувствительность повышена на два порядка благодаря применению счетчика ионов СИ-01. В систему напуска вмонтирован датчик для измерения и контроля давления газа.

Для измельчения проб (а также для вскрывания отдельных включений) в условиях высокого вакуума (10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> мм рт. ст.) изготовлена электромагнитная вакуумная ступка, присоединяемая непосредственно к напускной системе спектрометра. Она снабжена устройством для автоматического регулирования режима работы (продолжительность дробления, частота, сила ударов и др.). Ступка-приставка изготовлена из нержавеющей стали и не содержит сильфонных соединений.

Отдельные включения вскрываются при помощи вкладыша, устанавливаемого вместе с пластинкой минерала в корпусе ступки. Освобождение содержимого вакуолей происходит в результате пробивания тонкой стенки минерала над включением остро заточенной победитовой иглой, единичные контролируемые удары по которой производятся бойком (пестиком) ступки.

Практически полное поглощение паров воды Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> происходит в капсуле, устанавливаемой в верхней части корпуса ступки непосредственно над пространством дробления. Поглощением воды исключается новообразование Н<sub>2</sub> в источнике ионов, значительно улучшается вакуум системы, уменьшается вероятность адсорбции газа стенками прибора, улучшается фон.

Таблица 1

№ обр. *	Р в системе напуска, мм рт. ст. ×10	Компоненты смеси	Среднее измерений, %	Погрешность (± n, %)	
				абс.	отн.
23с	7,0–9,0	СО <sub>2</sub>	84,6	1,2	1,4
		N <sub>2</sub>	8,4	2,0	24,1
		СН <sub>4</sub>	1,7	0,5	31,2
		H <sub>2</sub>	5,3	1,8	33,4
375 с	7,1–7,3	СО <sub>2</sub>	76,5	0,9	1,2
		N <sub>2</sub>	13,8	2,0	14,5
		СН <sub>4</sub>	0,8	0,1	16,2
		H <sub>2</sub>	8,9	2,2	25,0
$\frac{195-65}{314}$	7,1–8,0	СО <sub>2</sub>	57,3	2,1	3,6
		N <sub>2</sub>	27,4	3,3	12,0
		СН <sub>4</sub>	7,9	0,9	11,8
		H <sub>2</sub>	7,4	2,7	36,5
Стандартная газовая смесь	7,3–9,5	СО <sub>2</sub>	25,6	1,5	5,8
		N <sub>2</sub>	59,6	2,4	4,1
		СН <sub>4</sub>	3,8	0,4	10,3
		H <sub>2</sub>	11,0	2,1	19,5

\* № 23с — ледяной, слегка дымчатого оттенка содовый кварц из стержневой части мориона; включения негативной формы, одногишые, наполнение L-40%; вторичные включения залеченных трещин практически отсутствуют. № 375 с — содовый молочно-белый кварц центральной части очень крупного кристалла мориона из пегматита № 375; включения неправильной формы, разнонаправленные (результат залечивания из вскипающего раствора); вторичные включения залеченных трещин практически отсутствуют. № 195–65, 314 — блокный грязно-серого (дымчатого) цвета кварц, взятый на контакте с полевошпатовой зоной пегматита № 314.

№ обр.	№ вкл.	Характеристика включений	Р напу- ра, мм рт.ст. × 10 <sup>2</sup>	Состав газа включений. %							
				CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ar	He	
Волянь, пегматит № 303, кварц дымчатый											
303	1	Жидко-газовое, ранневулканическое, тип 4 (?), L = 35–40%	3,1	66,2	29,6	4,2	—	—	—	—	
Волянь, пегматит № 298, топаз											
208	2	Существенно газовые ранневулканические, на- ходятся в плоскостях спайности, форма неправильная, размер от 1,0×3,0 до 2,0× ×5,0 мм, L = 5–10%; при 5–7° жидкая углекислота отсутствует	3,9	93,3	6,5	2,2	—	—	—	—	
			3,3	90,8	6,3	2,9	—	—	—	—	
			3,7	90,9	7,3	1,8	—	—	—	—	
			3,8	92,8	3,4	3,8	—	—	—	—	
Волянь, пегматит № 375, кварц дымчатый											
47	6	Газовые, поздневулканические, залеченная трещина пересекает целый кристалл, раз- мер 1,0×2,5 мм, L < 1%	3,6	87,4	,6	4,0	—	—	—	—	
			5,5	88,5	,7	2,8	—	—	—	—	
Волянь, пегматит № 3976, кварц регенерации											
329	8	Газовые, вторичные, стенки вакуолей по- крыты пленкой с сетчатыми полигональ- ными трещинами (?)	4,9	81,6	17,2	1,2	—	—	—	—	
			3,9	84,6	13,9	1,5	—	—	—	—	
			10	20,0	73,9	8,6	17,4	0,05	0,05	—	—
			11	4,9	53,3	20,3	26,4	—	—	—	—
Волянь, пегматит № 285, кварц ледянопрозрачный											
602	12	Газовые, вторичные, объемные, L < 1%, размеры от 1,0×3,2 до 3,1×3,5 мм; пере- наполнены, вскрывались разновозраст- ными трещинами	16,0	94,71	0,7	4,4	<0,04	<0,04	0,04	0,67	
			14,5	89,7	6,24	3,9	<0,03	<0,03	6,03	0,67	
			5,0	27,97	71,2	—	—	—	0,34	0,49	
Закарпатье, кварц (мармарошский «диамант»)											
1	15	Существенно газовые, первичные, негатив- ные кристаллы, L = 1–2%, размер 1,5× ×2,0 мм	—	2,1	24,8	73,1	—	—	—	—	
			—	1,6	3,7	94,7	—	—	—	—	
24	17	Газовое, первичное, на стенках капли нефти (?)	3,5	—	—	99,9	0,10	—	—	—	
25	18	Аналогичное, 17-му, также вскрылось со- седнее (рис. 1)	3,7	—	—	99,9	0,05	0,05	—	—	
23	19	Включение парафиновидного вещества, первичное (рис. 2)	3,0	—	—	100,0	—	—	—	—	

Контроль работы прибора, а также расчет поправок к результатам количественного определения компонентов газовых смесей производились по данным параллельных анализов стандарта, состоящего из N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> \*.

Для проверки точности метода и воспроизводимости результатов проведена серия анализов (табл. 1). Каждая из трех разных проб кварца из Воляни анализировалась три раза. Условия дробления выдерживались постоянными (вес проб 2 г; размер зерен 3–5 мм, продолжительность дробления 4 мин., частота ударов 60 мин<sup>-1</sup>). Даны также средние значения результатов 11 анализов постоянной газовой смеси, состав которой в процессе изготовления и после проверки обычными объемным и хроматографическим методами определен следующим (%): CO<sub>2</sub> 24,5, N<sub>2</sub> 60,0, CH<sub>4</sub> 5,3, H<sub>2</sub> 10,2.

Результаты исследования отдельных включений в кварцах и топазах Воляни и в кристаллах горного хрусталя («мармарошского диаманта») из Закарпатья показаны в табл. 2. Отмечается относительно хорошая сходимость результатов по однотипным включениям. Например, состав газа во включениях в топазе (№№ 2–5) колеблется (%): CO<sub>2</sub> 90,8–93,3; N<sub>2</sub> 3,4–7,3; CH<sub>4</sub> 0,2–3,8. То же наблюдается и в образцах кварца из пегматита № 375 (вкл. №№ 6, 7), а также газа включений с «сетчатым» ве-

\* Стандартная смесь газа приготовлена Е. С. Новиковым на специально собранной им для этой цели установке.



Рис. 1. Деталь сложного включения нефти (?) в кварце (мармарошском диаманте) из Закарпатья.  $L$  — водный раствор,  $L_1$  — нефть (?),  $G$  — газ, 510 $\times$



Рис. 2. Включение парафиновидного вещества ( $B$ ) в кварце (мармарошском диаманте) из Закарпатья.  $G$  — газовый пузырек. 27 $\times$ . Ник. +

ществом (№№ 8, 9), извлеченного при 20°. В последних отмечается повышенное количество азота.

Отмечается некоторое увеличение  $\text{CO}_2$  и уменьшение  $\text{N}_2$  к концу процесса кристаллизации. Так, наиболее ранние включения, «растресканные» (№ 1), содержат 66,2%  $\text{CO}_2$  и 29,6%  $\text{N}_2$ , а газовые включения в топазе и морионе имеют 82–93%  $\text{CO}_2$  и 3–9 иногда 17%  $\text{N}_2$ . Эти включения являются более поздними (3). Наличие редких газов  $\text{Ar}$  и  $\text{He}$  обнаружено в крупных вторичных включениях, находящихся в обломке ледянопрозрачной зоны кристалла кварца из Волыни (обр. № 602). Просмотр пластинок с подготовленными для анализа включениями показал, что два из них пересекаются трещинами с включениями газовой жидкости, наполнение которых  $L=85-90\%$ , а к третьему подходят вторичные включения негативной формы ( $L=40-45\%$ ). Обнаружено пересечение между собой названных трещин, из которого установлено, что газовой жидкости включения являются более поздними по сравнению с жидко-газовыми ( $L=40-45\%$ ), так как они перенаполняют эти последние. Следовательно, крупные газовые включения также являются перенаполненными разновременными растворами. Анализ показал почти одинаковый состав двух включений более позднего заполнения (№№ 12, 13). Включение № 14, состав газа которого отвечает более ранним включениям негативной формы, характеризуется относительно низким содержанием  $\text{CO}_2$  и повышенным количеством  $\text{N}_2$ , а также  $\text{Ar}$  и  $\text{He}$ .

Проблема водорода флюидных включений — одна из наиболее дискуссионных. Известны в этом вопросе экспериментальные работы (4–7). Вопрос о том, является ли обнаруживаемый при валовых анализах  $\text{H}_2$  компонентом включений или он генерируется в процессе дробления, до сих пор остается нерешенным. Разработанная нами аналитическая установка, позволяющая вскрывать отдельные включения без какой-либо деформации как металла прибора, так, по существу, и самого минерала, а также исключающая влияние паров  $\text{H}_2\text{O}$ , может внести значительную ясность в решение проблемы.

Из данных анализа отдельных включений (табл. 2) видно, что ни в одном из них  $\text{H}_2$  не обнаружен. Валовые анализы включений в тех же минералах показывают постоянное присутствие  $\text{H}_2$ , достигающее иногда 30%. Дробление в электромагнитной ступке, соединенной с масс-спектрометром, также приводит к обнаружению  $\text{H}_2$  (см. табл. 1). Даже образцы, в которых единичные включения не показали  $\text{H}_2$ , при валовом измельчении их обнаружили до 24% газа (табл. 3, образцы топаза из Волыни №№ 108 и 18т).

Мы сделали анализ экстрагированного газа из указанных в табл. 1 проб, но после дробления в ступке с фарфоровыми вкладышами (дно ступки и пестик). Количество  $H_2$  при этом (табл. 3) уменьшилось в несколько раз (в одном случае на один порядок). Такой результат, понятно, не дает окончательного подтверждения предположения о том, что  $H_2$  образуется за счет металла ступки, но, во всяком случае, можно считать его

Таблица 3

№ обр.	Месторождение, минерал	Состав газа, %				Р в системе электрометра, мм рт. ст.	Примечание
		CO <sub>2</sub>	N	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>		
108	Пегматит, № 208, топаз	71,0	6,5	3,5	19,0	$3,6 \cdot 10^{-2}$	Ступка из нержавеющей стали
18г 23с	То же пегматит, кварц	69,5 93,2	5,5 3,7	1,4 1,7	23,6 1,4	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $8,0 \cdot 10^{-2}$	
375 с	Пегматит, № 375, кварц	90,3	8,4	0,4	0,9	$5,9 \cdot 10^{-2}$	Пестик и основа ступки фарфоровые
195-65	Пегматит, № 314, кварц	54,9	36,5	6,3	2,3	$7,0 \cdot 10^{-2}$	

веским аргументом доказательства. В то же время, трудно предположить возможность генерации  $H_2$  в применявшейся нами установке вследствие взаимодействия материала ступки (железа), паров воды и углекислоты<sup>(7)</sup>. По-видимому, есть иные причины его выделения.

Таким образом, впервые получены результаты, позволяющие утверждать, что водород в исследованных минералах не связан с содержимым включений. Необходимо совершенствовать методику валового анализа газа и пересмотреть полученные ранее данные о содержании водорода во включениях.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых  
Академии наук УССР  
Львов

Поступило  
11 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Калюжный и др., Тез. докл. III совещ. по минералогич. термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов, М., 1968. <sup>2</sup> В. А. Калюжный, Д. К. Возняк та ін., Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів занорішевого типу України, Київ, 1971. <sup>3</sup> В. А. Калюжный, Д. К. Возняк, Минерал. сборн. Львовск. унів., № 21, в. 1 (1967). <sup>4</sup> С. И. Голосов, Ю. А. Долгов и др., Тез. докл. VII совещ. по эксп. и техн. минер. и петрогр., Изв. АН СССР, 1964. <sup>5</sup> М. М. Элинсон, В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2, «Наука», 1968. <sup>6</sup> З. И. Ковалишин, В кн. Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2, «Наука», 1968. <sup>7</sup> Г. Н. Вергушков и др., Тр. Свердловского горного инст., в. 58, Свердловск, 1969.